

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von:
Dipl.-Chem. Jochen Wagner
aus Mainz

Tag der mündlichen Prüfung:
15. Juni 2012

Halogenfreie Flammschutzmittelmischungen für Polystyrol-Schäume

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2009 bis April 2012 unter Anleitung von Prof. Manfred Döring am Institut für Katalysatorforschung und -technologie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt und durch die BASF SE finanziert.

Ich bedanke mich bei Prof. Manfred Döring, für die Gelegenheit dieses spannende und interdisziplinäre Thema zu bearbeiten, für die gute Betreuung und für die vielen gemeinsamen Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeiten.

Herrn Dr. Michael Ciesielski gilt mein ganz besonderer Dank, für die hervorragende fachliche Unterstützung, für viele anregende Diskussionen und für das „Ausleihen“ seiner Laborkräfte.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Diana Deutsch und Yessica Kölmel, für tatkräftige Unterstützung beim Durchführen von Synthesen und dem Anfertigen der unbeliebten „Platten“.

Ich bedanke mich außerdem bei Gilbert Zwick, für die Hilfe mit dem Extruder und das Aufnehmen der Massenspektren. Bei Marion Lenzner bedanke ich mich für die TGA- und DSC-Analysen, die Organisation von Ausflügen und Feiern und für beste Unterhaltung in der Kaffeepause.

Bei meinem Labor- und Bürokollegen Dr. Sebastian Wagner bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit, für fachliche Diskussionen sowie gutmütige Sticheleien. Hierfür bedanke ich mich ebenso bei meinem Bürokollegen Philipp Becker. Bei Dr. Muriel-Rakotomalala bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und für *Tripple-Chocolate Cheese-Cake*, bei Johannes Schröder, Dr. Alexander Schmidt, Christoph Klinkowski, Dr. Yana Bykov, Ruaa Ahmad, Monica Fuchs, Patrick Müller, Ludger Lautenschütz, Michael Adolph, Lin Zang und Christian Heinzmann für die sehr angenehme Atmosphäre in der Arbeitsgruppe.

Ich bedanke mich weiterhin bei unseren Laborantinnen: bei Rebecca Lauber (für die Aufnahme von IR-Spektren), bei Christiane Steigner (für GPC-Analytik), bei Ilona Schmelcher (für Elementaranalysen, TGA- und DSC-Analytik), bei Siegrid Silbernagel-Donath (für die Organisation der Wanderungen) und allen gemeinsam für das „Mitmachen“ bei vielen Aktivitäten und Späßen.

Auf Seiten der BASF SE gilt mein Dank Dr. Sabine Fuchs, Dr. Christoph Fleckenstein, Dr. Peter Deglmann, Dr. Martin Klatt, Dr. Andreas Kleinke, Dr. Geert Jansens, Dr. Ingo Bellin, Hartmut Denecke, Dr. Klaus Hahn, Dr. Maximilian Hofmann, Dr. Roland Krämer, Dr. Klemens Massonne, Dr. Matthias Müller, Dr. Rainer Ostermann und Dr. Patrick Spies für die gute Zusammenarbeit und für die wissenschaftliche und finanzielle Unterstützung.

Natürlich danke ich auch allen nicht namentlich genannten Kollegen und Freunden am IKFT und an der Universität Heidelberg für ihre Unterstützung.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Familie, die mir mein Studium ermöglicht und mich jederzeit unterstützt hat sowie bei meiner Freundin und ihren Eltern, die mir ebenfalls, besonders in der Endphase dieser Arbeit, zur Seite standen.

KURZFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von halogenfreien Flammschutzmittelmischungen (FR) für den Einsatz in Polystyrolschäumen, genauer gesagt in extrudiertem Polystyrolhartschaum (XPS) und expandierbarem Polystyrol (EPS). Die Arbeiten wurden in enger Kooperation mit der BASF SE durchgeführt. Der Hintergrund für diese Forschung war die Aufnahme des derzeit verwendeten Flammschutzmittels 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododekan (HBCD) in die Liste der *Substances of Very High Concern* (SVHC) durch die Europäische Union und ein damit verbundenes, zu erwartendes Einsatzverbot. Als Ersatz für diese Substanz wurden primär phosphorbasierte Verbindungen als Flammschutzmittel für Polystyrol untersucht. Um niedrige Beladungen zu erreichen, wurde weiterhin nach geeigneten Synergisten (S) gesucht, welche zusammen mit den Phosphorverbindungen zu effizienten Flammschutzmittelmischungen führen. Basierend auf dem schon bekannten Synergismus zwischen phosphororganischen Verbindungen und elementarem Schwefel, wurden in dieser Arbeit thermisch stabile organische Disulfide als Flammschutzmittelkomponente eingeführt und deren synergistische Wirkung mit diversen Phosphorverbindungen untersucht. Im weiteren Verlauf der Arbeit kamen zusätzlich auch Carbonate, Ester, Diazoverbindungen und Peroxide zum Einsatz.

Die Vorgehensweise wurde in drei Teile gegliedert: Zunächst wurden ausgewählte phosphororganische Flammschutzmittel und sulfidische Synergisten synthetisiert. In einem einfachen Screening in Block-Polystyrol wurden die Flammschutzmittel bzw. Mischungen dieser getestet. Bei erfolgreichen Ergebnissen der Brandtests (UL94-Vertikalbrandprüfung) wurden Polystyrolschaumkörper mit entsprechenden Verbindungen beladen. Zu diesem Zweck wurde ein Laborextruder in Betrieb genommen und durch gezielte Umbauten so modifiziert, dass Additive in EPS eingearbeitet werden konnten, ohne dass es zu einem Entweichen des Treibmittels Pentan kam. Aus dem so erhaltenen Material wurden mit einem speziellen Verfahren die Schäume hergestellt. Letztere wurden anschließend einer genormten Brandprüfung (B2-Test) unterzogen. Der finale Schritt bestand in der Syntheseoptimierung einiger als geeignet identifizierter Verbindungen.

Bei allen durchgeführten Versuchen stand besonders die mögliche Anwendbarkeit in einem industriellen Maßstab im Vordergrund. Naturgemäß war die Flammschutzeffizienz einer Verbindung bzw. Additivkombination das wichtigste Kriterium, daneben wurden aber folgende Anforderungen an sämtliche Substanzen gestellt:

- Preisgünstig zugänglich
- Nicht-toxisch
- Geruchsfrei, auch und besonders nach Einarbeitung in die Schaumkörper

- Geringe Auswirkungen auf die Materialeigenschaften der Schäume (DSC)
- **Speziell XPS:** Thermisch stabil bis mindestens 200 °C (TGA)
- **Speziell EPS (aus Suspensionspolymerisation):** Schwefelfrei

Additive welche eine oder mehrere dieser Bedingungen nicht erfüllten, wurden als ungeeignet bewertet. Teilweise wurden diese Verbindungen aber weiter untersucht um theoretische Erkenntnisse zu erlangen.

Es hat sich gezeigt, dass viele organische Disulfide hervorragende Synergisten für bestimmte Phosphorverbindungen darstellen. Peroxide erwiesen sich als gute Synergisten in festem Polystyrol, nicht jedoch in Schaumkörpern. Für die anderen getesteten Substanzklassen wurden keine positiven Ergebnisse erhalten. Auf diese Weise wurden letztlich fünf Verbindungen (Abbildung 1) identifiziert, welche potentiell als Flammenschutzmittel bzw. Synergisten in XPS eingesetzt werden können.

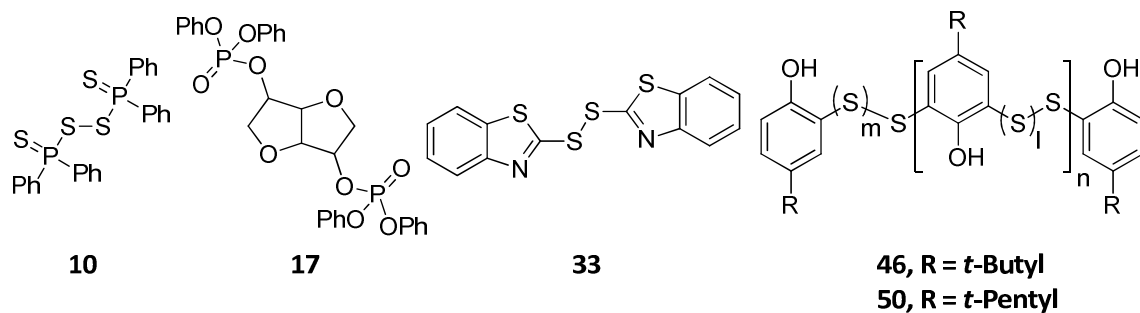


Abbildung 1: Die Verbindungen **10**, **17**, **33**, **46** und **50** können potentiell in verschiedenen Kombinationen zur Erzeugung flammgeschützter Polystyrolschäume eingesetzt werden; m, l~ 0-5, n~ 0-20.

Besonders die Verbindung **10** zeigte eine ausgezeichnete Flammschutzeffizienz, ohne dass ein zusätzlicher Synergist benötigt wurde. Die beiden benötigten Komponenten (Phosphorverbindung und Disulfid) liegen hier im selben Molekül vor. Allerdings wurde zur Herstellung von **10** eine Vorstufe (Diphenyldithiophosphinsäure, **8**) benötigt, deren literaturbekannte Synthese sich als ungeeignet für eine Übertragung in den großtechnischen Maßstab erwies. Es wurde daher eine neue Möglichkeit der Darstellung von **8** entwickelt, wobei günstigere Edukte verwendet wurden, die Aufarbeitung deutlich vereinfacht wurde und die Ausbeuten signifikant gesteigert werden konnten.

Die kommerziell erhältlichen Verbindungen **46** (Vultac® TB7) und **50** (Vultac® 3) stellen hervorragende Synergisten dar. Durch die polymere Struktur haben sie im Vergleich zu anderen Disulfiden zudem kaum Weichmachereffekte. Letztere Eigenschaft prädestiniert sie für den Einsatz in Schaumkörpern, deren Dichte und Formstabilität sehr empfindlich gegenüber Weichmachern sind. Als nachteilig wurde die Entwicklung eines unangenehmen Geruchs bei der Extrusion bei hohen Temperaturen erkannt. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verbindungen **46** und **50** tatsächlich Substanzgemische aus verschiedenen verbrückten *t*-Alkylphenolen, kurzkettigen

Bestandteilen, elementarem Schwefel und weiteren Nebenprodukten darstellen. Durch verbesserte Synthesen gelang es die Entstehung von Nebenprodukten einzuschränken, die thermische Stabilität zu steigern und so letztendlich geruchsfreie Produkte zu erhalten.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von mechanistischen Aspekten des Synergismus zwischen Phosphorverbindungen und Schwefel bzw. Disulfiden. Zu diesem Zweck wurden mittels TD-MS-Messungen die bei der Zersetzung der Additive und Polystyrolmatrix entstehenden Fragmente untersucht. Durch Korrelation dieser Ergebnisse mit den Flammstutztests und der TGA- und DSC-Analytik wurden die essentiellen Komponenten für effektiven, halogenfreien Flammstutz in Polystyrol identifiziert.

ABSTRACT

The goal of this work was the development of halogen free flame retardants (FR) for polystyrene foams or more specifically extruded polystyrene foam (XPS) and expandable polystyrene (EPS). The works were conducted in close collaboration with BASF SE. The necessity of this research was derived from the affiliation of the currently used flame retardant 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane (HBCD) to the list of *Substances of Very High Concern* (SVHC) by the European Parliament and the expected phase-out of this substance from Europe's markets, which was triggered by that. As a replacement for HBCD the focus lay primarily on the research of phosphorous-based substances, which could act as a flame retardants for polystyrene. To allow for low overall loadings, further research lay on the uncovering of suitable synergists (S), which, together with the phosphorous compounds, would form highly efficient flame retardant mixtures. Based on the previously known synergism between elemental sulfur and phosphorous compounds, in this work thermally organic disulfides were introduced for this purpose and their synergistic behavior was evaluated. In the course of the work carbonates, esters, azo-compounds and peroxides were also added.

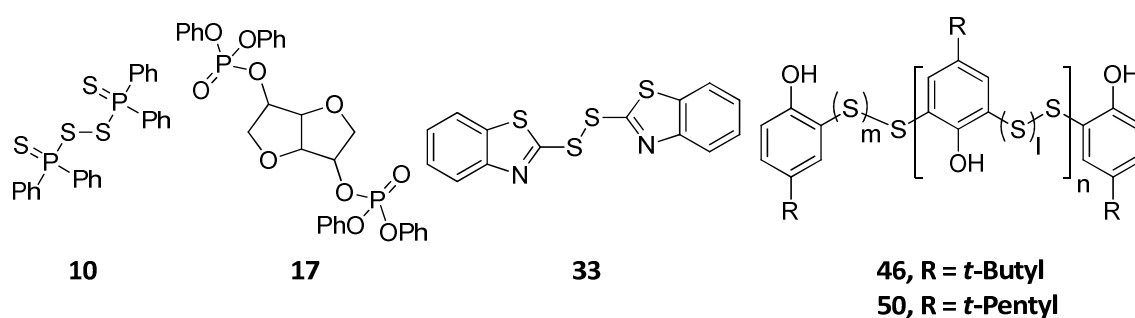
The approach was separated in three steps: First selected flame retardants and synergists were synthesized. In a facile screening in bulk polystyrene the flame retardants or mixtures thereof respectively, were tested. When positive results of the burning tests (UL94-vertical test) were obtained, the additives were compounded into polystyrene foams. For that purpose, a laboratory extruder was taken into operation. Specific modifications were made to allow the incorporation of additives into EPS, without the propellant gas leaving the material. In that way, a granulate was obtained, which was then further processed in another specifically designed procedure to yield the foam samples. These were then examined by standardized methods (B2-test). The final step was the optimization of the syntheses of several substances, which were deemed suitable for application.

When experiments were evaluated, the possible applicability of the additives in an industrial scale had priority. Naturally a high flame retardant efficiency of a compound or additive mixture was crucial. Besides that, the following requirements were specified:

- Economically accessible
- Non-toxic
- Odorless, especially after compounding of the polystyrene foams
- Minimum plasticizing effect (DSC)
- **Particularly XPS:** thermal stability of at least 200 °C (TGA)
- **Particularly EPS (by suspension polymerization):** free of sulfur

Compounds which failed one or more of these criteria were rated unsuitable as flame retardants for polystyrene foams. Yet, in some cases these substances were further examined to gain theoretical insights.

It was observed that many organic disulfides are excellent synergists for designated phosphorous compounds. Peroxides proved to be good synergists in bulk polystyrene, but showed no efficiency in the foamed samples. No positive results were obtained for the other tested substance-classes. In that way, five compounds (Scheme 1) were identified, which are potentially applicable as flame retardants or synergists in XPS.



Scheme 1: The compounds **10**, **17**, **33**, **46** and **50** represent potential flame retardants for polystyrene foams; m, l= 0-5, n= 0-20.

Especially compound **10** showed excellent flame retardant efficiency, without the need of an additional synergist. The necessary components (phosphorous compound and disulfide) are both present in the same molecule. Yet, to prepare **10** a precursor (diphenyldithiophosphinic acid, **8**) was required. The synthesis of **8**, which was known from literature, proved unsuitable for the transfer to an industrial scale. Therefore, a new method to prepare **8** was developed, where cheaper starting materials and a facilitated work-up were applied and the yields were significantly increased.

The commercially available compounds **46** (Vultac® TB7) and **50** (Vultac® 3) represent magnificent synergists. Additionally, they express a low impact on the glass-transition temperature (T_g) of polystyrene, due to their polymeric structure. This predestines them for the application in foams, as these are sensible towards plasticizers, especially regarding their density and dimensional stability. On the downside, an inconvenient smell was observed, when these compounds were extruded at high temperature. Investigations revealed that **46** and **50** are mixtures of different compounds, including differently bridged *t*-alkylphenols, compounds of shorter chain-length, elemental sulfur and further by-products. Improved structures were achieved, while at the same time the amounts of by-products were reduced and the thermal stabilities were significantly increased. That led to the formation of odorless products.

Another goal of this work was the research of mechanistical aspects of the synergism between phosphorous compounds and sulfur or disulfides respectively. For that

purpose, the fragments which evolved during the thermal decomposition of the additives and polystyrene were detected and analyzed via TD-MS-measurements. Correlation of these results with the flame retardancy tests and with the TGA- and DSC-analyses concluded in the identification of the essential criteria for effective, halogen free flame retardancy for polystyrene.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sind die folgenden wissenschaftlichen Beiträge entstanden.

PUBLIKATIONEN

- J. Wagner, M. Ciesielski, C. Fleckenstein, H. Denecke, F. Garlich, A. Ball, M. Doering, *Benign and High Yielding, Large Scale Synthesis Towards Diphenylphosphinodithioic Acid and Related Compounds*, in *J. Org. Chem.*, eingereicht.
- *Flame Retardant*, zum Patent angemeldet **2012**.
- *Flame Retardant*, zum Patent angemeldet **2012**.
- *Flame Retardant*, zum Patent angemeldet **2012**.
- *Flame Retardant*, zum Patent angemeldet **2010**.
- Klaus Hahn, Olaf Kriha, Ingo Bellin, Patrick Spies, Sabine Fuchs, Peter Deglmann, Klemens Massonne, Hartmut Denecke, Christoph Fleckenstein, Geert Janssens, Maximilian Hofmann, Manfred Döring, Michael Ciesielski, Jochen Wagner; *Halogen-Free, Phosphorous-Containing Flame-Retardant Polymer Foams*, U.S. Pat. Appl. Publ. (**2011**), US 20110196053 A1 20110811, PCT Int. Appl. (**2011**), WO 2011095540 A2 20110811.

TAGUNGSBEITRÄGE

- Manfred Doering, Michael Ciesielski, Jochen Wagner, Christian Heinzmann, *Synergistic Flame Retardant Mixtures in Epoxy Resins*, 243rd ACS National Meeting Fire and Polymers **2012**, San Diego.
- Jochen Wagner, Michael Ciesielski, Manfred Döring, *Phosphorous-Compounds in Combination with Sulfur as Suitable Halogen-Free Flame Retardant Solution for Styrenics*, 13th European Meeting on Fire Retardant Polymers **2011**, Alessandria.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG.....	I
KURZFASSUNG	III
ABSTRACT.....	VI
PUBLIKATIONEN	IX
Tagungsbeiträge.....	IX
INHALTSVERZEICHNIS	X
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	XIII
1. KAPITEL: Einleitung	1
1.1 Polystyrol.....	1
1.2 Polystyrolschaum	3
1.3 EPS (<i>Expandable Polystyrene</i>)	5
1.3.1 Suspensionspolymerisation	6
1.3.2 Ausschäumen von EPS	9
1.4 XPS (<i>Extruded Polystyrene</i>)	11
1.5 Flammschutz von Polymeren	13
1.5.1 Festphasenaktive Flammschutzmittel	16
1.5.2 Gasphasenaktive Flammschutzmittel.....	17
1.5.3 Synergistische Effekte im Flammschutz.....	18
1.5.4 Flammschutz von Polystyrolschäumen.....	20
1.6 Analytik.....	23
1.6.1 Thermogravimetrische Analyse	23
1.6.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	23
1.6.3 UL94-Vertikalbrandtest'	24
1.6.4 Thermodesorptions-Massenspektrometrie.....	25
2. KAPITEL: Aufgabenstellung und Vorgehensweise	26
3. KAPITEL: Flammschutzergebnisse und Diskussion	30
3.1 Einleitung.....	30
3.2 Vorgehensweise beim Screening in festem und geschäumtem Polystyrol	31
3.2.1 Herstellung der festen Polystyrolprüfkörper.....	31
3.2.2 Evaluierung der Flammschutzwirkung in festem Polystyrol.....	32

3.2.3	Herstellung von Polystyrolschaumkörpern	33
3.2.4	Durchführung der B2-Tests.....	37
3.3	Verbindungen im Screening.....	38
3.3.1	Phosphorbasierte Verbindungen.....	38
3.3.2	Synergisten.....	40
3.4	Flammschutzergebnisse.....	43
3.5	Thermodesorptions-Massenspektrometrie.....	71
3.5.1	TD-MS-Spektren.....	73
3.5.2	Interpretation der TD-MS-Ergebnisse.....	84
3.6	Zusammenfassung der Flammschutz- und TD-MS-Ergebnisse.....	86
4.	KAPITEL: Synthesen.....	88
4.1	Synthese phosphor- und schwefelbasierter potentieller Flammschutzmittel ...	88
4.2	Reaktionen von Phosphinchloriden und Phosphonchloriden mit Schwefel und Triethylamin.....	97
4.3	Synthesen von polymeren Disulfid-Synergisten	102
4.3.1	Analyse der kommerziellen Verbindungen Vultac [®] TB7 und Vultac [®] 3	102
4.3.2	Neue Wege der Darstellung von Poly-(4-(t-butyl)-2,6-dithioylphenol) und Poly-(2,6-dithioyl-4-(t-pentyl)phenol)	110
5.	KAPITEL: Zusammenfassung und Ausblick.....	124
6.	KAPITEL: Experimenteller Teil.....	129
6.1	Chemikalien und Reaktionen	129
6.2	Analysemethoden	129
6.3	Herstellung der Polystyrol-Prüfkörper	131
6.3.1	Herstellung fester Polystyrol-Prüfkörper.....	131
6.3.2	Herstellung von Polystyrol-Schaumkörpern	132
6.4	Synthesen	135
6.4.1	Diphenylphosphinoxid	135
6.4.2	Diphenyldithiophosphinsäure.....	135
6.4.3	Chlordiphenylphosphinsulfid und Triethylammoniumdiphenylphosphinodithioat	137
6.4.4	Bis(diphenylphosphinothioyl)disulfid	138
6.4.5	Bis(diphenylphosphinothioyl)tetrasulfid	139

6.4.6	Triethylammonium-6 <i>H</i> -dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]oxaphosphinine-6-thiolat-6-sulfid 140	
6.4.7	2-(Benzo[<i>d</i>]thiazol-2-yl-di-sulfanyl)benzo[<i>d</i>]thiazol-3-ium- diphenylphosphinodithioat und 2,2'-Disulfandiylbis(benzo[<i>d</i>]thiazol-3-ium)-bis- (diphenylphosphinodithioat)	141
6.4.8	Di- <i>p</i> -tolyl-dithiophosphinsäure	142
6.4.9	Bis(benzothiazolyl)tetrasulfid	143
6.4.10	Poly-(1,3,4-thiadiazol-2,5-dithiol)	144
6.4.11	2,2'-Thiobis-(4-(<i>t</i> -butyl)phenol)	145
6.4.12	2,2'-Di-(4-(<i>t</i> -butyl)phenol)disulfid.....	146
6.4.13	Poly-(4-(<i>t</i> -alkyl)-2,6-dimercaptophenole).....	148
6.4.14	4-(<i>t</i> -Butyl)-2-mercaptophenol und 4-(<i>t</i> -Butyl)-2,6-dimercaptophenol	149
6.4.15	2-Mercapto-4-(<i>t</i> -pentyl)phenol und 2,6-Dimercapto-4-(<i>t</i> -pentyl)phenol.	151
6.4.16	Poly-(4-(<i>t</i> -butyl)-2,6-dithioylphenol)	152
6.4.17	Poly-(2,6-dithioyl-4-(<i>t</i> -pentyl)phenol)	153
	LITERATURVERZEICHNIS	155

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Å	Ångström (10-10m)
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymer
Äq.	Äquivalent
Ar-	Arylrest
ATH	Aluminiumtrihydroxid
ATS	Ammoniumthiosulfat
BBDS	Bis(benzothiazolyl)disulfid
BDPS	Bis(diphenylphosphinothioyl)disulfid
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Database Centre</i>
CHCl ₃	Chloroform
δ	Chemische Verschiebung
d	Tage
DCDS	Dicaprolactamdisulfid
DCM	Dichlormethan
DDPO	5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid
Deca	Decabrombisphenol A
DIN	Deutsche Industrie Norm
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOPO	6H-Dibenz[<i>c,e</i>][1,2]oxaphosphinin-6-oxid
DPPA	Diphenyldithiophosphinsäure
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EA	Elementaranalyse
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i>
EI	Elektronenstoß Ionisation
EPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
EPS	Expandierbares Polystyrol
ESI	Electrospray Ionisation
Et-	Ethylrest
<i>et al.</i>	und andere
EtOH	Ethanol
FR	Flammschutzmittel (Flame Retardant)
FSM	Flammschutzmittel
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde(n)
HBCD	1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododekan
HIPS	<i>High Impact Polystyrene</i>
HR-MS	<i>High-resolution mass spectrometry</i>
Hz	Hertz
<i>in vacuo</i>	Vakuum
IR	Infrarot
ISTP	Hexahydrofuro[3,2- <i>b</i>]furan-3,6-diyl-tetraphenylbis(phosphat)
J	Kopplungskonstante
m/z	Masse/Ladung

MDH	Magnesiumdihydroxid
Me-	Methylrest
min	Minute(n)
MS	Massenspektrum, Massenspektrometrie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
NEt ₃	Triethylamin
n.c.	Nicht klassifiziert (UL94-Test)
NMR	Kernresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
PBT	persistent, bioakkumulativ, toxisch
Ph-	Phenylrest
ppm	<i>parts per million</i>
PPO	Polyphenylenoxid
ρ	Dichte
®	<i>Registered Trade Mark</i>
R-	Alkylrest, Arylrest
REACH	<i>Registration, Authorisation, Evaluation and Restriction of Chemicals</i>
RoHS	<i>Restriction of Hazardous Substances</i>
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n)
S	Synergist
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
SVHC	<i>Substances of Very High Concern</i>
Td (1%)	Temperatur, bei der 1% Gewichtsverlust in der TGA gemessen wurde
Tg	Glasübergangstemperatur
™	<i>Unregistered Trade Mark</i>
TM	mittlere Brennzeit von vier Prüfkörpern im UL94-Vertikalbrandtest
TD-MS	Thermodesorptions-Massenspektrometrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMU	Tetramethylharnstoff (<i>tetramethyl urea</i>)
UHV	Ultrahochvakuum
WEEE	<i>Waste Electrical and Electronic Equipment</i>
XPS	Extrudiertes Polystyrol
X-Ray	Röntgenstrukturanalyse

1. KAPITEL: Einleitung

Kunststoffe nehmen heutzutage eine wichtige Stellung in der modernen Gesellschaft ein. Die unterschiedlichen Eigenschaften von Duroplasten, Thermoplasten und Elastomeren bilden die Basis für ein breites Anwendungsportfolio. Innerhalb dieser drei Klassen haben die verschiedenen Polymere jeweils spezifische Eigenschaften, die sich wiederum durch Kombination zu sogenannten Polymerblends oder durch das Einarbeiten von Additiven gezielt modifizieren lassen.¹ Somit entsteht eine Vielzahl maßgeschneiderter Produkte für Anwendungen im Fahrzeugbau, in der Elektronik und Elektrotechnik, in Sport und Freizeit, in Verpackungen, im Haushalt, im Maschinenbau, Bau und der Medizintechnik.²

Allgemein verfügen Kunststoffe über eine niedrige Dichte bei gleichzeitiger hoher Festigkeit und Zähigkeit. Dadurch bieten sie sich oft als Alternativen zu Metallen, Keramik oder Glas an. Besonders *Composites*, welche aus einer faserverstärkten Polymermatrix (z.B. glasfaser-, carbonfaser-, aramidfaser- oder naturfaserverstärkt) bestehen, zeichnen sich hier durch ihre überragenden Eigenschaften aus.³ Viele Kunststoffe sind außerdem beständig gegen Säuren, Basen und Salzlösungen, so dass sie sich gut für pflegeleichte Oberflächen, z.B. bei Küchengeräten oder in Automobilen eignen. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit und elektrischen Leitfähigkeit werden sie zudem für Dämmstoffe, Kabelisolierungen und Gehäuse von Elektrogeräten eingesetzt.⁴

Der jährliche Bedarf an Kunststoffen ist in den letzten Jahren ständig gestiegen. Beispielsweise hat sich die Gesamtproduktion in den Jahren 1976-2003 von ca. 50.000.000 Tonnen pro Jahr auf ca. 200.000.000 Tonnen pro Jahr vervierfacht. 2008 betrug die Jahresproduktion bereits 245.000.000 Tonnen. Auch für die nächsten Jahre wird ein stetig wachsender Bedarf prognostiziert.⁵

1.1 Polystyrol

Polystyrol ist ein glasklarer, amorpher oder teilkristalliner Thermoplast. Es zeichnet sich durch eine gute Verarbeitbarkeit, eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme, sehr gute

¹ G. R. Strobl, *The Physics of Polymers Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Springer-Verlag: Berlin, Germany, **1996**, Section 3.2.

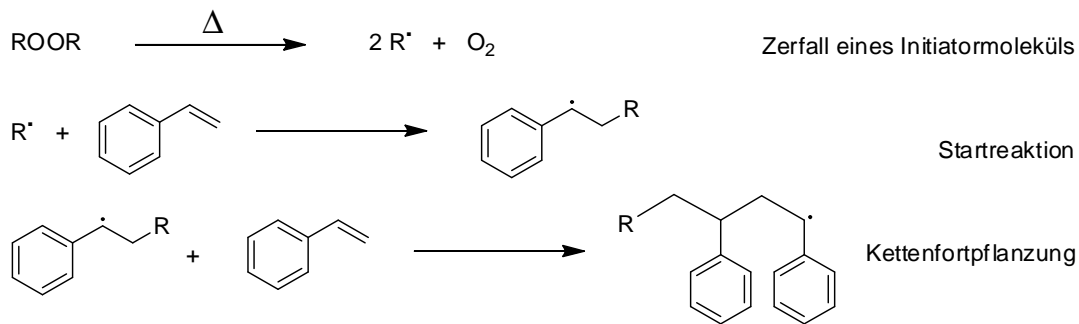
² Federation of reinforced plastics, *Market Review 2008/2009*, <http://www.eucia.org>.

³ R.J. Irish, *Engineering Thermoplastics: Properties and Application*, Marcel Dekker: NY, USA, **1985**, 19-27.

⁴ H.-G. Elias; *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen. Eine Einführung*; Huthig & Wepf Verlag: Heidelberg, Germany, **1996**.

⁵ PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2010*.

elektrische Eigenschaften und niedrige Produktions- und Verarbeitungskosten aus. Demgegenüber stehen Empfindlichkeit gegen Schläge und UV-Strahlung, leichte Entflammbarkeit sowie eine nur geringe Wärmebeständigkeit. Die Herstellung erfolgt durch Polymerisation von Styrol. Diese kann kationisch, anionisch, radikalisch (Schema 1) oder mittels *Ziegler-Natta-Katalysatoren* durchgeführt werden. Industriell wird der größte Teil des Polystyrols durch radikalische Polymerisation mit einem speziellen Verfahren, der sog. Suspensionspolymerisation, erzeugt (vgl. Kapitel 1.3.1).



Schema 1: Beispiel für eine radikalische Polymerisation von Styrol zu Polystyrol.

Bei Polystyrol handelt es sich um einen Massenkunststoff (sog. *commodity plastic*), d. h. ein Produkt, welches weltweit in sehr großen Mengen zu einem niedrigen Preis hergestellt wird. Fast 75 % der Weltproduktion sind auf *styrenics* wie beispielsweise HIPS (*high impact polystyrene*) oder ABS (Blend aus Acrylnitril-Styrol und Butadien-Styrol Copolymeren) und EPS (*expandable polystyrene*, vgl. Kapitel 1.3) verteilt.⁶ Kompaktes Polystyrol findet sich vor allem in der Elektrotechnik als Isolierung von Kabeln oder Material für Gehäuse sowie als Verpackungsmaterial in Form von Folien oder Bechern (Abbildung 2).⁷

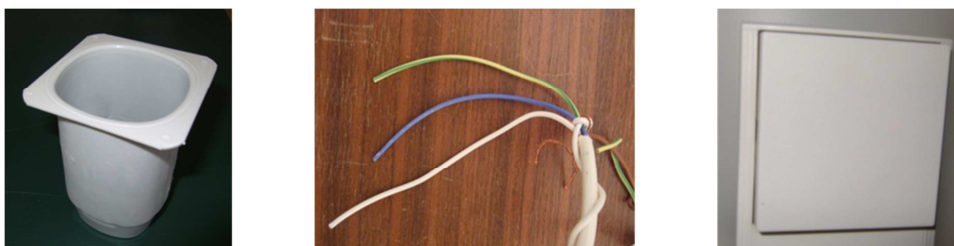


Abbildung 2: Beispiele für Anwendungen von Polystyrol; Quelle: eigene Bilder.

Die Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden sich je nach Anwendung und können durch die Beimischung von Additiven beeinflusst werden. Typische Beispiele hierfür sind Weichmacher, die die Sprödigkeit herabsetzen und für eine bessere Verform- und Verarbeitbarkeit sorgen oder Stabilisatoren. Letztere

⁶ CMAI, *World Polystyrene/EPS Analysis 2010*.

⁷ J. Maul, B.G. Frushour, J.R. Kontoff, H. Eichenauer, *Industrial Polymers Handbook*, Wiley-VHC: Weinheim, Germany, **2001**, 2, 789-864.

schützen das Polymer vor schädigenden äußeren Einflüssen, wie z.B. Oxidation und UV-Strahlung. Eine besonders wichtige Additivklasse sind die Flammschutzmittel. Diese senken die Entflammbarkeit des Polystyrols bzw. sorgen dafür, dass das Polymer im Brandfall von selbst verlöscht (vgl. Kapitel 1.5).⁸

1.2 Polystyrolschaum

Neben festem Polystyrol wird der zweitgrößte Teil des weltweit hergestellten Polystyrols heutzutage als Schaumkörper bzw. als schäumbares Granulat (EPS) produziert, welches dann zu Polystyrolschaumkörpern weiter verarbeitet wird. Dazu ist es zunächst erforderlich, das Polystyrol mit einem leicht flüchtigen Treibmittel zu imprägnieren. Üblicherweise finden hier kurzkettige Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich *n*-Pentan und Isopentan, aber auch Kohlendioxid Verwendung. Zur Herstellung werden zwei Verfahren eingesetzt: die Suspensionspolymerisation und die Extrusion (Kapitel 1.3.1 und 1.4). Je nach Methode unterscheiden sich die Art und Weise der Imprägnierung mit dem Treibmittel und die weitere Verarbeitung zu den fertigen Schäumen. Während die weltweiten Absatzzahlen von Festkörper-Polystyrol stagnieren, ist der Absatz von Polystyrolschäumen über das letzte Jahrzehnt deutlich gestiegen. Wurden im Jahr 2000 noch 14 % des gesamten Styrols zu Schaum verarbeitet, so waren es im Jahr 2009 bereits 20 %.⁶

Polystyrolschäume (Abbildung 3) vereinen zwei Aggregatzustände: das feste, aus Polystyrol bestehende Schaumgerüst und ein in den Schaumzellen dispergiertes Gas. Bei dem Gas handelt es sich unmittelbar nach der Herstellung der Schäume um Reste des Treibmittels, die dann nach entsprechender Lagerung über Diffusion durch Luft ersetzt werden. Beide Komponenten liefern einen entscheidenden Beitrag zu den Eigenschaften der Schaumkörper. Beispielsweise ist die niedrige Glasübergangstemperatur des Polystyrols ($T_g = 101 \text{ °C}$) für eine vergleichsweise geringe Formbeständigkeit bei thermischer Belastung verantwortlich. Dagegen hängt die Wärmeleitfähigkeit der Schäume hauptsächlich vom Zellgas ab. Einen großen Einfluss auf die letztendlich für die Anwendung entscheidenden Eigenschaften Dichte und mechanische Stabilität hat die Schaumstruktur, d. h. das Verhältnis von Feststoff- zu



Abbildung 3: Styropor® in 200-facher Vergrößerung. Quelle: Urheber Jan Homann, gemeinfrei.

⁸ *Plastics Additives*, <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/additives/default.aspx>, Online 2012.

Gasvolumen und die Fein- oder Grobzelligkeit des Schaumkörpers.⁹ Polystyrolschäume sind druck- und stoßfest und haben ein gutes Polstervermögen.¹⁰ Sie zeichnen sich durch eine hohe Energieaufnahme, eine geringe Wärmeleitfähigkeit, sowie eine geringe Wasseraufnahme aus.¹¹ Damit verbunden sind hervorragende Isoliereigenschaften. Zudem sind Polystyrolschäume nicht biologisch abbaubar.¹² Aufgrund des hohen Energieinhalts werden diese zur Entsorgung dem Energierecycling zugeführt. Bei nicht fachgemäßer Entsorgung kann es allerdings zu Anreicherungen von Müll in der Umwelt kommen. Andererseits bilden die Schäume keinen Nährboden für lebende Organismen, wie Schimmelpilze oder Bakterien, sind nicht wassergefährdend und lebensmittelrechtlich unbedenklich.^{13, 14, 15} Die Haupteinsatzgebiete für Polystyrolschäume sind Verpackungen für zerbrechliche oder stoßempfindliche Produkte (z. B. Elektrogeräte) und Isoliermaterialien, u.a. im Bausektor zur Schall- und Wärmedämmung. Besonders der Markt für Letztere weist aufgrund der immer höheren Energiekosten steigende Zahlen auf.

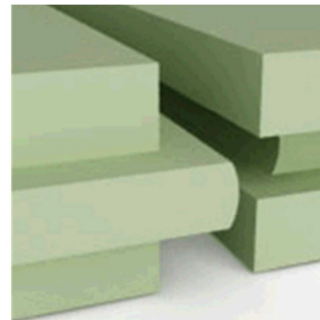
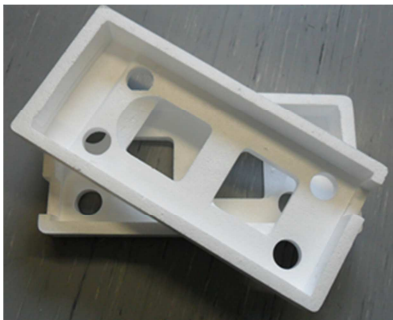


Abbildung 4: Links: Beispiel einer vor Stößen schützenden Verpackung aus EPS; Quelle: eigenes Bild. Rechts: Styrodur®-Platten (XPS, vgl. Kapitel 1.4) für den Einsatz als Wärmedämmung in Gebäuden; Quelle: BASF SE, freigegeben.

Industriell ist es möglich, Polystyrolschaumstoffe mit Dichten zwischen 3 und 900 kg/m³ gezielt herzustellen.¹⁶ Auf diese Weise können die für die verschiedenen Anwendungen erforderlichen Eigenschaften eingestellt werden. Beispielsweise enthalten Skihelme Polystyrolschaum mit einer Dichte von ca. 90 kg/m³. Zur Wärmedämmung verwendet man üblicherweise Schäume mit einer Dichte von 15 bis 30 kg/m³. Dies stellt einen Kompromiss zwischen einem möglichst niedrigen Gewicht auf der einen Seite und einer

⁹ L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, Pergamon: Oxford, **1988**.

¹⁰ N. Krollmann, *Bauphysik* **1995**, 17(1), 11-16.

¹¹ M. Weilbacher, *Das Wärmedämmvermögen von XPS. XPS-Information HSB-8920. Ludwigshafen* **1989**.

¹² G. Hofer, *Die Bautechnik* **1981**, 58(2), 37-46.

¹³ BfR – Bundesamt für Risikoforschung, Id 050 V. Polystyrol, 2010.

¹⁴ American Chemistry Council, Inc., *Q & A on the Safety of Polystyrene Foodservice Products*, <http://plasticfoodservicefacts.com/main/Safety/Californias-Proposition-65/Q-A-on-the-Safety-of-Polystyrene-Foodservice-Products.GMEditor.html>, Online **2011**.

¹⁵ J.T. Cohen, G. Carlson, G. Charnley, D. Coggon, E. Delzell, J.D. Graham, H. Greim, D. Krewski, *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews* **5** **2002**, 1.

¹⁶ K.-H. Waßmer, *Kunststoffhandbuch 4 – Polystyrol*, Hanser Verlag: Wien, **1996**, 617.

möglichst geringen Wärmeleitfähigkeit auf der anderen Seite dar. Letztere setzt sich bei porösen Materialien wie Schaumstoffen zum einen aus der Wärmeleitfähigkeit des Materials selbst, zum anderen aus einem Beitrag durch Wärmestrahlung zusammen.¹⁷ Dieser ist bei kompakten Materialien eher zu vernachlässigen. Während die Wärmeleitfähigkeit von Polystyrolschäumen generell niedrig ist, kann Wärmestrahlung bei niedrigen Dichten die Schaumkörper leicht durchdringen. Die Isolierfähigkeit steigt daher exponentiell mit zunehmender Dichte, ab einem Wert von ca. 30 kg/m^3 verläuft die Kurve nur noch sehr flach.¹⁸ Um Kosten und Gewicht zu sparen werden dennoch Schäume niedrigerer Dichten verbaut. Diesen wird heutzutage Graphit beigemischt, womit sich die Wärmestrahlung unterbinden lässt und eine äußerst effektive Isolierung gewährleistet wird. Neben Graphit werden den Polystyrolschäumen auch weitere Additive beigemischt, um die Eigenschaften für spezielle Anwendungen zu optimieren. Beispielsweise sorgen Keimbildner wie Talkumpulver für eine feinere Struktur der Schaumzellen.¹⁹

Ohne Brandschutzausrüstung ist Polystyrolschaum aufgrund seiner großen spezifischen Oberfläche und seiner organischen Natur leicht entzündlich. Daher sind gerade bei Produkten, die im Bausektor Verwendung finden, effektive Flammschutzmittel unerlässlich.²⁰

Die chemischen Eigenschaften der Schaumstoffe unterscheiden sich kaum von denen des festen Polystyrols. Sie sind ebenso beständig gegen verdünnte Säuren und Laugen, aber sehr anfällig gegen viele organische Lösungsmittel.

1.3 EPS (*Expandable Polystyrene*)²¹

Etwa 80 % der weltweit hergestellten Polystyrolschäume werden durch Verschäumen von expandierbarem Polystyrol (EPS) gewonnen. Dabei handelt es sich um ein Granulat, welches während der Herstellung mit verschiedenen Additiven versehen – und gleichzeitig mit *n*-Pentan oder Isopentan als Treibmittel imprägniert wird. Je nach Produktionsmethode liegt es in Form von Perlen oder Linsen bzw. Y- oder X-förmigen Partikeln vor. Drei verschiedene Verfahren kommen hierbei zum Einsatz (Schema 2).

¹⁷ L.R. Glicksman, M. Torpey, *J. Thermal Insulation* **1989**, 12, 257.

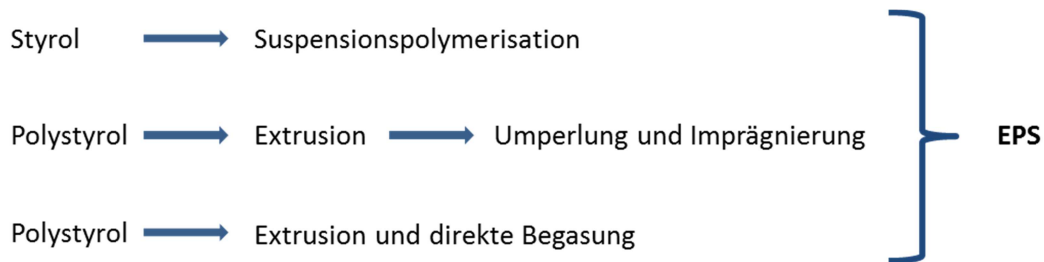
¹⁸ J. Achziger, *Polystyrol-Hartschaum als Dämmstoff im Hochbau*. GHS-Mitt. 4, 1987.

¹⁹ J.S. Colton, N.P. Suh, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 485-503.

²⁰ Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN-Taschenbuch Bradschutzmaßnahmen*, Beuth: Berlin, Köln, **1991**, 6. Auflage.

²¹ F.J. Dietzen, D. Scherzer, B. Wolf, *Kunststoffhandbuch 4 – Polystyrol*, Hanser Verlag: Wien, **1996**, 567-568.

Eine Möglichkeit ist die Extrusion des Polystyrols mit den jeweils gewünschten Additiven unter direkter Begasung mit dem Treibmittel. An der Extruderdüse wird der entstandene Strang in ein Wasserbad ausgetragen und von einer Pelletiermaschine abgeschlagen.



Schema 2: Unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von EPS.

Je nach Form der Düse und Abschlagverfahren lassen sich unterschiedliche Geometrien der Partikel erzeugen, jedoch keine Perlen. Letztere lassen sich durch Extrusion nur in einem zweistufigen Verfahren herstellen. In der ersten Stufe wird Polystyrol mit Additiven extrudiert, jedoch ohne Zugabe des Treibmittels. Dieses wird in einem zweiten Schritt, der sogenannten *Umperlung* zugeben. In beheizten und gerührten Druckkesseln wird das aus der Extrusion gewonnene Granulat in einer wässrigen Suspension mit Pentan imprägniert und zu Perlen einer definierten Teilchengröße umgeformt. Nachteilig hierbei sind die zusätzlichen Kosten, die durch den zweistufigen Prozess verursacht werden. Der größte Teil des EPS wird mittels Perl- bzw. Suspensionspolymerisation hergestellt (Kapitel 1.3.1).

1.3.1 Suspensionspolymerisation

Bei der Herstellung von EPS mittels Suspensionspolymerisation handelt es sich um ein einstufiges Verfahren, bei dem in einem geheizten und gerührten Druckkessel gleichzeitig die radikalische Polymerisation von Styrol zu Polystyrol, die Einarbeitung von Additiven und die Imprägnierung mit dem Treibmittel erfolgen.²² Dabei wird zunächst eine wässrige Phase vorgelegt, in die eine bestimmte Menge monomeres Styrol eingetragen wird. Mit Hilfe einer Rührapparatur wird Letzteres in der wässrigen Phase dispergiert, wobei sich aufgrund der Grenzflächenspannung kugelförmige Tropfen bilden. Die radikalische Polymerisation wird durch den Zerfall eines Initiators gestartet, welcher entweder zugegeben wird oder bereits im Styrol gelöst vorliegt.²³ Der Zerfall wird durch Heizen der Dispersion auf eine bestimmte Temperatur eingeleitet. Der Polymerisationskessel wird über mehrere Stunden hinweg mit einem Temperaturprogramm von 20 °C auf die Endtemperatur von 130 °C geheizt und zum

²² BASF AG, DE 3921147, 1989.

²³ Ullmanns *Encyclopedie der technischen Chemie*, Wiley-VHC: Weinheim, 1979, 4. Auflage, Bd. 17 u. 19.

Schluss noch einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit schreitet die Polymerisation fort. In den meisten Fällen wird außerdem ein zweiter sogenannter *Finishing Initiator* zugegeben, der erst bei höheren Temperaturen zerfällt. Dieser sorgt dafür, dass gegen Ende der Polymerisation erneut Polymerketten gebildet und somit niedrige Restwerte an Styrolmonomeren erhalten werden. Über die Initiatorkombination, das Temperaturprogramm und die Rührgeschwindigkeit lassen sich der Polymerumsatz und die Reaktionsgeschwindigkeit steuern. Man erhält letztendlich Polystyrolperlen einer bestimmten Größenverteilung. Diese lässt sich in gewissem Maß über die Rührgeschwindigkeit und damit die Größe der dispergierten Styroltropfen einstellen. Es ist aber nicht möglich, eine einzige genau definierte Größe der Polystyrolperlen zu erzeugen. Die einzelnen Fraktionen werden später durch Siebung getrennt und als Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften verkauft.²⁴

Zu Beginn der Reaktion liegt zunächst ein durch die Rührenergie aufrechterhaltenes Gleichgewicht zwischen Zerteilung und Koaleszenz der Tropfen vor (Schema 3).



Schema 3: Durch Zerteilung und Koaleszenz der dispergierten Styroltropfen während der Polymerisation entsteht eine Größenverteilung der Polymerperlen.

Mit steigendem Umsatz steigt allerdings auch die Viskosität der Teilchen, so dass immer weniger Zerteilungsvorgänge auftreten. Die Styroltropfen wachsen daher im Verlauf der Polymerisation durch Koaleszenz, bis ab einer bestimmten Größe die Suspension zusammenbricht. Um dies zu verhindern, werden Suspensionsstabilisatoren zugegeben. Hierfür werden entweder schwach hydrophile Polymere, sogenannte *Molekülkolloid-Stabilisatoren*, die sich von außen an die Tropfen anlagern und ein Koagulieren dieser verhindern oder sogenannte *Pickeringssysteme* verwendet.^{25,26} Letztere bestehen aus zwei Teilen, einem wasserunlöslichen anorganischen Salz, z. B. Tricalciumphosphat und einem amphiphilen organischen *Extender*, z. B. Dodecylbenzylsulfonat. Der hydrophile Teil der Extendermoleküle lagert sich um die anorganischen Partikel an, so dass die hydrophoben Ketten sternförmig von diesen abstehen. Diese wiederum verankern sich in den suspendierten Tropfen (Abbildung 5).

Durch eine solche Stabilisierung wird verhindert, dass die Tropfen durch Anlagerung von Monomeren weiter wachsen können. Über den Zeitpunkt der Stabilisatorzugabe kann

²⁴ BASF SE, *Technisches Merkblatt Styropor 25819*, 1994.

²⁵ H. Wenning, *Macromol. Chem.* **1956**, 20, 196.

²⁶ H. Bieringer, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, 123/124, 307.

somit die Größenverteilung der Perlen stark eingegrenzt werden. Üblicherweise werden als Hauptfraktion Perlen mit einem Durchmesser von ca. 1 mm hergestellt.

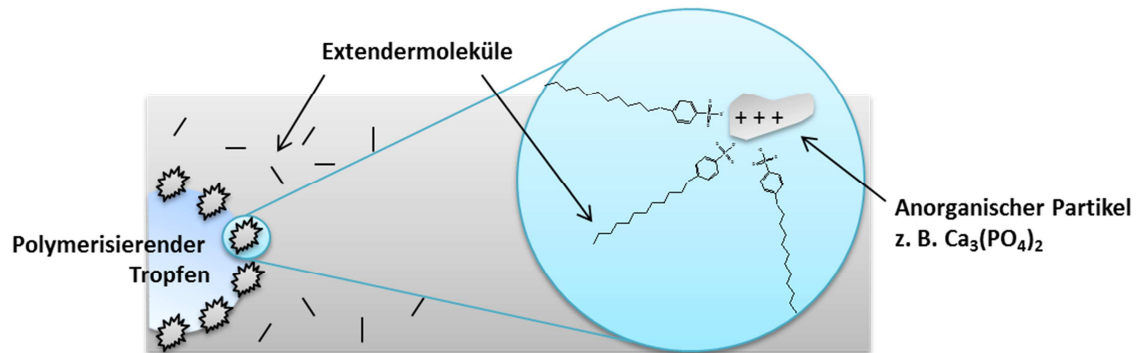


Abbildung 5: Stabilisierung suspendierter Styroltropfen durch ein Pickering-System.

Auch das Treibmittel wird während der Polymerisation zugegeben. Da es sich um eine lipophile Substanz handelt, sammelt es sich in den Styroltropfen an. Aufgrund der Weichmachereigenschaften von Pentan ist auch hier der Zeitpunkt der Dosierung wichtig, da die Viskosität der Tropfen herabgesetzt – und die Anfälligkeit gegen Zerteilung erhöht wird. Andererseits ist die Verteilung des Pentans in den fertigen Perlen umso homogener, je früher es zugegeben wird. Das führt letztendlich zu einer besseren Schäumbarkeit des Granulats.

Neben den unbedingt erforderlichen Additiven wie Initiator, Stabilisator und Treibmittel werden in den meisten Fällen noch weitere Substanzen, wie Flammschutzmittel und Keimbildner zugegeben. Diese können vor Beginn der Reaktion in Styrol gelöst oder während der Reaktion zudosiert werden. Da es sich um einen sehr empfindlichen Prozess handelt, müssen sämtliche Additive hohe Anforderungen erfüllen. Sie müssen den Bedingungen der Suspensionspolymerisation standhalten (140 °C, überhitztes Wasser), dürfen weder unkontrolliert in die radikalische Polymerisation als Radikalfänger oder Kettenüberträger eingreifen noch die Grenzflächenspannung zwischen wässriger und organischer Phase verändern.

Auch an die Reaktionskessel werden hohe Anforderungen gestellt. Zum einen müssen diese mit leistungsstarken Kühlvorrichtungen ausgerüstet sein, da während der exothermen radikalischen Polymerisation große Mengen Wärme abgeführt werden müssen. In diesem Zusammenhang muss auch das Temperaturprogramm sehr genau auf die verwendeten Initiatoren abgestimmt sein, so dass nicht während der Maxima der Reaktionswärme parallel geheizt wird und auf diese Weise eine nicht mehr kontrollierbare Wärmeentwicklung stattfindet. Außerdem werden durch die Zugabe des leicht flüchtigen Treibmittels in ein geschlossenes System bei Temperaturen von bis zu 140 °C hohe Drücke von bis zu 12 bar aufgebaut. Für den Fall einer unplanmäßig hohen

Druckentwicklung sollten die Kessel wenigstens einem Druck von 16 bar standhalten können.²⁷

Die fertigen Polystyrolperlen enthalten ca. 5-6 % Treibmittel. Im Anschluss an die Suspensionspolymerisation werden diese getrocknet, gesiebt und mit weiteren Additiven beschichtet. Besonders wichtig sind hier Antistatika. Diese erlauben einerseits die Förderung des Produkts, ohne dass es zur Agglomeration der Perlen kommt, außerdem verhindern sie eine Entzündung des Pentan-Luft-Gemischs durch elektrische Aufladung. Weitere Additiv-Beschichtungen sind Antiklebemittel, die ein Verkleben der Perlen beim Vorschäumen verhindern und Nukleierungsmittel, die für eine bessere Verschweißung der Perlen beim Ausschäumen zu Formteilen sorgen.^{28,29,30,31}

Der Vorteil von EPS-Perlen gegenüber bereits fertigen Schaumkörpern ist die hohe Schüttdichte, was besonders bei der Lagerung und dem Transport zum Tragen kommt. Die weitere Verarbeitung erfolgt dann direkt bei den Kunden. Das EPS lässt sich je nach Perlgröße einige Wochen bis Monate lagern, das Treibmittel diffundiert dabei sehr langsam heraus und wird durch Luft ersetzt. Da sich hierbei explosive Pentan-Luft-Gemische bilden können, müssen die Silos gut belüftet sein.³²

1.3.2 Ausschäumen von EPS³³

Um aus den EPS-Perlen Polystyrolschaumkörper herzustellen, sind mehrere Arbeitsschritte nötig. Zunächst wird das Granulat zu Schaumperlen *vorgeschaumt*. Dazu wird das EPS in loser Schüttung mit Wasserdampf zwischen 100 und 120 °C erhitzt. Die Verwendung von Wasserdampf als Heizquelle beruht auf dessen hoher Wärmespeicherkapazität und dessen Fähigkeit, schneller in das Polystyrol zu diffundieren als Luft. Entstehende Druckunterschiede werden dadurch besser ausgeglichen. Das Treibmittel wirkt als starker Weichmacher und senkt den Glasübergangspunkt von Polystyrol deutlich ab (die T_g von EPS welches 5 % Pentan enthält liegt bei ca. 40 °C), wodurch dieses bei den angelegten Temperaturen sehr weich wird. Innerhalb der Perlen steigt der Pentan-Dampfdruck auf über 1 bar und diese dehnen sich auf etwa ihren dreifachen Durchmesser aus. Anschließend wird wieder abgekühlt. Beim Aufheizen entweicht ein Teil des Pentans ganz aus den Perlen, der Rest liegt dann größtenteils als Zellgas vor. Dadurch entsteht ein Unterdruck. Wenn zu schnell

²⁷ R.B. Bishop, *Practical Polymerization for Polystyrene*, Cahnners Books: Boston, **1971**.

²⁸ Hüls, DE 3317169, **1983**.

²⁹ Arco, EP 0289321, **1987**.

³⁰ R. Gächter, H. Müller, *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*, Hanser: München, **1989**, 3. Ausgabe.

³¹ Hoechst, US 4286069, **1980**.

³² O. Rietzschel, *Plaste Kautsch.* **1969**, 6, 429.

³³ H. Schuch, *Kunststoffhandbuch 4 – Polystyrol*, Hanser Verlag: Wien, **1996**, 609-613.

geheizt wurde, führt dieser dazu, dass sich die Perlen beim Abkühlen wieder zusammen ziehen. Da aber das Pentan nun nicht mehr im Polystyrol gelöst ist, hat dieses einen deutlich höheren Glasübergangspunkt als vor dem Heizen. Wenn das Temperaturprogramm optimal auf die Eigenschaften der Polystyrolperlen abgestimmt wird, können diese vorgeschäumt werden, ohne dass es anschließend zu einer Deformation beim Abkühlen kommt (dieser Vorgang lässt sich nur äußerst schwierig im Labor realisieren). Über den Vorschäumgrad wird die Dichte der fertigen Schäume am Ende des gesamten Prozesses maßgeblich beeinflusst. Dieser ist hauptsächlich vom Treibmittel-Gehalt des eingesetzten EPS und den verwendeten Schäumtemperaturen und -zeiten abhängig.

Im darauffolgenden Arbeitsschritt werden die Schaumperlen ca. 12 Stunden zwischengelagert. Während dieser Zeit diffundiert Luft ein und sorgt für einen Druckausgleich mit der Umgebung. Dies ist nötig, da sich die Perlen beim dritten Schritt, dem *Nachschäumen* oder *Ausschäumen* ein zweites Mal ausdehnen. Ohne die eindiffundierte Luft müsste sonst zunächst der Unterdruck, der nach dem Vorschäumen herrscht, überwunden werden, wodurch das Endvolumen entsprechend geringer ausfiele. Auch die Zwischenlagerung muss in gut belüfteten Silos erfolgen, da ein Teil des Pentans aus dem vorgeschäumten Material ausdiffundiert.

Nach der Lagerung werden die Schaumperlen zu Formteilen ausgeschäumt. Ähnlich dem Vorschäumen wird hierbei Wasserdampf bei einer Temperatur zwischen 100 und 120 °C verwendet. Der Unterschied besteht darin, dass das Material nicht mehr lose geschüttet, sondern in geschlossene Behälter gefüllt wird. Diese sind mit Bohrungen



Abbildung 6: Untypischer Bruch durch einen Polystyrolschaum aus EPS. Die einzelnen verschweißten Partikel sind deutlich zu erkennen; Quelle: eigenes Bild.

versehen, um den Wasserdampf einzulassen, welcher dabei die vorher zwischen den Perlen vorhandene Luft verdrängt. Es folgt eine zweite Ausdehnung der Schaumkugeln auf ca. das Doppelte ihres Volumens. Diese können aber in der geschlossenen Form nicht ausweichen, daher werden sie gegeneinander gedrückt und füllen dabei die Hohlräume zwischen den Perlen.

Da die Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polystyrolmatrix liegt, ist diese weich genug um ein Verschweißen der Perlen zu erlauben (Abbildung 6; typischerweise reißen die Schaumpartikel beim Brechen eines Schaums auf, die Abbildung zeigt ein Beispiel einer schlecht verschweißten Probe, welche entlang der Schweißnähte gebrochen wurde). Der fertige Schaumkörper besteht dann aus vielen zusammenhängenden Zellschichten. Diffusion der Zellgase, Druckausgleich und

Abkühlen erfolgen deutlich langsamer als bei den einzelnen Schaumperlen. Nach der Heizphase herrscht daher immer noch ein erhöhter Druck in den Zellen. Um ein unkontrolliertes Expandieren des fertigen Formteils zu verhindern, muss das anschließende Abkühlen ebenfalls innerhalb der geschlossenen Form erfolgen. Bei der heutzutage häufigsten Methode wird mit Wasser gekühlt und gleichzeitig ein Vakuum angelegt. Durch das Vakuum werden zwei Effekte erzielt: Einerseits verdunstet das Wasser schneller, wodurch eine zusätzliche Kühlung entsteht und die Schaumkörper bereits teilweise getrocknet werden. Andererseits erleichtert der verringerte Außendruck das Entweichen der überschüssigen Zellgase.

Zuletzt erfolgt ein weiterer Lagerungsschritt. Während diesem erfolgt die Trocknung der Schaumkörper und das restliche Treibmittel im Zellgas diffundiert aus und wird durch Luft ersetzt. Eine weitere Konfektionierung ist nicht nötig, da die beim Nachschäumen verwendeten Behälter bereits die Form der gewünschten Endprodukte besitzen.

1.4 XPS (*Extruded Polystyrene*)^{34,35}

Mit dem Begriff XPS wird extrudierter Polystyrolschaum bezeichnet. Etwa 20 % der weltweiten Produktion werden mit diesem Verfahren hergestellt. Im Gegensatz zum EPS wird hier kein schäumbares Granulat erzeugt, sondern das Polystyrol wird direkt an der Extruderdüse zu Schaumbahnen aufgeschäumt. Wie bei der Herstellung von extrudiertem EPS werden das Treibmittel und sämtliche Additive direkt über den Extruder in das Polystyrol eingebracht. An der Düse erfolgt aber keine Abschreckung des Materials mit Wasser, sondern dieses expandiert. Um dabei gleichmäßige Schäume einer hohen Qualität zu erhalten, müssen einige Bedingungen erfüllt werden.

Zunächst muss eine homogene Verteilung der Additive im Polystyrol gewährleistet werden. Dazu sind üblicherweise hohe Temperaturen zwischen 170 und 240 °C erforderlich, bei denen das Polystyrol eine niedrige Viskosität hat. Damit sich aber bei diesen Temperaturen ein leicht flüchtiges Treibmittel löst, muss außerdem ein hoher Druck im Extruder aufgebaut werden. Dieser muss oberhalb des Sättigungsdrucks des Treibmittels in Polystyrol liegen, normalerweise zwischen 30 und 100 bar. Der Druck wird über die Fördergeschwindigkeit und die Konstruktion der Düse aufrechterhalten, die einen Engpass darstellt. Als nächstes muss die Schmelze im Extruder auf Temperaturen zwischen 100 und 140 °C abgekühlt werden. Bei höheren Temperaturen würde das Material sonst an der Düse unkontrolliert aufschäumen, was zu einem Reißen der Schaumzellen und damit letztendlich zu einem Kollabieren der Schäume führen

³⁴ J. Burt, *J. Cell. Plast.* **1978**, 158-162 u. 341-345.

³⁵ C.D. Han, C.Y. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, 28, 851-860.

würde. Die Extrusion bei so niedrigen Temperaturen ist allerdings überhaupt nur möglich, weil das Treibmittel und evtl. weitere Additive als Weichmacher wirken und die Viskosität des Polystyrols stark herabsetzen. An der Düse sinkt dann der Druck rapide ab und das Treibmittel entweicht aus der Polystyrolmatrix. Mit Hilfe von Keimbildnern werden jetzt feine gleichförmige Schaumzellen gebildet und durch das kontinuierliche Fördern des Extruders entstehen Schaumbahnen. Hinter der Düse wird die Geometrie der Schaumbahnen mit Hilfe eines sogenannten Kalibrators eingestellt. Dieser kann z.B. aus zwei horizontalen Platten bestehen, die durch seitliche Leisten miteinander verbunden sind. Üblicherweise werden rechteckige Schaumbahnen produziert, aus denen später XPS-Platten geschnitten werden. Über den Kalibrator wird auch das Volumen der Expansion und damit die Dichte des XPS eingestellt. Maximal ist eine Schaumdicke von etwa dem Fünzigfachen der Breite der Düse möglich. Im Anschluss daran steuert ein Doppelrollenabzug sowohl das Anstauen der Schaumbahn im Kalibrator, als auch das Abziehen der selbigen auf eine Kühlstrecke.

Besonders die Ausdehnung des Schaums und das Abkühlen sind empfindliche Prozesse. Durch die Vergrößerung der Oberfläche an der Luft und die Verdunstungskühle des Treibmittels wird das Polystyrol abgekühlt. Erst wenn die Temperatur unterhalb des Glasübergangspunkts sinkt, liegen stabile Schaumzellen vor. Der Glasübergangspunkt wird maßgeblich durch den Restgehalt an Treibmittel in der Polystyrolmatrix beeinflusst. Dieses sollte also möglichst komplett aus dem Schaum, bzw. aus dem Polystyrol entweichen. Es sollte außerdem einen geringen Siedepunkt haben, da es sonst beim Abkühlen in den Schaumzellen kondensieren – und für einen Unterdruck sorgen kann. Dadurch kann das noch weiche XPS kollabieren. Das heutzutage gängigste Treibmittel für XPS ist Kohlendioxid. Nach dem Abkühlen werden die Bahnen für ihre jeweiligen Anwendungen zu Platten zurechtgeschnitten.

XPS besitzt eine hervorragende Schaumstruktur. Von allen Polystyrolschäumen weist es die besten Werte auf, was Dämmwirkung, Wasseraufnahme und mechanische Stabilität anbelangt. Die Schaumzellen sind anisotrop und senkrecht zur Extrusionsrichtung in die Länge gezogen. Dadurch haben die Platten senkrecht zur Ebene eine erhöhte Stabilität. Durch die äußerst geringe Wasseraufnahme eignen sie sich außerdem sehr gut zur Perimeterdämmung. XPS wird daher fast ausschließlich im Bausektor verwendet. Nachteilig ist, dass es im Gegensatz zum EPS-Granulat aufgrund des sehr großen Volumens pro Gewichtseinheit nicht wirtschaftlich über große Strecken transportiert werden kann.

1.5 Flammschutz von Polymeren

Viele Kunststoffe sind sehr gut brennbar. Dies beruht auf der organischen Natur der einzelnen Polymerketten.³⁶ Daher werden die meisten Kunststoffe mit Flammschutz-Additiven ausgerüstet. Bei Kunststoffen, die im Bereich Elektrik und Elektronik, Transportwesen oder im Bausektor Anwendung finden, ist dies besonders wichtig. Dabei unterscheiden sich die verschiedenen Polymere und Polymerblends in ihrem Brandverhalten. Besonders die Maße, die chemische Struktur und die äußere Gestalt (z. B. Faser, Film, Folie, Block, Schaum) haben großen Einfluss auf das Brandverhalten. Außerdem eignen sich verschiedene Flammschutzmittel unterschiedlich gut für verschiedene Polymere. Dies ist zum einen über ihren Wirkmechanismus und zum anderen von den unterschiedlichen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften abhängig. Es wird daher eine Vielzahl an Flammschutzmitteln benötigt. Diese müssen in vielen Fällen auf ein bestimmtes Polymer, auf eine bestimmte Anwendung und auf die entsprechende Prozessführung bei der Fertigung hin optimiert werden.

Den weitaus größten Marktanteil haben anorganische Salze, insbesondere Aluminiumhydroxid, aber auch Böhmit und Ammoniumphosphat. Zusammen mit Boraten und Stannaten, die aber nur wenig genutzt werden, stickstoffbasierten Verbindungen und dem derzeit wachsenden Anteil an phosphorbasierten Verbindungen bilden sie die Gruppe der halogenfreien Flammschutzmittel. Im Jahr 2007 wurden insgesamt 29 % halogenhaltige Flammschutzmittel verwendet (dieser Wert beinhaltet 3 % Antimontrioxid, welches ausschließlich als Synergist für halogenhaltige Verbindungen eingesetzt wird) (Abbildung 7).

Mittlerweile wird durch Studien belegt, dass einige Flammschutzmittel für Mensch und Umwelt nicht gänzlich unbedenklich sind. In Europa wird die Verwendung solcher Verbindungen durch die Verordnungen WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*), RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*) und REACH (*Registration, Authorisation, Evaluation and Restriction of Chemicals*) durch das Europäische Parlament reguliert. WEEE behandelt die Entsorgung von Kunststoffen im Bereich Elektrik und Elektronik, nach RoHS wurde beispielsweise die Nutzung von polybromierten Biphenylen und Diphenylethern bereits verboten.^{37,38} Das Ziel der REACH-Verordnung ist es, langfristig nur noch unbedenkliche Verbindungen auf dem Markt zuzulassen.³⁹ Bevor die Nutzung gestattet wird, müssen Substanzen nach bestimmten Vorgaben ausführlich untersucht werden. Von den Flammschutzmitteln bieten sich hier phosphorbasierte, möglichst halogenfreie Verbindungen wie organische und anorganische Phosphate,

³⁶ E.D. Weil, S. Levchik, *J. Fire Sci.* **2004**, 22, 25.

³⁷ Directive 2002/96/EC: WEEE, *Offic. J. Eur. Union* **2003**, 37, 24-38.

³⁸ Directive 2002/95/EC: RoHS, *Offic. J. Eur. Union* **2003**, 37, 19-23.

³⁹ Directive 2006/1907/EC: REACH, *Offic. J. Eur. Union* **2006**, 396, 1-849.

Phosphonate und Phosphinate an.^{40,41,42} Viele dieser Verbindungen weisen eine hohe Flamm-schutzeffizienz auf. Sie sind oft außerdem aus toxikologischer Sicht wenig bedenklich für Mensch und Umwelt.^{43,44}

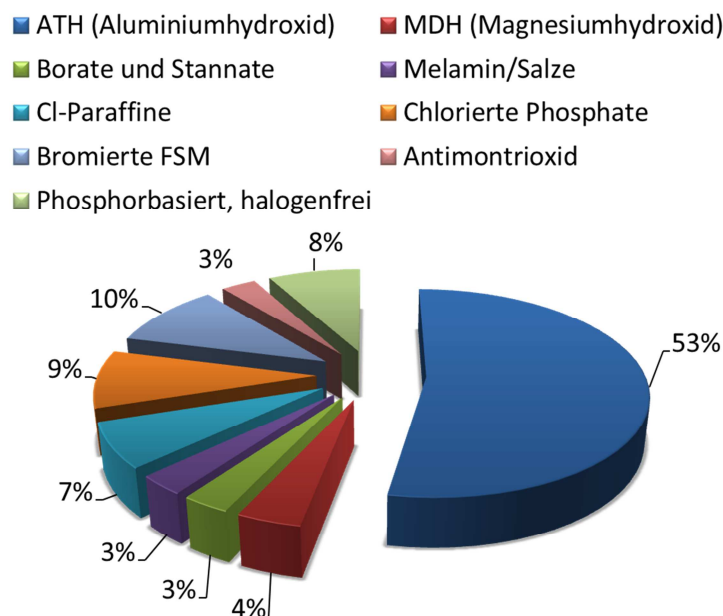


Abbildung 7: Verteilung unterschiedlicher Flamm-schutzmittel in Europa (2007).⁴⁰

Bevor auf die Flamm-schutzmittel und ihre Wirkmechanismen weiter eingegangen wird, sollen zunächst die thermische Zersetzung der Polymere und die damit verbundene Ausbreitung einer Flamme näher betrachtet werden. Eine Übersicht über die im Brandfall beteiligten Prozesse gibt Schema 4.

Die Reaktionsschritte, welche den einzelnen Vorgängen zugeordnet werden können, sind in Schema 5 und Schema 6 dargestellt.^{45,46,47} Zu Beginn erfolgt eine Pyrolyse der Polymerketten durch Hitzeeinwirkung. Dabei entstehen Radikale entweder durch homolytische Brüche von C-C-Bindungen oder durch Brüche von C-H-Bindungen. Aus diesen entstehen dann durch weiteren Zerfall entweder die entsprechenden Monomere durch Depolymerisation oder kurz-kettige radikalische Fragmente durch homolytische

⁴⁰ Pinfa, *Innovative Flame Retardants in E&E Applications* **2010**, 3rd Edition, 5.

⁴¹ S.-Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1661-1712.

⁴² M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials* **2010**, 3, 4300-4327.

⁴³ D.C.G. Muir, *Phosphate esters*. In *Handbook of Environmental Chemistry*; Springer-Verlag: New York, NY, USA, **1984**, 3, 41-66.

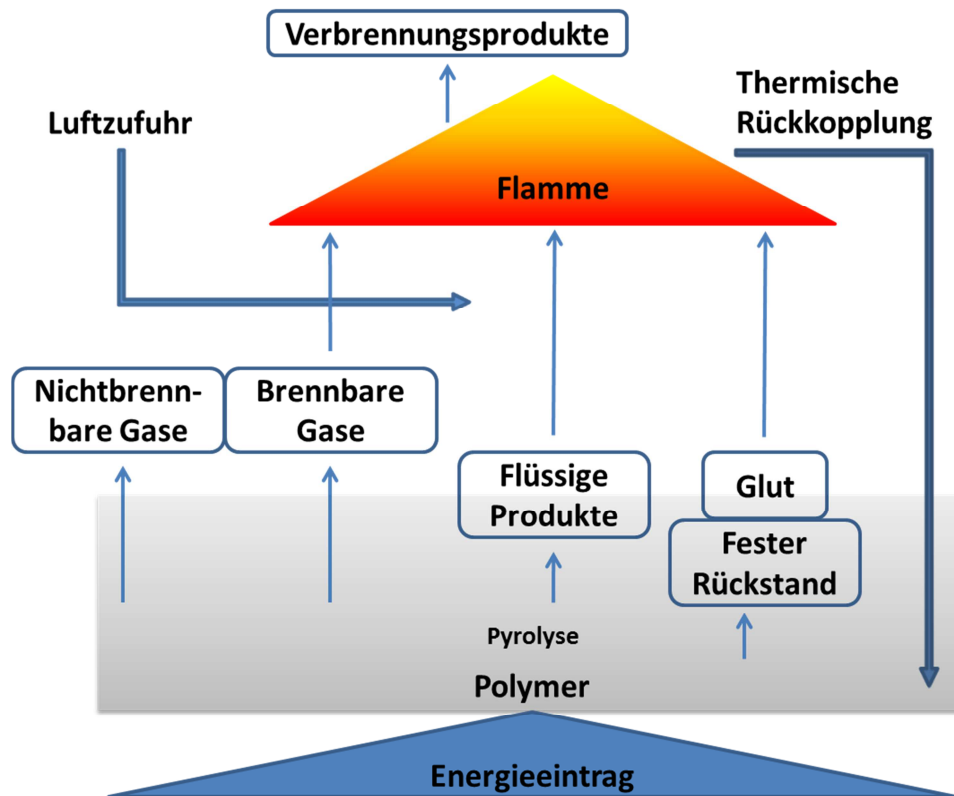
⁴⁴ S. Levchik, E.D. Weil, *J. Fire Sci.* **2006**, 24, 345.

⁴⁵ S. Levchik, E. Weil, *Polym. Intern.* **2004**, 53, 1901-1929.

⁴⁶ H. Lengsfeld, *Entwicklung flammhemmend ausgerüsteter Epoxidharzsysteme auf Basis neuer latenter Kombinationsverbindungen*, Dissertation **2004**, Universität Bayreuth.

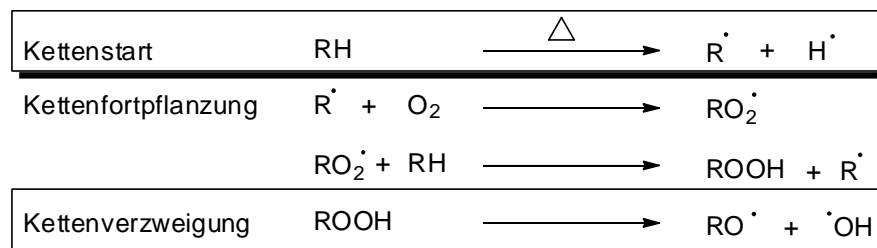
⁴⁷ U. Braun, *Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flamm-schutzmittel in Thermoplasten*, Dissertation **2005**, Freie Universität Berlin.

Bindungsbrüche.⁴⁸ Diese Fragmente, bei denen es sich im Falle von Polyolefinen größtenteils um Radikale aliphatischer oder aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Derivate handelt, bilden dann eine flüssige Phase und eine brennbare Gasphase über der Polymeroberfläche aus. Sie stellen also im Brandfall den Treibstoff der Flamme dar.



Schema 4: Schematische Darstellung der an einem Polymerbrand beteiligten Prozesse.

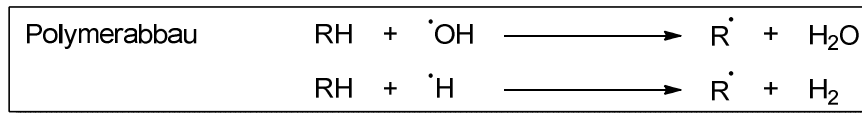
Aus der umgebenden Luft steht außerdem Sauerstoff als Oxidationsmittel zur Verfügung, so dass eine exotherme Reaktion mit den vorhandenen Radikalen stattfindet, die die Flamme unterhält (Schema 5). Die dabei entstehende Hitze sorgt wiederum für die weitere thermische Zersetzung des Polymers.



Schema 5: Mechanismus der oxidativen Zersetzung eines Polymers.

⁴⁸ D. Price, A.R. Horrocks, *Fire retardancy of polymeric materials; 2nd Edition*, CRC Press: London, UK, 2010, 19.

Besonders die in Schema 5 gezeigten OH- und H-Radikale fungieren als Werkzeuge zur Generierung von Radikalen aus dem Polymer (Schema 6). Auf diese Weise schreiten der Polymerabbau und damit die Freisetzung von Brennstoff für die Flamme exponentiell fort. Die Aufgabe eines Flammschutzmittels ist es, diese Verbrennung zu hemmen oder zu unterbinden



Schema 6: Polymerabbau durch OH- und H-Radikale.

Abhängig vom Wirkungsmechanismus des Flammschutzmittels kann dieses an verschiedenen Stellen in die oben beschriebenen Prozesse eingreifen. Man unterscheidet hierbei zwischen verschiedenen Mechanismen, die einerseits in der Festphase, andererseits in der Gasphase zum Tragen kommen. Oft weisen Flammschutzmittel allerdings Aspekte mehrerer Mechanismen auf. Der Anteil am jeweiligen Gesamteffekt ist nicht immer eindeutig zu bestimmen, die verschiedenen Mechanismen können aber klar umrissen werden. Auch die spezifischen Eigenschaften der einzelnen Polymere spielen eine wichtige Rolle. So kommt es z.B. im Fall von Thermoplasten wie Polystyrol häufig zu einem Abtropfen nicht-brennenden Materials. Auch dieses Verhalten kann zum Flammschutz beitragen, da auf diese Art und Weise der Flamme Brennstoff entzogen wird. Ein solcher Effekt kann zudem durch die richtige Wahl des Flammschutzmittels zusätzlich gefördert werden.

1.5.1 Festphasenaktive Flammschutzmittel

Viele festphasenaktive Flammschutzmittel wirken, indem sie die Bildung einer isolierenden Schicht aus verkohltem Material, dem sogenannten *char*, fördern. Diese Schicht isoliert das Polymer gegen die Hitze der Flamme und verhindert, dass es mit Luftsauerstoff in Berührung kommt. Zusätzlich unterbindet sie die Zufuhr flüchtiger, brennbarer Polymerfragmente in die Gasphase.^{49, 50, 51, 52} Viele anorganische und organische phosphor-basierte Flammschutzmittel wirken auf diese Weise. Sie werden zunächst thermisch zu Polyphosphorsäure umgewandelt, welche dann die Carbonifizierung des Polymers katalysiert. Einen speziellen Fall von *char* stellen *intumeszente* Schichten dar. Um diese zu bilden, wird dem Flammschutzmittel zusätzlich

⁴⁹ H. L. Vandersall, H.L. J. *Fire Flammability* **1971**, 2, 97-105.

⁵⁰ D. Y. Wang, Y. Liu, Y. Z. Wang, C. P. Artilles, T. R. Hull, D. Price, *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, 92, 1592.

⁵¹ M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Thermochim Acta* **2006**, 449, 16.

⁵² G. Camino, L. Costa, G. Martinasso, *Polym. Degrad. Stabil.* **1989**, 23, 359.

ein Treibmittel beigemischt, welches die verkohlte Schicht zusätzlich aufbläht. Auf diese Weise wird die Hitzerrückkopplung der Flamme noch stärker unterdrückt.^{53,54}

Eine weitere Möglichkeit der Einflussnahme in der Festphase stellt das Verdünnen des Polymers durch inerte Füllstoffe, z.B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ dar.^{55,56} Diese sind nicht entflammbar und schränken den Wärmetransport innerhalb des Polymers ein. Bei Erwärmung wird zudem endotherm H_2O unter Bildung der entsprechenden Oxide (MgO und Al_2O_3) freigesetzt. Durch diesen sogenannten *heat-sink* wird dem Polymer zum einen weitere Energie entzogen, während nun die Oxide als inerte Füllstoffe fungieren, zum anderen verdünnt das H_2O in der Gasphase die brennbaren Polymerfragmente und trägt so dazu bei, die Flamme zu löschen.⁵⁷

Einige Additive bewirken auch ein Aufweichen der Polymermatrix bzw. eine beschleunigte Zersetzung dieser, was dazu führt, dass das eigentliche Flammschutzmittel leichter an die Polymeroberfläche gelangen und seine Wirkung entfalten kann. Obwohl es sich dabei eigentlich um einen rheologischen Effekt handelt, werden die entsprechenden Substanzen manchmal auch als festphasenaktiv bezeichnet. Ein Beispiel hierfür stellt Schwefel dar.⁵⁸

Festphasenaktive Flammschutzmittel eignen sich z. B. für Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan, Polyester und Epoxidharze.

1.5.2 Gasphasenaktive Flammschutzmittel

Einige Flammschutzmittel, z. B. die klassischen halogenhaltigen Flammschutzmittel, wie Tetrabrombisphenol A, Decabromdiphenylether (Abbildung 8) oder Hexabromcyclododekan (Abbildung 9), setzen bei hohen Temperaturen Radikale frei, die in der Gasphase in den Verbrennungsprozess eingreifen. Bei diesem sogenannten *radical scavenging* werden energiereiche Radikale wie OH- und H-Radikale aus der Zersetzung des Polymers abgefangen.⁵⁹ Im Fall von halogenhaltigen Flammschutzmitteln werden zunächst durch homolytische Bindungsspaltung Halogenradikale gebildet, welche dann

⁵³ G. LeBras, S. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, *Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence*, RSC: Cambridge, UK, **1998**.

⁵⁴ T. Uhlenbroich, D. Amirzadeh-Asl, *Kunststoffe* **1998**, *88(11)*, 2054-2056.

⁵⁵ J.C. Patterson-Jones, *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 1539.

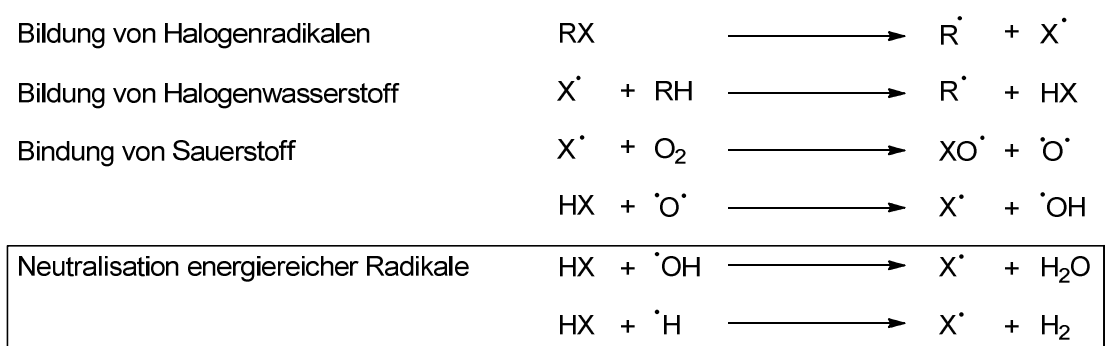
⁵⁶ R. Schmidt, M. Amberg, *Kunststoffe*, **1998**, *88(11)*, 2058-2061.

⁵⁷ B. Biswas, B.K. Kandola, A.R. Horrocks, D. Price, *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, *92*, 765.

⁵⁸ M.W. Beach, B.B. Gerhart, J.J. Kiefer, J.G. Green, R.D. Froese, B.G. Stobby, T.A. Morgan, T.I. Hu, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, *Studies of Degradation Enhancement of Polystyrene by Flame Retardant Additives. In Polymer Degradation Discussion Group*, Elsevier Publishing: Aston University, Birmingham, UK, **2007**.

⁵⁹ M. Lewin, E.D. Weil, *Mechanism and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers. In Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing: Cambridge, UK, **2001**, 31-57.

durch H-Abstraktion vom Polymerrückgrat zu Halogenwasserstoff weiterreagieren. Dieser trägt – neben dem *radical scavenging* – auch durch Verdünnen des Oxidationsmittels zum Verlöschen der Flamme bei.⁶⁰ Es findet außerdem eine endotherme Reaktion der Halogenradikale mit dem Sauerstoff der Luft statt, wodurch dessen Konzentration verringert wird. Das wirkt sich wiederum verlangsamernd auf die Ausbreitung der Flamme sowie auf die Pyrolyse des Polymers aus. Der Kreislauf schließt sich, indem die wiederum frei werdenden Halogenradikale erneut mit dem Polymer zu Halogenwasserstoff reagieren.⁶¹ In Schema 7 sind einige der beteiligten Radikalreaktionen dargestellt.



Schema 7: Einige Reaktionen und Folgereaktionen von gasphasenaktiven halogenhaltigen Flammschutzmitteln (X = Cl, Br).⁶²

Auch einige phosphorbasierte, halogenfreie Flammschutzmittel wirken in der Gasphase. Beispiele hierfür sind das 9,10-Dihydro-9-oxo-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) oder das Triphenylphosphinoxid. Diese Verbindungen setzen PO-Radikale in die Gasphase frei, welche dann auf ähnliche Weise weiter reagieren, wie dies für Halogenradikale in Schema 7 gezeigt ist.⁶³

1.5.3 Synergistische Effekte im Flammschutz

In einigen Fällen kann ein synergistischer Effekt zwischen zwei für den Flammschutz bestimmten Additiven beobachtet werden. Dabei stellt normalerweise eine Komponente das eigentliche Flammschutzmittel dar, während die zweite Komponente als Synergist bezeichnet wird. Es ist aber auch möglich, dass beide Verbindungen für sich

⁶⁰ S. Bocchini, G. Camino, *Halogen Containing Flame Retardants. In Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC Press Taylor & Francis Group: London, UK, **2010**, 75-107.

⁶¹ R. Smith, L. Utevkii, M. Muskatel, L. Finberg, Y. Scheinert, P. Georlette, *Fuel & Metallurgical Journals Ltd.* **1996**, 16(2), 49-52.

⁶² S. Bocchini, G. Camino, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; C. A. Wilkie, A. B. Morgan, Eds.; CRC press: London, **2010**, 77.

⁶³ P. Joseph, J. R. Edbon, Phosphorus-Based Flame Retardants. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; J. Green, A. F. Grand, C. A. Wilkie, Eds.; CRC Press: FL, USA, **2000**; 107-129.

alleine als Flammschutzmittel wirken können. Ein Synergismus liegt dann vor, wenn die Flammschutzeffektivität der Kombination beider Verbindungen höher ist – bei vergleichbarer Beladung des Polymers – als diejenige der Summe der einzelnen Komponenten. Die benötigte Menge eines Flammschutzmittels kann mit Hilfe eines passenden Synergisten somit deutlich gesenkt werden.

Verschiedene synergistische Mischungen sind als Flammschutzmittel für polystyrolhaltige Polymere bzw. Polymerblends bekannt, z.B. Decabromdiphenyloxid / Sb_2O_3 für HIPS (*High Impact Polystyrene*) oder Tetrabrombisphenol A / Sb_2O_3 in ABS (*Acrylnitrile, Butadiene, Styrene*) (Abbildung 8).⁶⁴

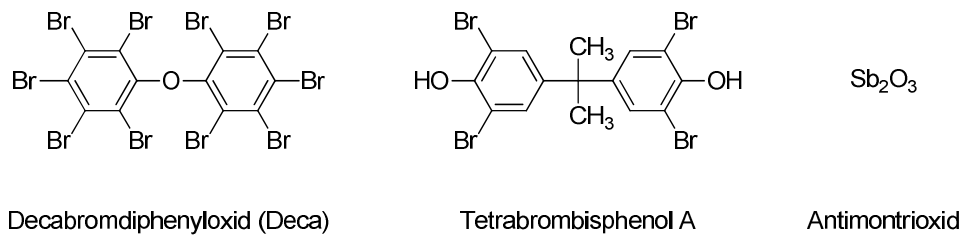
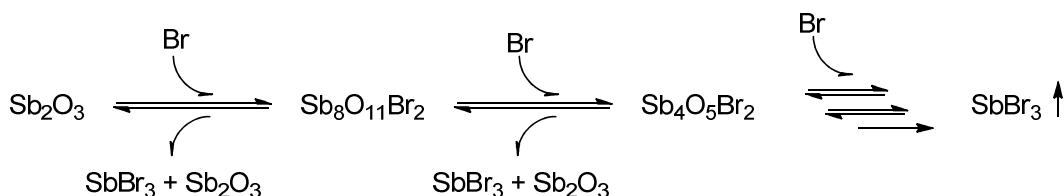


Abbildung 8: Flammschutzadditive für HIPS und ABS; Antimontrioxid wird jeweils als Synergist zugegeben.

Das Antimontrioxid reagiert dabei zunächst mit Brom aus dem Flammschutzmittel zu gemischten Antimonoxidbromiden oder aus dessen Spaltprodukten, wie z.B. HBr , zu Antimontribromid.⁶⁵ Auch aus den Antimonoxidbromiden wird letztendlich über eine Sequenz von Bromierungen und Disproportionierungsreaktionen nach und nach flüchtiges Antimontribromid in die Gasphase freigesetzt (Schema 8).^{66,67,68}



Schema 8: Freisetzung von SbBr_3 aus Antimonoxid. Die genaue Stöchiometrie ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Antimontribromid startet eigene Kettenreaktionen mit OH - und H -Radikalen und wirkt somit als hocheffizienter Radikalfänger.⁶⁹

⁶⁴ S.V. Levchik, E.D. Weil, *Polymer International* **2008**, 57, 431.

⁶⁵ J. Hastie, C.L. McBee, *Mechanistic Studies of halogenated flame retardants. Antimony-halogen System, ACS Symposium Series* **1975**, 16, 118-148.

⁶⁶ G. Camino, *Fire retardant polymeric. In Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier: Amsterdam, **1993**, 2, 461-493.

⁶⁷ J.J. Pitts, P.H. Scott, D.G. Powell, *Journal of Cellular Plastics* **1970**, 6(1), 35-37.

⁶⁸ G. Camino, L. Costa, M.P. Luda, *Polym. Degrad. Stabil.* **1991**, 33(2), 131-154.

⁶⁹ J. W. Hastie, *Combustion and Flame* **1973**, 21, 49-54.

Auch im Bereich des halogenfreien Flammenschutzes sind Synergismen bekannt. So wird beispielsweise Aluminium-tris(diethylphosphinat) (DEPAL) mit Melaminpolyphosphat (MPP) kombiniert, um flammgeschütztes Polyamid, Polybutylenterephthalat oder flammgeschützte Epoxidharze herzustellen.^{70,71} Bekannte und angewandte Synergismen in Polystyrolschäumen sind die Kombinationen von Hexabromcyclododekan (HBCD) / Dicumylperoxid und HBCD / Dicumyl (Abbildung 9).^{72,73} Erstere wird zum Flammenschutz von EPS eingesetzt, letztere für XPS, da das Dicumylperoxid den Extrusionsprozess nicht übersteht. Weiterhin ist ein synergistischer Effekt zwischen verschiedenen Phosphorverbindungen und elementarem Schwefel bekannt.^{74, 75}

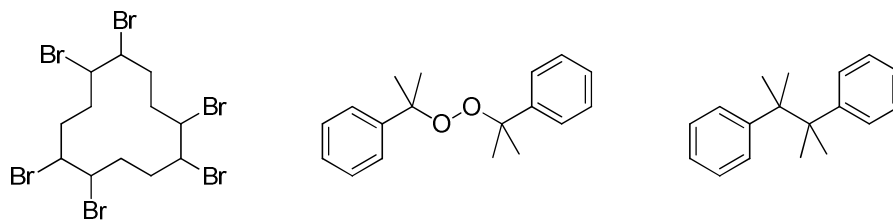


Abbildung 9: Derzeit in Polystyrolschäumen angewendete Flammschutzadditive.

Zur Beschreibung der Wirkungsweise der Synergisten in Polystyrolschäumen existieren mehrere Modelle: Einerseits ist eine Festphasenwirkung denkbar, bei der durch chemische Reaktion mit der Polymermatrix das Fließverhalten bzw. die Zersetzung dieser verändert werden. Dies trägt z. B. über ein Zurückziehen des Materials aus dem Bereich der Flamme zum Flammenschutz bei. Andererseits können die verschiedenen Synergisten aber auch durch chemische Reaktion mit dem Flammenschutzmittel die Freisetzung von gasphasenaktiven Spezies beschleunigen oder selbst solche Teilchen freisetzen. Die Bezeichnungen Synergist und Flammenschutzmittel können somit nicht immer einwandfrei zugeordnet werden.

1.5.4 Flammschutz von Polystyrolschäumen

Polystyrol zersetzt sich ab einer Temperatur von ca. 350 °C und bildet dabei brennbare Gase. Diese können sich ab ca. 450 °C an heißen Oberflächen entzünden.⁷⁶

⁷⁰ M. Döring, S. Wagner, P. Müller, M. Rakotomalala, *21st Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Material*, **2010**.

⁷¹ Clariant GmbH, EP1498448 A1, **2005**.

⁷² J. Troitzsch, *Brandverhalten von Kunststoffen*. Hanser-Verlag: München, Wien, **1982**, 61-62.

⁷³ BASF AG, EP 0374812, **1988**.

⁷⁴ Albemarle Corporation, WO 9910429, **1999**.

⁷⁵ M. Beach, R. Shankar, J. Kiefer, B. Gerhart, R. Froese, J. Kruper, T. Hu, M. Hudack, B. Stobby, T. Morgan, *Proceedings of the Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials 2009*, 20th, 78-84.

⁷⁶ DIN 54836, 02.84, *Prüfung von brennbaren Werkstoffen; Bestimmung der Entzündungstemperatur*.

Polystyrolschäume ohne Brandschutzausrüstung brennen bei ausreichender Sauerstoffzufuhr im Allgemeinen vollständig ab und sind als *leichtentflammbar* gekennzeichnet. Flammgeschützte Polystyrolschäume werden je nach ihrem tatsächlichen Brandverhalten als *normalentflammbar* oder *schwerentflammbar* eingestuft. Die Einordnung in eine dieser Kategorien erfolgt anhand der Ergebnisse von Flammschutzprüfungen, welche nach genormten Verfahren durchgeführt werden. Die genaue Klassifizierung ist dann wiederum vom Einsatzgebiet des Schaums abhängig. Der wichtigste Markt für flammgeschützte Polystyrolschäume ist der Bausektor, daher werden im Folgenden die für Deutschland geltenden Normen und Bezeichnungen exemplarisch aufgeführt (Tabelle 1).

Zunächst unterscheidet man hier die Baustoffklassen A (nichtbrennbar) und B (brennbar). Polystyrolschaum wird grundsätzlich zur Klasse B zugeordnet. Dort erfolgt dann eine weitere Unterscheidung in die Klassen B1, B2 und B3. Dazu wird zuerst ein Kleinbrennertest (Bunsenbrenner) durchgeführt, bei dem ein senkrecht aufgehängter Polystyrolschaum mit vorgegebener Geometrie in definiertem Abstand zu einer Flamme mit definierter Leistung entzündet wird. Die Beflammung dauert 15 Sekunden. Erreicht die Flamme innerhalb von 20 Sekunden eine Höhe von 15 cm, wird das Material der Baustoffklasse B3 zugeordnet, andernfalls der Baustoffklasse B2. Es wird außerdem angegeben, ob der Schaum brennend abtropft oder nicht.

Tabelle 1: Normen und Bezeichnungen zur Kategorisierung von Werkstoffen im Bausektor.

Baustoffklasse	Baurechtliche Benennung	DIN Norm	Brandprüfung
A	nichtbrennbar		
B	brennbar		
B1	schwerentflammbar	4102, Teil 1, 15, 16	Brandschachtprüfung
B2	normalentflammbar	4102, Teil 1	Kleinbrennerprüfung
B3	leichtentflammbar	4102, Teil 1	Kleinbrennerprüfung

Für die Einordnung in die Baustoffklasse B1 ist ein Brandschachttest mit spezieller Versuchsanordnung nötig. Ein Schaum, der die zum Bestehen vorgegebenen Testergebnisse erreicht, gilt außerdem als nicht brennend abtropfend. Für die meisten Anwendungen von Polystyrolschaum im Bausektor ist mindestens eine Klassifizierung nach B2 erforderlich.⁷⁷

Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche von Polystyrolschäumen ist eine *char*-Bildung nach dem in Kapitel 1.5.1 beschriebenen Festphasenmechanismus nicht geeignet, um einen effektiven Flammschutz zu gewährleisten. Inerte Füllstoffe wie Mg(OH)₂ oder Al(OH)₃ können ebenfalls nicht verwendet werden. Diese lassen sich

⁷⁷ DIN 18164, Teil 1 (08.92): *Schaumkunststoffe als Dämmstoffe für das Bauwesen.*

aufgrund der großen benötigten Menge nicht homogen in das Polystyrol einarbeiten, außerdem werden die Schäumbarkeit und die mechanischen Eigenschaften der fertigen Schaumkörper stark verschlechtert. Es wird daher ein gasphasenaktives Flammschutzmittel favorisiert. Eine homogene Verteilung in der Polymermatrix vorausgesetzt, findet dessen Aktivierung parallel zur Zersetzung des Polymers und in einer zur Oberfläche des Materials proportionalen Größenordnung statt. Das derzeit am häufigsten verwendete Flammschutzmittel für Polystyrolschäume ist 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododekan (HBCD).

Mit ca. 3 Gewichts-% HBCD werden die Anforderungen für die B2-Klassifizierung erfüllt. Üblicherweise wird aber eine Mischung aus HBCD und einem Synergisten (Dicumyl für XPS bzw. Dicumylperoxid für EPS) eingesetzt, bei der die Menge an benötigtem HBCD in EPS bei ca. 1 Gewichts-% liegt. Für XPS werden ca. 2,5 % HBCD benötigt.⁷⁸ Die Wirkungsweise von HBCD entspricht den in Schema 7 für gasphasenaktive Flammschutzmittel dargestellten Reaktionen.

Neben dem Einsatz in Polystyrolschäumen wird HBCD außerdem als Flammschutzmittel für Polstermöbel und HIPS (*High Impact Polystyrene*) angewendet.⁷⁹ Durch Inkraftsetzung der REACH-Verordnung 2007 wird allerdings die zukünftige Verwendung von HBCD in Frage gestellt. Studien haben gezeigt, dass es sich in der Umwelt in Vögeln, Säugetieren, Fischen und Wasserorganismen, sowie im Boden wiederfindet.⁸⁰ Aufgrund dieser Erkenntnisse und weiterer Untersuchungen, z.B. bezüglich der Toxizität,^{81,82,83} wurde HBCD von der ECHA (*European Chemicals Agency*) als PBT-Substanz (*persistent, bioakkumulativ, toxisch*) eingestuft und 2008 in die Liste der SVHC (*Substances of Very High Concern*) aufgenommen.^{84,85} Seit 2010 wurde HBCD außerdem von der EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*) in die Liste der *Chemicals of Concern* aufgenommen.⁸⁶

Die oben genannten Gründe führen dazu, dass die Europäische Union die Verbannung von HBCD von den europäischen Märkten im Rahmen der RoHS-Verordnung anstrebt.⁸⁷ Aufgrund der Relevanz von HBCD – als bis dato wichtigstes Flammschutzmittel für Polystyrolschäume – kann ein solches Verbot aber nur mit der Verfügbarkeit einer unbedenklicheren Alternative umgesetzt werden. Dies betrifft einerseits die

⁷⁸ <http://www.cefic-efra.com/Objects/2/Files/HBCDFactsheet.pfd>, Online **2006**.

⁷⁹ <http://www.bsef.com/our-substances/hbcd/applications-3/>, Online **2012**.

⁸⁰ A. Covaci, A.C. Gerecke, R.J. Law, S. Voorspoels, M. Kohler, N.V. Heeb, C.R. Allchin, *Environmental science & technology* **2006**, 40(12), 3679-3688.

⁸¹ M. Du, D. Zhang, C. Yan, X. Zhang, *Aquatic Toxicology* **2012**, 112-113, 1-10.

⁸² EMPA, *Bromiert für die Ewigkeit*, http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/61272/---/l=1, Online **2012**.

⁸³ R. Köppen, S. Esslinger, R. Becker, I. Nehls, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, 57, 901.

⁸⁴ <http://echa.europa.eu/>, Online **2012**.

⁸⁵ <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>, Online **2012**.

⁸⁶ <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/overview.pdf>, Online **2011**.

⁸⁷ RL 2002/95/EG RoHS.

Flammschutzeffizienz, andererseits aber auch die Verfügbarkeit, Wirtschaftlichkeit in der Anwendung und die Verträglichkeit während der Prozessierung und letztendlich in den fertigen Produkten bezüglich der Materialeigenschaften. Aus diesem Grund sind die Hersteller von Polystyrolschäumen weltweit gefordert, verstärkte Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet zu betreiben.

Erst kürzlich wurden bromierte Styrol-Butadien-Copolymere als Flammschutzmittel für Polystyrol veröffentlicht.^{88,89} Diese sind in ihrer Flammschutzwirkung dem HBCD vergleichbar. Durch die polymere Natur soll es hierbei zu geringerem Austreten in die Umwelt und geringerer Aufnahme durch lebende Organismen kommen.⁸⁸

1.6 Analytik

1.6.1 Thermogravimetrische Analyse

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird eine Probe unter genau definierten Bedingungen erhitzt. Mit einem Temperaturprogramm wird eine bestimmte Heizrate eingestellt und mittels einer Mikrowaage der Masseverlust der Probe unter inerten Bedingungen verfolgt. Somit kann die Temperatur bestimmt werden bei der ein bestimmter Prozentsatz der untersuchten Verbindung zersetzt wird bzw. durch Destillation oder Sublimation in die Gasphase übergeht. Zersetzungen, welche ohne Masseänderungen erfolgen, z.B. durch Bildung nicht-flüchtiger Fragmente, bleiben dabei unerkannt. Für die Verbindungen in dieser Arbeit wurde der Wert „ T_d (1%)“ bestimmt, d.h. die Temperatur, für die in der TGA ein Masseverlust von einem Prozent der Einwaage detektiert wurde.

1.6.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) wird die Wärmekapazität einer Probe durch Vergleich mit der bekannten Wärmekapazität einer Referenzsubstanz bestimmt. Probe und Referenz werden dabei parallel erhitzt. Durch kontinuierliche Messung des Wärmestroms während eines Heizvorgangs können so Phasenübergänge und Aggregatzustandsänderungen verfolgt werden. Im Rahmen dieser Promotionsarbeit werden mittels DSC die Auswirkungen von Additiven auf den Glasübergangspunkt T_G von Polystyrol untersucht.

⁸⁸ M. Beach, B. King, I. Beulich, T. Morgan, B. Stobby, S. Kram, J. Hull, C. Lukas, J. Kiefer, R. Leng, D. Gorman, A. Badami, M. Janco, *New Class of Brominated Polymeric Flame Retardants*, 13th European Meeting on Fire Retardant Polymers **2011**, Alessandria.

⁸⁹ BASF SE, WO 2011073141, **2011**.

1.6.3 UL94-Vertikalbrandtest^{90,91}

Der UL94-Vertikalbrandtest dient dazu, die Brennbarkeit von Materialien zu bestimmen. Hierzu werden feste Prüfkörper einer bestimmten Breite, Dicke und Länge senkrecht befestigt und von unten entzündet. Nach einer 10-sekündigen Beflammung mit einem Kleinbrenner mit kalibrierter Leistung (50 Watt, 20 mm hohe Flamme) wird die Zeit gemessen, die bis zum Verlöschen des Materials vergeht. Jede Probe wird zweimal auf diese Weise entzündet. Anhand der Brenndauer erfolgt eine Einordnung in die Kategorien V1 und V0. Mit Hilfe von Baumwolle, welche unter der Versuchsanordnung platziert wird, wird außerdem überprüft, ob die Probe brennend abtropft. Sollte dies der Fall sein, erfolgt die Einordnung in die Kategorie V2, falls die Brennzeiten entsprechend ausfallen. Eine Übersicht über die geforderten Bedingungen gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Definition der UL94-Klassifizierungen bei der Vertikalbrennprüfung; *mit V2 bewertete Materialien tropfen brennend ab.

Klassifizierung	Brennzeit t1	Summe 10 Beflammungen	Entzündung von Baumwolle
V0	< 10s	< 50s	Nein
V1	< 30s	< 250s	Nein
V2*	< 30s	< 250s	Ja
n.c.	> 30s	> 250s	Ja/Nein

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde der UL94-Vertikalbrandtest verwendet, um ein Screening der verschiedenen Flammschutzmittel in festem Polystyrol durchzuführen. Hierbei wurde mittels eines eigenen Bewertungssystems die Eignung als Flammschutzmittel für Polystyrol abgeschätzt, es erfolgte keine V-Kategorisierung.

Dasselbe experimentelle Setup wurde allerdings für die Durchführung der Brandtests an Schaumkörpern verwendet, welche dann in die Kategorien B2 und B3 (vgl. Kapitel 1.5.4) eingeordnet wurden. Um Verwechslungen vorzubeugen wird im Folgenden von „UL94-Vertikalbrenntest“ gesprochen, wenn die Brandeigenschaften fester Polystyrolproben untersucht werden und von „B2-Test“, wenn Polystyrolschaumkörper getestet werden. In Abbildung 10 sind die jeweiligen Versuchsanordnungen skizziert.

⁹⁰ IEC/DIN EN 60695-11-10.

⁹¹ IEC/DIN EN 60695-11-20.

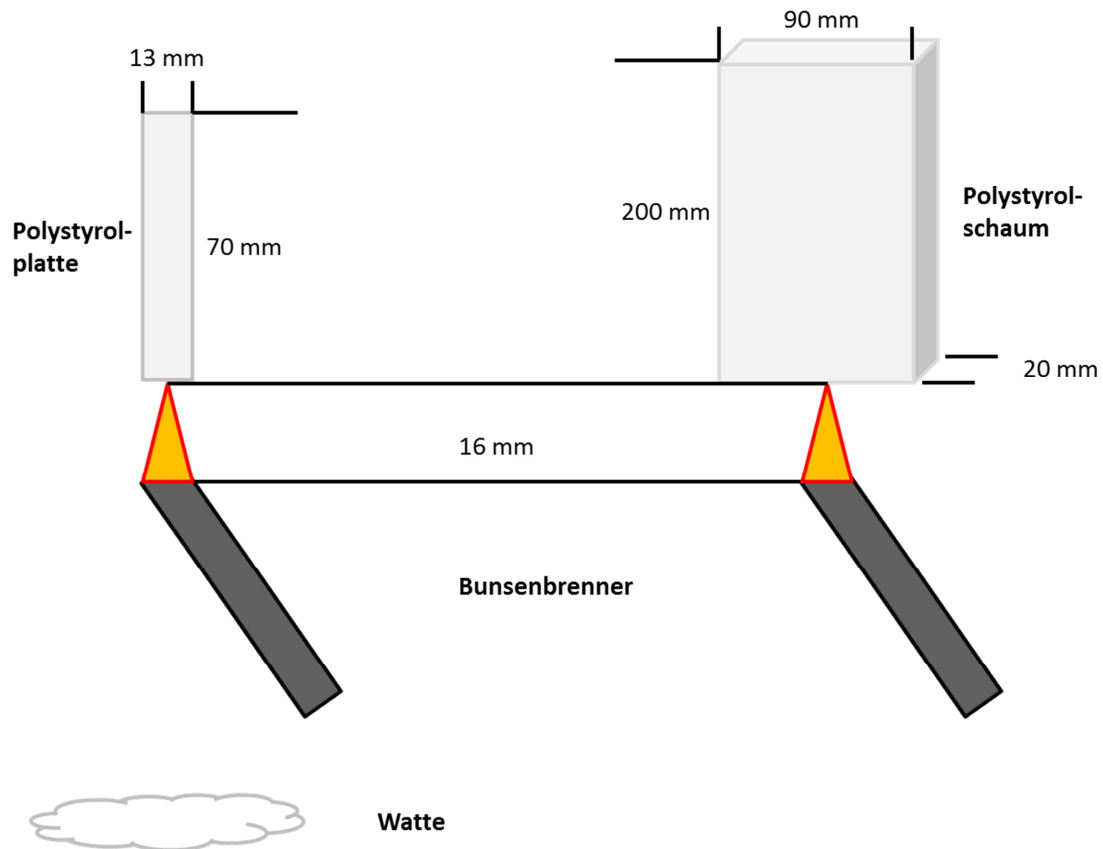


Abbildung 10: Aufbau der verwendeten UL94-Apparatur. Links: Aufbau für das Screening von festen Polystyrolplatten; rechts: Aufbau für das Testen der Polystyrolschaumkörper.

1.6.4 Thermodesorptions-Massenspektrometrie

Bei der Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TD-MS) wird eine Probe im Ultrahochvakuum (UHV) mit einer definierten Heizrate erhitzt. Mittels Massenspektrometrie wird dabei kontinuierlich die Zusammensetzung der Gasphase gemessen. Die Messungen geben qualitativ und quantitativ Auskunft darüber, welche Fragmente in der Gasphase vorhanden sind und bei welcher Temperatur diese Fragmente freigesetzt werden. Durch Vergleich verschiedener Substanzen können, unter Berücksichtigung der jeweiligen FlammSchutzeffektivität, Rückschlüsse auf möglicherweise am FlammSchutz beteiligte Spezies gezogen werden.^{92,93}

⁹² A. Schafer, S. Seibold, W. Lohstroh, O. Walter, M. Doring, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 685.

⁹³ S. Seibold, A. Schafer, W. Lohstroh, O. Walter, M. Doring, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 264.

2. KAPITEL: Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Ziel dieser Promotionsarbeit war die Entwicklung neuer halogenfreier, phosphorhaltiger Flammschutzmittel für den Einsatz in Polystyrol-Schaumstoffen, sowohl für EPS als auch XPS. Dabei sollte die derzeit übliche Formulierung bestehend aus HBCD und Dicumyl, bzw. HBCD und Dicumylperoxid durch eine nachhaltige, marktfähige Alternative ersetzt werden. Aufgrund der hohen Flammschutzeffektivität und des umweltfreundlichen Profils kamen hierfür primär phosphorbasierte Substanzen in Frage. Diese wurden durch Synergisten ergänzt, um die benötigten Beladungen auf ein Minimum zu reduzieren. Angestrebt wurde eine Gesamtbeladung an Flammschutzmittel und Synergist von weniger als 5 %. Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde außerdem der bekannte Synergismus zwischen Phosphorverbindungen und Schwefel weiter untersucht.⁷⁴ Es wurde zusätzlich das Potential von schwefelhaltigen organischen Verbindungen als Alternative zu elementarem Schwefel überprüft. Bei der Auswahl der Substanzen fanden dabei sämtliche in den Einleitungskapiteln beschriebene Kriterien Beachtung.

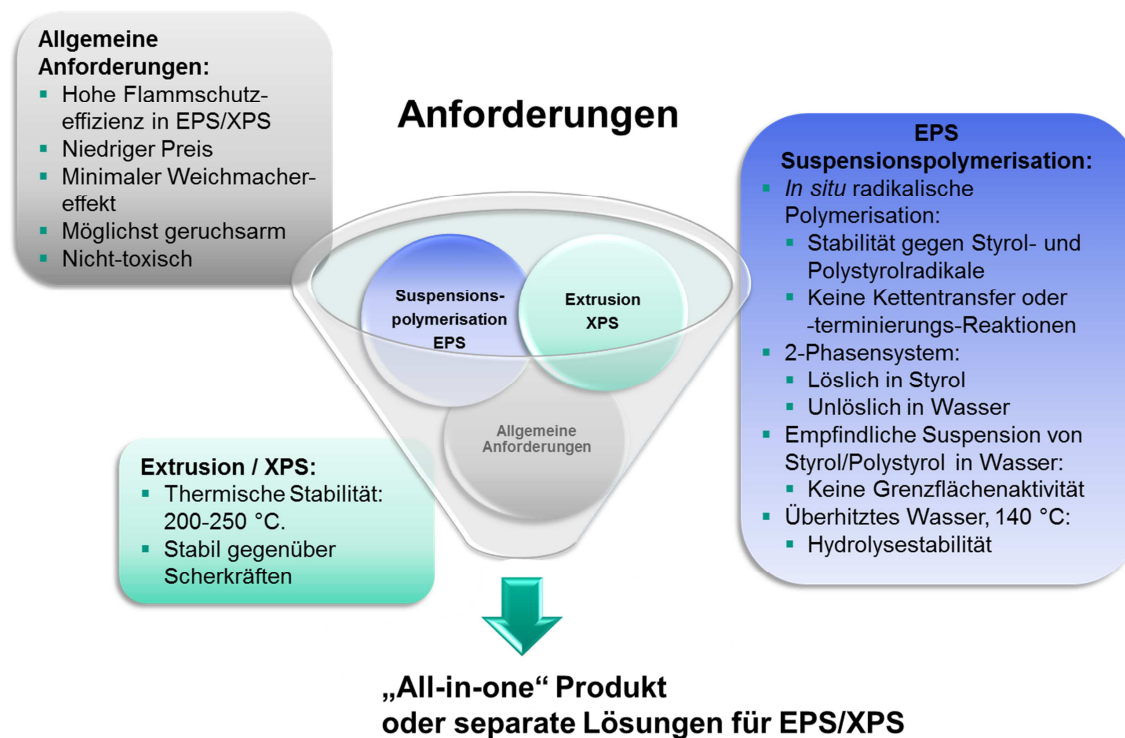


Abbildung 11: Anforderungen an Flammschutzmittel und Synergist; neben allgemeinen Anforderungen müssen auch die speziellen Bedingungen bei der Herstellung von XPS und EPS berücksichtigt werden.

In Abbildung 11 sind die verschiedenen Anforderungen dargestellt. Zu den allgemeinen Anforderungen zählen Flammschutzeffektivität, Preis und ein nur minimaler Weichmachereffekt der Additive. Sie dürfen außerdem nicht toxisch sein. Einen besonderen Punkt stellt der Geruch der Additive dar. Während bei diesen sowie bei der Fertigung der Schaumkörper noch eine geringe Geruchsentwicklung toleriert werden

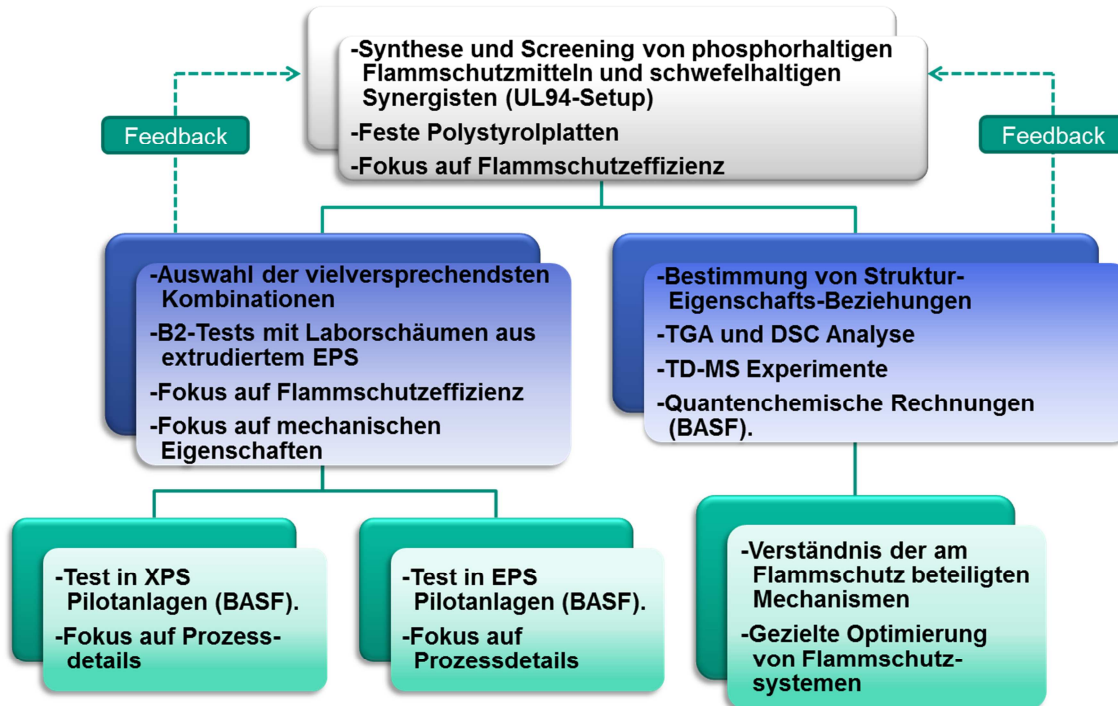
kann, müssen spätestens die fertigen und getrockneten Schäume absolut geruchsfrei sein, da etwaige Produkte hauptsächlich in Gebäuden zum Einsatz kommen.

Zusätzlich müssen die speziellen Bedingungen bei der Herstellung von XPS und EPS beachtet werden. So muss ein Flammschutzmittel für XPS eine Temperaturstabilität zwischen 200 und 250 °C aufweisen, da üblicherweise in diesem Temperaturbereich extrudiert wird. Im Extruder herrschen außerdem Scherkräfte, die zu Bindungsbrüchen bei den beteiligten Substanzen führen können. Die Produktion von EPS mittels Suspensionspolymerisation stellt noch weitaus mehr Bedingungen. Hier liegen die Additive während der radikalischen Polymerisation bereits in der Reaktionsmischung vor. Die Additive müssen daher stabil gegenüber Styrol- bzw. Polystyrolradikalen sein und dürfen außerdem nicht durch Kettenübertragung oder Kettentermination als Regler in die Radikalreaktion eingreifen. Ein solches Verhalten würde sonst zu einer Verringerung des Molekulargewichts der Polystyrolketten und damit verbunden zu veränderten mechanischen Eigenschaften der Schaumkörper führen. Das erschwert besonders den Einsatz von Schwefelverbindungen, die oft leicht mit Radikalen interagieren. Weitere Anforderungen bei der Herstellung von EPS sind eine hohe Hydrolysestabilität sowie eine gute Löslichkeit in Styrol (das Flammschutzmittel soll sich nach beendeter Reaktion im Polystyrol wiederfinden) bei gleichzeitiger geringer Grenzflächenaktivität (da sonst die Suspension zusammenbricht, bzw. die Größenverteilung der Polystyrolkugeln zu breit ausfällt).

Das bevorzugte Ziel ist eine „*all-in-one*“-Lösung, d. h. eine Formulierung aus Flammschutzmittel und Synergist, die allen Anforderungen entspricht und für beide Prozesse eingesetzt werden kann. Alternativ besteht die Möglichkeit, jeweils eine separate Formulierung für den Einsatz in EPS und XPS zu entwickeln.

In Schema 9 ist die allgemeine Vorgehensweise dargestellt, die während dieser Promotionsarbeit zur Identifizierung von geeigneten Kombinationen aus Flammschutzmittel und Synergist für Polystyrolschäume angewendet wurde.

Bei festem Polystyrol, EPS und XPS handelt es sich um vergleichsweise billige Massenkunststoffe. Dementsprechend müssen Additive wie Flammschutzmittel selbst entsprechend günstig sein, um einen durch die Verwendung hervorgerufenen Anstieg der Produktionskosten zu minimieren oder gänzlich zu vermeiden. Um ein geeignetes Flammschutzmittel zu finden, wurde ein breites Screening von Phosphorverbindungen durchgeführt. Hierbei wurden preisgünstige kommerzielle Verbindungen, neu synthetisierte Verbindungen und Verbindungen aus dem Portfolio der BASF SE überprüft.



Schema 9: Systematische Vorgehensweise bei der Suche nach alternativen Flammschutzmittel-Formulierungen für EPS und XPS.

Da die Herstellung von Polystyrolschaumkörpern einen zu großen Aufwand für ein Screening darstellt, wurden die potentiellen Flammschutzmittel zunächst im Heißluftofen in feste Polystyrolprüfkörper eingearbeitet. Diese wurden anschließend einem Kleinbrennertest, ähnlich der UL94-Vertikalbrennprüfung unterzogen. Anhand der Brennzeit der Proben wurde die Eignung als Flammschutzmittel für Polystyrolschäume abgeschätzt. Bei diesem Screening lag der Fokus hauptsächlich auf der Flammschutzeffektivität der Additivmischungen. Von den Substanzen wurden jeweils die TGA-Kurven gemessen und mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) die Auswirkungen der Additive auf den Glasübergangspunkt von Polystyrol bestimmt. Die effektivsten Kombinationen an Flammschutzmittel und Synergist wurden daraufhin in Polystyrolschaumkörper eingearbeitet und dem B2-Test unterzogen. Die Herstellung der Schäume erfolgte nach zwei verschiedenen Verfahren (Kapitel 3.2.3), welche eigens zu diesem Zweck entwickelt wurden. Über das Verhalten des Granulats während des Vor- und Nachschäumens sowie durch Bestimmung der Dichte der fertigen Schäume konnten zusätzlich Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften und auf Weichmachereffekte der Additive gezogen werden. Sämtliche Proben wurden außerdem auf die Entwicklung von Gerüchen hin untersucht. Zusammen mit den Ergebnissen der TGA- und DSC-Analyse wurde somit sukzessive das Feld der potentiellen Flammschutzmittel und Synergisten eingegrenzt. Um den Flammschutzmechanismus zu verstehen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu erkennen, wurden zusätzlich zu den Flammschutztests TD-MS-Spektren von verschiedenen Additiven und Formulierungen aufgenommen. Die

Zusammensetzung der Gasphase während der Pyrolyse liefert Hinweise darauf, welche Additiv-stämmigen Fragmente möglicherweise aktiv in den Flammenschutz eingreifen können. Auf Basis dieser Untersuchungen wurde dann wiederum das Feld der Flammenschutzmittel und Synergisten im Screening erweitert und die für effektiven Flammenschutz entscheidenden Kriterien ermittelt. Letztlich konnten somit zwei Flammschutzsysteme als besonders vielversprechend identifiziert werden. Daraufhin wurde der Fokus auf die Optimierung der Synthesen der beteiligten Verbindungen gelegt.

Bei der Übertragung eines im Labormaßstab funktionierenden Systems auf die industrielle Produktion sind viele weitere Parameter zu berücksichtigen. Diese Aufgaben oblagen dem Kooperationspartner BASF SE und werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

3. KAPITEL: Flammschutzergebnisse und Diskussion

3.1 Einleitung

Zu Beginn der eigenen Arbeiten waren keine anwendbaren Systeme für halogenfreien Flammschutz von Polystyrol bekannt. Einziger Anhaltspunkt war der bereits angesprochene Synergismus zwischen bestimmten Phosphorverbindungen und elementarem Schwefel.^{74,75,94} Letzterer zeigt zwar hervorragende Eigenschaften als Synergist, kann aber industriell nicht zur Anwendung kommen, da er als starker Weichmacher wirkt und dem Polymer seinen charakteristischen Geruch (SO₂) verleiht. Aufgrund dieses Wissens ergaben sich zunächst folgende Fragestellungen:

- Welche Art von Phosphorverbindung (Oxidationsstufe, chemische Umgebung am P-Atom, thermische Stabilität, Reste, funktionelle Gruppen) kann verwendet werden?
- Gibt es Alternativen zu elementarem Schwefel? Können stattdessen schwefelhaltige Verbindungen verwendet werden?
- Wie ist die Wirkungsweise des Zusammenspiels von Phosphor- und Schwefelverbindungen in Polystyrol?

Das Screening im Rahmen dieses Projekts zeigte schnell, dass mindestens eine S-S-Bindung im Molekül für die Flammschutzwirkung notwendig ist. Als potentielle Synergisten wurden deshalb neben elementarem Schwefel Disulfide, bzw. allgemein S_x-verbrückte (x>2) Moleküle untersucht. Weiterhin lag der Gedanke nahe, auch disulfidische phosphorasierte Verbindungen einzusetzen.

Die weitere Auswahl erfolgte dann basierend auf den jeweils gewonnenen Erkenntnissen. Hierbei wurde zunächst ausschließlich auf Flammschutzeffizienz Wert gelegt, um ein generelles Verständnis der aktiven Strukturen zu bekommen. Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurden dann diejenigen Verbindungen als unbrauchbar aussortiert, welche aus anderen Gründen als der Flammschutzeffizienz nicht verwendet werden konnten (vgl. Kapitel 2). Wenn im Folgenden von EPS die Rede ist, so wird jeweils auf solches Bezug genommen, welches durch Suspensionspolymerisation hergestellt wird, da hierbei die beschriebenen speziellen Bedingungen erfüllt werden müssen.

In Kapitel 3.2 wird die Herstellung und Testung der verschiedenen Polystyrolproben beschrieben. In Kapitel 3.3 sind die wichtigsten Verbindungen aufgelistet, welche überprüft wurden und in Kapitel 3.4 werden die jeweiligen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

⁹⁴ DOW Global Technologies, Inc., WO2009/035881 A2, 2009.

3.2 Vorgehensweise beim Screening in festem und geschäumtem Polystyrol

Sämtliche ausgewählten Verbindungen wurden zunächst einem Screening in Block-Polystyrol unterzogen, um die generelle Eignung als Flammschutzmittel zu evaluieren. Ein solches Screening wurde benötigt, da die Herstellung von Polystyrolschaumkörpern einen großen zeitlichen Aufwand beinhaltet und ein Screening an solchen daher ungeeignet ist, um große Mengen an Verbindungen zu testen. Stattdessen wurde für jede Verbindung überprüft, ob eine Flammschutzwirkung in festem Polystyrol vorliegt. Als obere Grenze wurde hierbei eine Beladung des Polystyrols mit maximal 10 % eines Additivs gewählt. Eine höhere Beladung wurde ausgeschlossen, da für eine solche weder die wirtschaftliche Anwendung, noch der Erhalt der mechanischen Eigenschaften der Schaumkörper realisierbar ist.

Die verschiedenen Verbindungen wurden außerdem untereinander kombiniert und als Additivmischung in Polystyrolprüfkörper eingearbeitet, um mögliche synergistische Effekte aufzudecken. Dabei wurde üblicherweise eine phosphorbasierte Komponente als potentiellies Flammschutzmittel mit einem potentiellen Synergisten kombiniert. Als Synergisten wurden hauptsächlich elementarer Schwefel oder schwefelhaltige Komponenten eingesetzt (vgl. Kapitel 1.5.3 und Kapitel 2), aber auch weitere Substanzklassen wie Peroxide und Diazoverbindungen.

3.2.1 Herstellung der festen Polystyrolprüfkörper

Zur Herstellung der festen Polystyrolprüfkörper wurden die Additive mit gemahlenem Polystyrol vermischt und mit Hilfe einer Labormühle möglichst homogen darin verteilt. Die Mischungen wurden dann in Aluminiumschalen gefüllt, mit Gewichten abgedeckt und in einem Heißluftofen bei 160-230 °C innerhalb von 15-25 Minuten zu Polystyrolplatten geschmolzen. Die Temperatur und Zeit wurden in diesem Bereich abhängig von den Zersetzungstemperaturen der Additive so gewählt, dass dabei homogene Platten entstanden. Die eingesetzte Menge der Polystyrol-Additiv-Mischung führte zu Platten mit einer Dicke von ca. 4 mm. Anschließend wurden diese mit einer Bandsäge auf eine Länge von 70 mm und eine Breite von 13 mm zurechtgeschnitten. Dabei wurden aus jeder eingesetzten Platte zwei kleinere Prüfkörper mit definierten Maßen erhalten. Bilder der verwendeten Mühle, der Aluminiumschalen und der fertigen Prüfkörper sind in Abbildung 12 dargestellt.

Die fertigen Proben wurden zunächst auf Anzeichen von Zersetzungen oder Reaktionen der Additive untereinander oder mit der Polystyrolmatrix untersucht. Als Indikatoren hierfür dienten etwaige Farbänderungen und Geruchsentwicklungen. Außerdem wurde

mittels DSC der Einfluss der Additive auf die Glasübergangstemperatur (T_g) des Polystyrols gemessen.



Abbildung 12: Von links nach rechts: die verwendete Labormühle zum Mischen der Proben; Aluminiumschale mit Additiv-Polystyrolmischung; fertige Prüfkörper; Quelle: eigene Bilder.

3.2.2 Evaluierung der Flammenschutzwirkung in festem Polystyrol

Die Evaluierung der Flammenschutzwirkung erfolgte mittels einer der UL94-Vertikalbrennprüfung entsprechenden Versuchsanordnung (vgl. Kapitel 1.6.3). Dabei wurde jede Probe für 10 Sekunden beflammt und anschließend die Zeit bis zur Selbstverlöschung gemessen und notiert. Für nicht selbstverlöschende Proben wurde eine Brenndauer von 60 Sekunden notiert. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Versuche abgebrochen, da die Proben bis zur Halterung verbrannt waren. Von jeder Probe wurden insgesamt 4 Platten auf diese Weise entzündet und der Mittelwert (t_M) der Brennzeiten gebildet.

Mit Hilfe von t_M wurde dann die prinzipielle Eignung als Flammenschutzmittel für Polystyrolschäume abgeschätzt. Die allgemeinen Kriterien dazu sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Kriterien zur Abschätzung der Eignung eines Additivs oder einer Additivmischung für den Einsatz als Flammenschutzmittel in Polystyrolschäumen; t_M bezeichnet die mittlere Brenndauer von 4 festen Polystyrolprüfkörpern im UL94-Vertikalbrenntest.

t_M (UL 94) [s]	Voraussichtliche Eignung für PS-Schäume
<5	Eignung wird mit hoher Wahrscheinlichkeit erwartet
5-10	Eignung wird mit geringer Wahrscheinlichkeit erwartet
10-15	Eignung wird nicht erwartet; Einzelfälle werden überprüft
>15	Eignung wird nicht erwartet; Schaumkörper werden nicht hergestellt

„Eignung“ bezieht sich hierbei rein auf die Flammenschutzwirkung und berücksichtigt weder Auswirkungen auf mechanische Eigenschaften noch mögliche Schwierigkeiten bei der Prozessierbarkeit. Die Zuordnung der t_M -Werte zu einer bestimmten Erwartungshaltung bezüglich der Flammschutzeffizienz in entsprechend beladenen Schaumkörpern wurde in Vorarbeiten erstellt.⁹⁵ Eine absolute Aussage kann mit dieser Methode allerdings aus folgenden Gründen nicht getroffen werden:

Zum einen können bei den festen Polystyrolplatten im Screening aufgrund der viel kleineren spezifischen Oberfläche im Vergleich zu den Schäumen zusätzliche Flammenschutzmechanismen (z.B. *charring*, vgl. Kapitel 1.5.1) greifen. Obwohl es sich um dieselbe Polymermatrix handelt, ist eine Übertragbarkeit der Ergebnisse also nicht in jedem Fall gewährleistet. Zum anderen ließen sich, bedingt durch die Schmelzpunkte und die Löslichkeit in Polystyrol, nicht alle Flammenschutzmittel gleichermaßen gut in das Polystyrol einarbeiten. Dadurch kam es vereinzelt zu lokalen Inhomogenitäten, welche sich wiederum auf die Brandeigenschaften einzelner Prüfkörper ausgewirkt haben. Solche zeigten daher teilweise starke Abweichungen von anderen Prüfkörpern derselben Zusammensetzung. In diesen Fällen wurde der Versuch wiederholt, bzw. ein einzelnes abweichendes Ergebnis wurde ignoriert, wenn die mittlere Brennzeit der restlichen drei Prüfkörper einer Probe unter 5 Sekunden lag.

Im Verlauf der Promotionsarbeit hat sich gezeigt, dass die in Tabelle 3 angegebenen Erwartungen gut mit den realen Ergebnissen der B2-Tests an Schaumkörpern übereinstimmen.

3.2.3 Herstellung von Polystyrolschaumkörpern

Die Herstellung von Polystyrolschaumkörpern im Labor birgt einige Schwierigkeiten. Als Ausgangsstoff wurde hierfür kommerziell erhältliches EPS der Firma BASF verwendet, welches bereits ca. 5 % Pentan als Treibmittel enthält. Zunächst bestand das Problem, die Additive homogen verteilt in das Polystyrol einzuarbeiten, ohne dass dabei das Treibmittel entwich. Die direkte Begasung einer Schmelze im Extruder zur Herstellung von XPS nach industriellem Vorbild schied aufgrund der hohen Kosten aus, zudem war keine Laboranlage mit entsprechender Funktion kommerziell verfügbar.

Weitere Schwierigkeiten bestanden beim Vorschäumen des Granulats zu Schaumperlen und insbesondere beim Ausschäumen dieser zu Polystyrolschaumkörpern. Die Probleme lagen in der kontrollierten Begasung des Materials mit Wasserdampf bei definiertem Druck und definierter Temperatur sowie bei der anschließenden kontrollierten Kühlung. Auch hierfür gab es keine kommerziell verfügbare Anlage im Labormaßstab.

⁹⁵ Die Versuche hierzu wurden von Dr. M. Ciesielski durchgeführt.

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurden zwei Verfahren angewandt, mit denen diese Probleme gelöst oder umgangen werden können, so dass es gelang, Polystyrolschaumkörper mit einer für den B2-Test geeigneten Geometrie im Labor zu erzeugen.

Methode A:

Hierbei wird das EPS mit den gewünschten Additiven gründlich vermischt und in gasdicht verschlossenen Metallrohren bei ca. 180-200 °C im Heißluftofen zusammen gesintert. Die Rohre werden erst in Eiswasser und dann in flüssigem Stickstoff abgeschreckt, um ein Ausgasen des Pentans beim Öffnen zu verhindern. Auf diese Weise entstehen Polystyrolstangen, die sowohl die Additive als auch das Treibmittel enthalten. Die Stangen werden nach Kühlung in flüssigem Stickstoff in einer Labormühle zerkleinert, wobei man ein schäumbares Granulat erhält. Dieses weist eine breite Größenverteilung auf, so dass mit Hilfe von Sieben die Fraktion mit der zur Schaumerzeugung geeigneten Größe abgetrennt werden muss. Diese Methode ist gut geeignet, um einzelne Additiv-Formulierungen schnell und einfach in EPS einzuarbeiten. Allerdings erhält man keine vollständig homogene Schmelze. Zudem ist das Granulat von unregelmäßiger Form, was später zu Lücken in den fertigen Schäumen und zu einer verminderten Haftung der Schaumpartikel untereinander führt.



Abbildung 13: Links: die verwendeten Metallrohre und die darin entstandenen pentan- und additivhaltigen Polystyrolstangen; rechts: vorgeschäumte Schaumpartikel. Trotz vorheriger Siebung des ungeschäumten Granulats fallen Größe und Form äußerst unterschiedlich aus; Quelle: eigene Bilder.

Für das Vor- und Nachschäumen wird ein spezieller Druckbehälter verwendet. Dieser ist mit einem Thermometer, einem Barometer, einem Überdruckventil und einem manuellen Druckminderungsventil ausgerüstet. Beim Vorschäumen wird der Boden mit Wasser bedeckt und das Granulat darüber auf einen Siebeinsatz gegeben. Beim Nachschäumen kommen eigens angefertigte, mit Bohrungen versehene Formbehälter

zum Einsatz. Das Wasser wird erhitzt und der entstehende Wasserdampf dringt durch die Löcher des Siebs bzw. durch die Bohrungen der Formbehälter und bringt wie beim industriellen Prozess (vgl. Kapitel 1.3.2) das Pentan zum Sieden. Dabei entsteht ein Überdruck von ca. 1,2 bis 1,3 bar, wodurch die Temperatur des Wasserdampfs auf über 100 °C steigt. Mit Hilfe des manuellen Druckminderungsventils kann dann durch Ablassen des Drucks die Temperatur sehr genau geregelt werden. Nach dem Vorschäumen werden die Schaumpartikel 1-3 Tage zwischengelagert. Während dieser Zeit findet ein Druckausgleich zwischen den Schaumzellen und der Umgebung statt. Anschließend werden die Schaumpartikel in die oben beschriebenen Formbehälter gefüllt und zu Schaumkörpern ausgeschäumt. Spezielle Vorsicht ist beim Abkühlen geboten. Um ein Zusammenfallen der Schäume zu verhindern, wird eine Pumpe an das Druckminderungsventil angeschlossen und ein Unterdruck angelegt. Das führt zu einer effektiven Kühlung durch verdunstendes Wasser. Außerdem werden die noch weichen Schaumzellen entlastet, während die Temperatur noch oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt. Der Versuchsaufbau zur Erzeugung von Schaumkörpern ist in Abbildung 14 dargestellt.

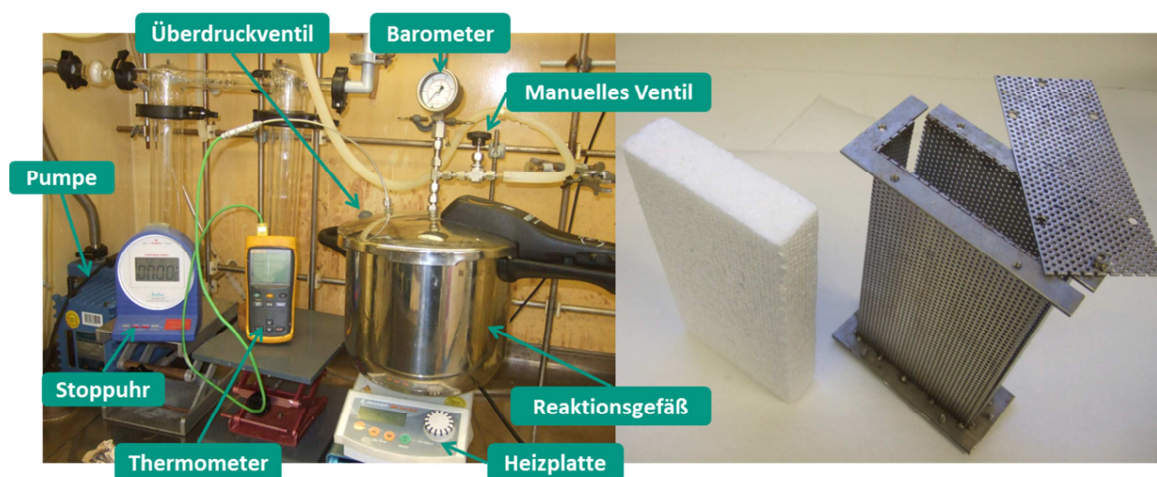


Abbildung 14: Links: Versuchsaufbau zur Erzeugung von Schaumkörpern; rechts: fertiger Schaumkörper und perforierter Formbehälter; Quelle: eigene Bilder.

Methode B:

Hierbei wird das EPS zusammen mit den gewünschten Additiven in einem Laborextruder bei einer Temperatur zwischen 140 und 200 °C aufgeschmolzen und zu einer homogenen Mischung verknetet. Um zu verhindern, dass dabei das Pentan entweicht, wird eine spezielle Konstruktion benötigt. Die Schmelze wird mit Hilfe einer eigens zu diesem Zweck konstruierten Extruderdüse, welche über eine isolierende Dämmplatte an ein Eisbad gekoppelt ist, unterhalb der Wasseroberfläche ausgetragen.

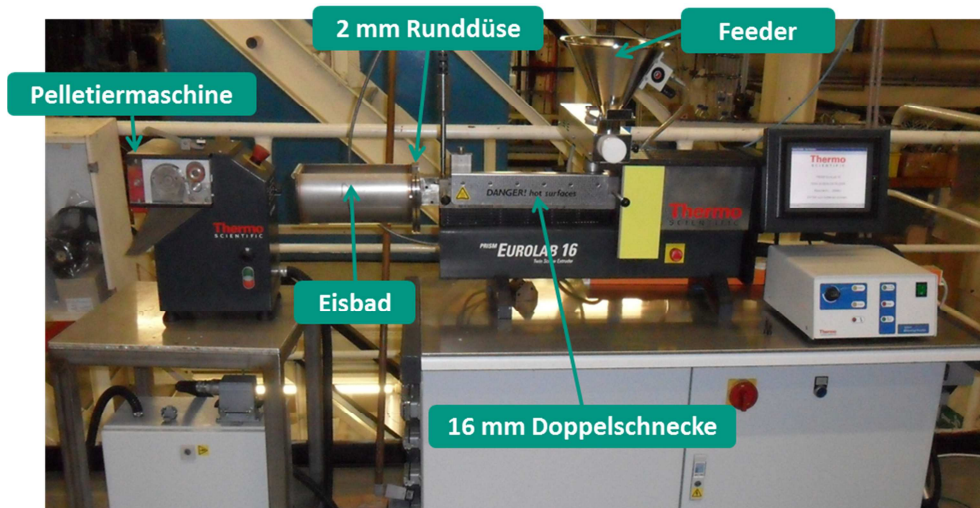


Abbildung 15: Doppelschnecken-Extruder mit angekoppeltem Eisbad und Pelletiermaschine; Quelle: eigenes Bild.

Der entstehende Strang wird auf diese Weise beim Austritt aus dem Extruder unter den Siedepunkt von Pentan abgeschreckt, so dass dieses im Polystyrol verbleibt. Der Strang wird außerdem durch eine Granuliermaschine (*Pelletiser*) angezogen und zu gleichförmigen und gleichgroßen Pellets zerschnitten. Der Pentangehalt der Pellets ist nur minimal geringer als der des eingesetzten EPS.

Entscheidend für die Ausführbarkeit dieser Methode ist, dass der Extruder an beiden Enden mit Polymerschmelze gasdicht verschlossen ist. Dann lassen sich im Extruder auch



Abbildung 16: Vorgesäumte Schaumpartikel nach Methode B; Quelle: eigenes Bild.

bei hohen Temperaturen ausreichend hohe Drücke erzeugen, um das Pentan im Polystyrol zu lösen. Da außerdem die Glasübergangstemperatur des EPS durch das enthaltene Pentan sehr niedrig ist, kann die Temperatur bis auf 140 °C abgesenkt werden. Somit kann auch die thermische Belastung bei der Herstellung von EPS simuliert werden. Dies ist besonders wichtig, um Additive in das Polystyrol einzuarbeiten, welche aufgrund niedriger Zersetzungstemperaturen den industriellen Extrusionsprozess nicht überstehen würden. Es lassen sich außerdem große Mengen Granulat auf einmal herstellen

und in einem kontinuierlichen Prozess verschiedene Fraktionen nacheinander extrudieren.

Die weitere Verarbeitung zu Schaumkörpern erfolgt wie für Methode A beschrieben. Beim Vorschäumen der Pellets entstehen zunächst linsenförmige Schaumpartikel. Der

Grund dafür liegt in einem unterschiedlichen Schäumverhalten der glatten, durch Abschrecken des Strangs im Eisbad erzeugten Seite und der rauen, beim Schneiden durch den Pelletiser erzeugten Seite der Pellets (Abbildung 16). Durch das Nachschäumen werden dann deutlich homogenere Schaumkörper erhalten, als es nach Methode A möglich ist. Die Dichte eines aus diesem Granulat erzeugten Polystyrolschaums liegt üblicherweise zwischen 12 und 25 g/l.

3.2.4 Durchführung der B2-Tests

In Vorbereitung für die B2-Tests wurden die fertigen Schaumkörper zunächst mit einer Bandsäge auf eine Höhe von 200 mm, eine Breite von 90 mm und eine Dicke von 20 mm zurechtgeschnitten. Anschließend wurden die Proben bei einer Temperatur von 60 °C im Heißluftofen 7-14 Tage getrocknet um restliches Pentan und Wasser zu entfernen. Von jedem so präparierten Schaum wurde die Dichte bestimmt.

Bei einer kürzeren Lagerung kann es beim Anzünden der Schäume zu einem sogenannten *Flashover* kommen. Dabei brennt restliches Pentan entlang der Oberfläche des gesamten Schaums schlagartig ab, wodurch eine Wertung des B2-Tests nicht mehr möglich ist.

Für die B2-Tests wurde der Brenner zunächst senkrecht aufgehängt und abseits der Probe entzündet. Die Flamme wurde auf eine Höhe von 20 mm eingestellt und der Brenner anschließend in einem Winkel von 45° zur Senkrechten ausgerichtet. Dann wurden die Schaumkörper mit einer Markierung in einem Abstand von 150 mm zu der dem Brenner zugewandten Kante versehen und in einem Abstand von 16 mm zu diesem vertikal aufgehängt (vgl. Kapitel 1.6.4).

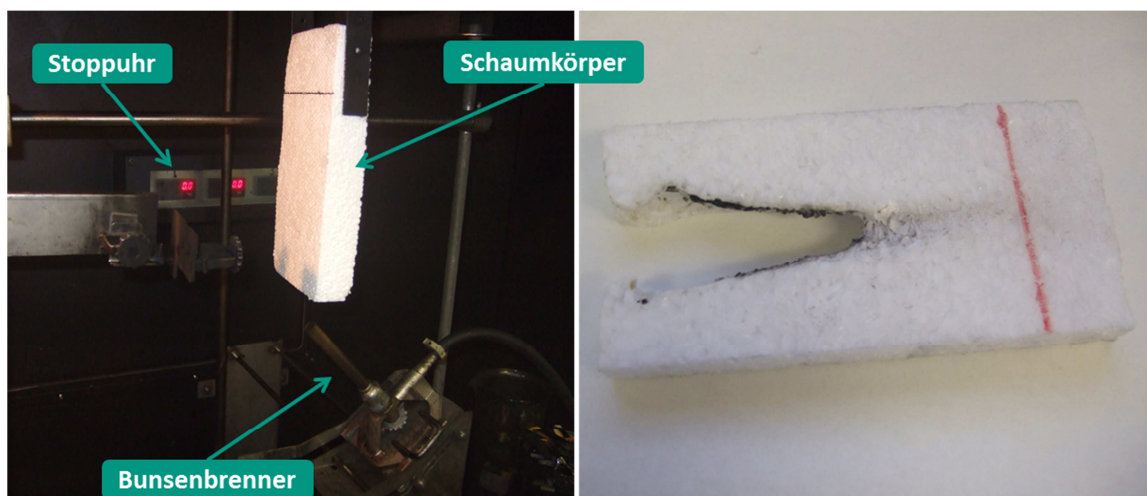


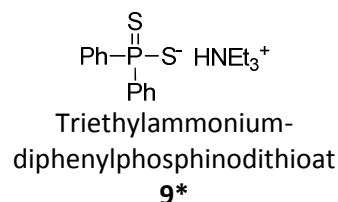
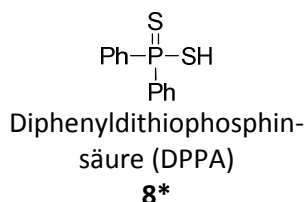
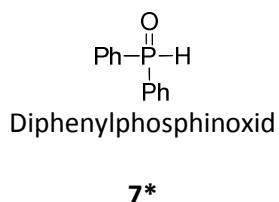
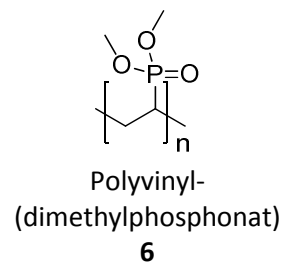
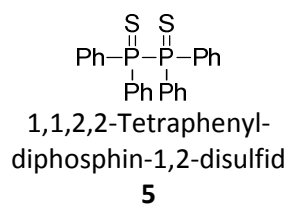
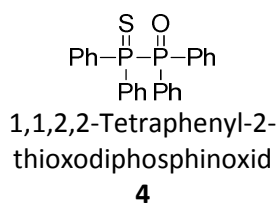
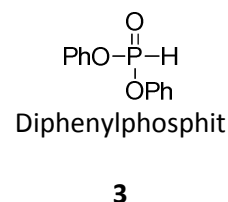
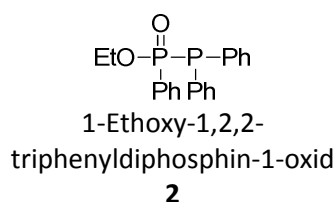
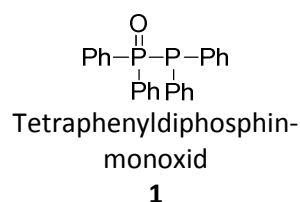
Abbildung 17: Links: Versuchsaufbau der UL94-Apparatur für den B2-Test; rechts: Schaumkörper nach bestandem B2-Test; Quelle: eigene Bilder.

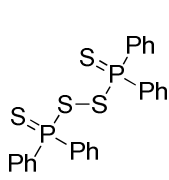
Mit Hilfe eines Schiebers wurde dann der Brenner unter den Schaumkörper - und dieser somit in Kontakt zur Flamme gebracht. Von nun an wurde die Zeit gestoppt, welche die Flamme benötigte, um die Markierung zu erreichen. Vergingen dabei mehr als 20 Sekunden oder verlöschte die Flamme zuvor von selbst, galt der Test als „bestanden“ und der Schaum wurde der Kategorie B2 zugeordnet. Vergingen weniger als 20 Sekunden, wurde der Test entsprechend als „nicht bestanden“ gewertet und der Schaum der Kategorie B3 zugeordnet (vgl. Kapitel 1.5.3). Der Aufbau der UL94-Apparatur und ein Schaumkörper nach bestandem B2-Test sind in Abbildung 17 dargestellt.

3.3 Verbindungen im Screening

3.3.1 Phosphorbasierte Verbindungen

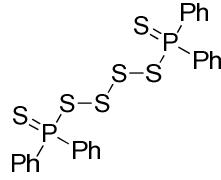
Die im Rahmen dieser Promotionsarbeit als Flammschutzmittel für Polystyrol eingesetzten phosphorbasieren Verbindungen, sind in Abbildung 18 dargestellt. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Verbindungen wurden eigens zu diesem Zweck synthetisiert. Die Synthesen werden in Kapiteln 4 ausführlich behandelt.





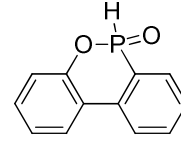
Bis(diphenylphosphinothioyl)disulfid (BDPS)

10*



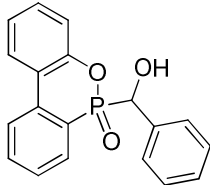
Bis(diphenylphosphinothioyl)tetrasulfid

11*



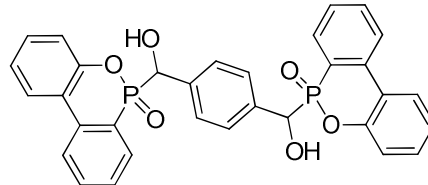
6H-Dibenzo[*c,e*][1,2]-oxaphosphinin-6-oxid (DOPO)

12



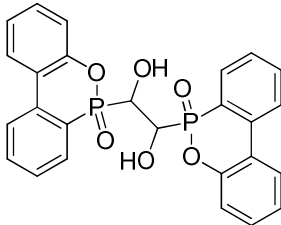
6-(Hydroxy(phenyl)methyl)-6H-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-oxid

13



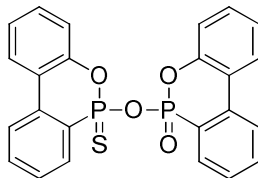
6,6'-(1,4-Phenylenebis(hydroxymethyl))bis(6H-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-oxid)

14



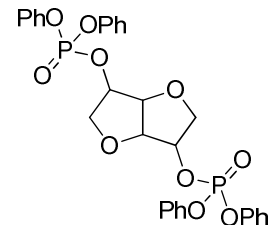
6,6'-(1,2-Dihydroxyethan-1,2-diyl)bis(6H-dibenzo[*c,e*][1,2]-oxaphosphinin-6-oxid)

15



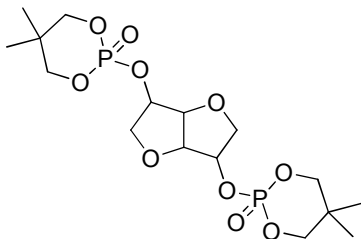
6,6'-Thiobis(6H-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinin-6-oxid)

16



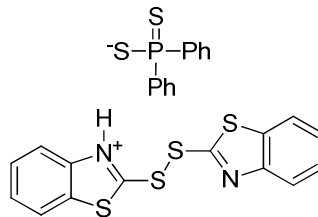
Hexahydrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diyl-tetraphenylbis(phosphat) (ISTP)

17



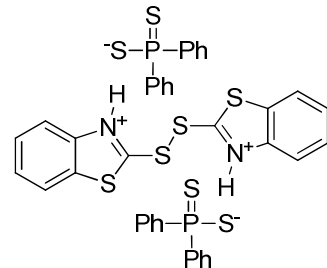
2,2'-((Hexahydrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diyl)bis(oxy))bis(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid)

18



2-(Benzo[*d*]thiazol-2-yl)disulfanylbenzo[*d*]thiazol-3-ium-diphenylphosphinodithioat

19*



2,2'-Disulfandiylbis(benzo[*d*]thiazol-3-ium)-bis(diphenylphosphinodithioat)

20*

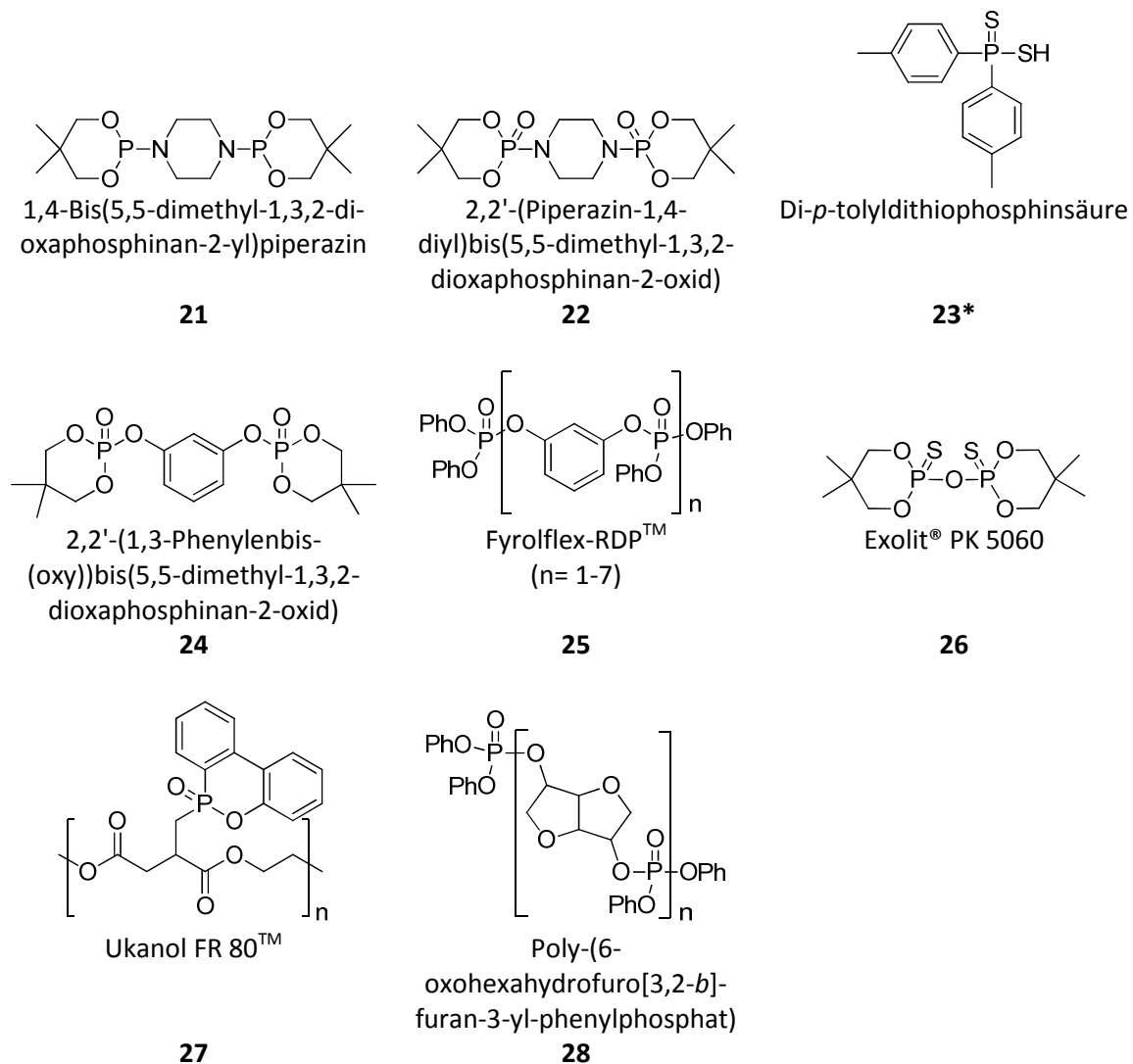
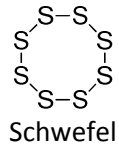


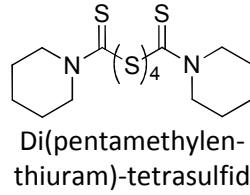
Abbildung 18: Phosphorverbindungen die auf ihre Tauglichkeit als Flammschutzmittel für Polystyrol überprüft wurden. Mit * gekennzeichnete Verbindungen wurden eigens zu diesem Zweck synthetisiert.

3.3.2 Synergisten

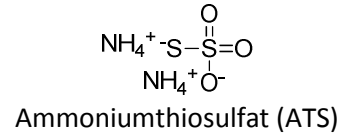
In diesem Kapitel werden die Verbindungen vorgestellt, welche im Rahmen dieser Promotionsarbeit als Synergisten für phosphorasierte Flammschutzmittel in Polystyrol eingesetzt wurden (Abbildung 19). Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Verbindungen wurden eigens zu diesem Zweck synthetisiert. Die Synthesen werden in Kapiteln 4 ausführlich behandelt. In den folgenden Kapiteln wird der besseren Verständlichkeit halber die Bezeichnung „Synergist“ (S) weiterhin für die Verbindungen der Abbildung 19 verwendet, auch für solche, bei denen tatsächlich keine synergistische Wirkung beobachtet wurde. Außerdem wird diese Bezeichnung im Folgenden auch verwendet, wenn die Beladungen der Polystyrolprüfkörper darauf hindeuten, dass es sich bei einer Verbindung aus Abbildung 19 um das eigentliche Flammschutzmittel handeln könnte.



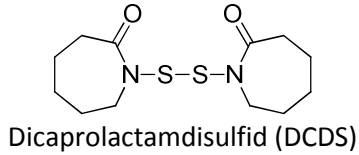
29



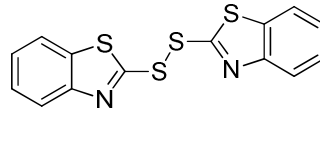
30



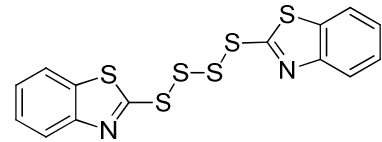
31



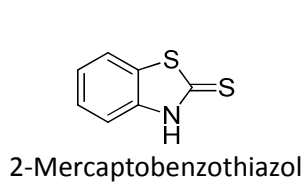
32



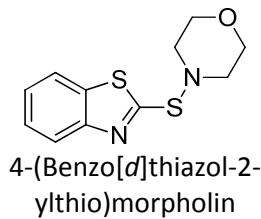
33



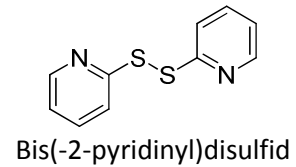
34*



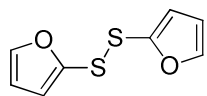
35



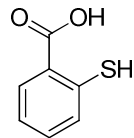
36



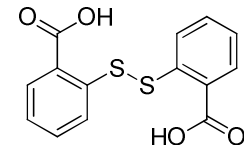
37



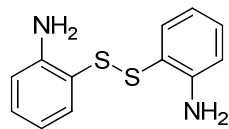
46



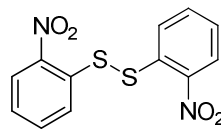
39



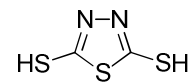
40



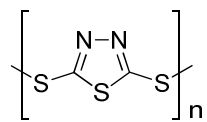
41



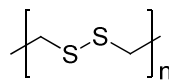
42



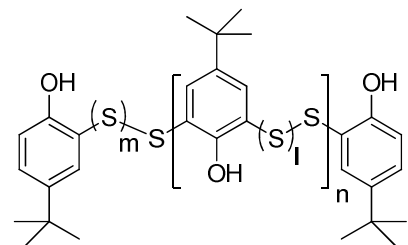
43



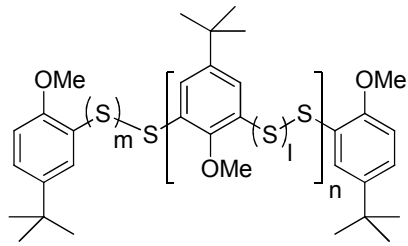
44*



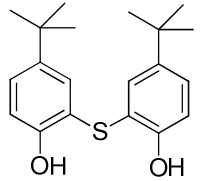
45



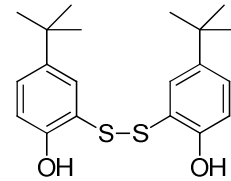
46



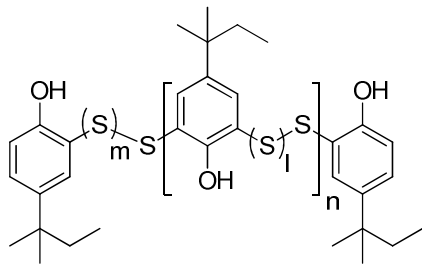
Poly-(5-(*t*-butyl)-2-methoxybenzol-1,3-dithiol)
47*



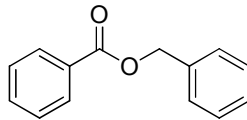
2,2'-Thiobis-(4-(*t*-butyl)phenol)
48*



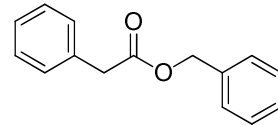
2,2'-Di-(4-(*t*-butyl)phenol)disulfid
49*



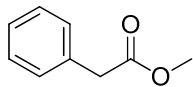
Vultac® 3
50



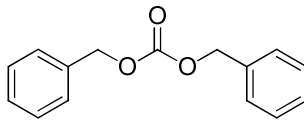
Benzylbenzoat
51



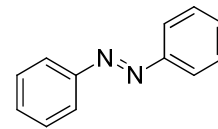
Benzyl-2-phenylacetat
52



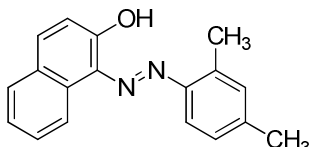
Methyl-2-phenylacetat
53



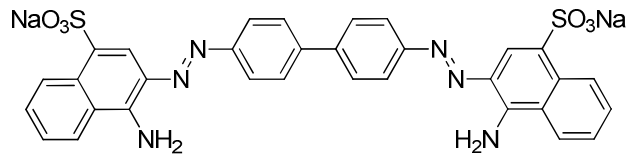
Dibenzylcarbonat
54



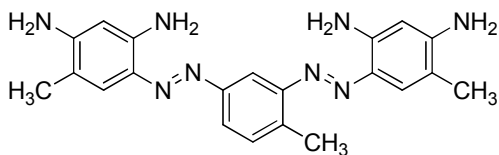
Azobenzol
55



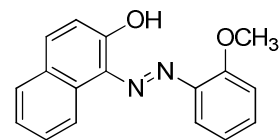
Sudan® II
56



Kongorot
57



Bismarck Brown Y
58



Sudan® Red G
59

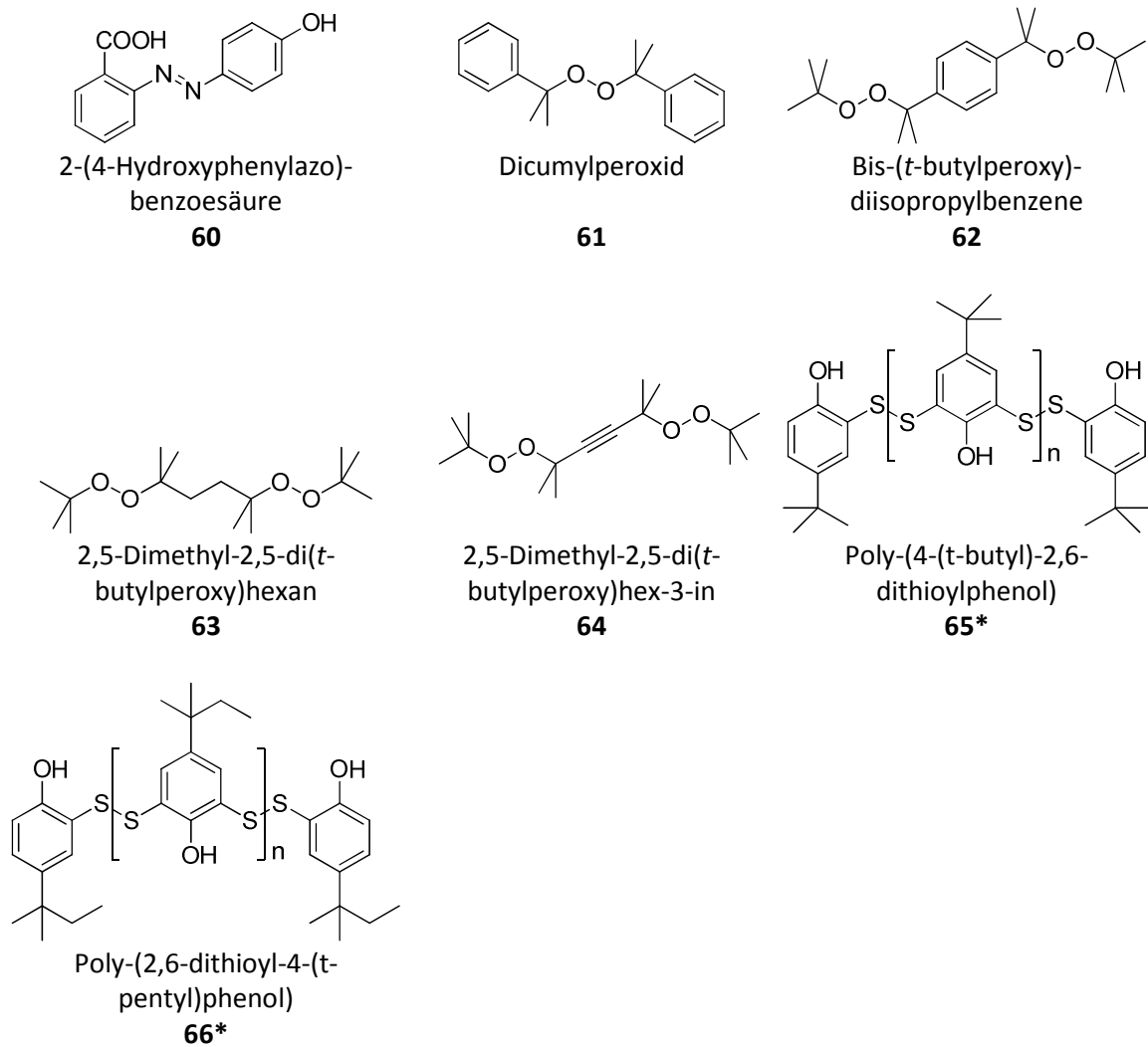


Abbildung 19: Verbindungen die auf ihre Tauglichkeit als Synergist für phosphorasierte Flammschutzmittel in Polystyrol untersucht wurden. Mit * gekennzeichnete Verbindungen wurden eigens zu diesem Zweck synthetisiert. Die Verbindungen **65** und **66** unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich von den kommerziellen Produkten **46** und **50** und wurden daher getrennt aufgeführt.

3.4 Flammschutzergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen Flammschutztests vorgestellt. Dabei wird eine chronologische Reihenfolge entsprechend der Durchführung der Versuche im Labor eingehalten, da die Erkenntnisse aus diesen jeweils in die Auswahl weiterer Substanzen eingeflossen sind.

In Abbildung 20 sind die ersten der getesteten Verbindungen dargestellt. Diese wurden aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung am Phosphoratom und der guten Verfügbarkeit ausgewählt.

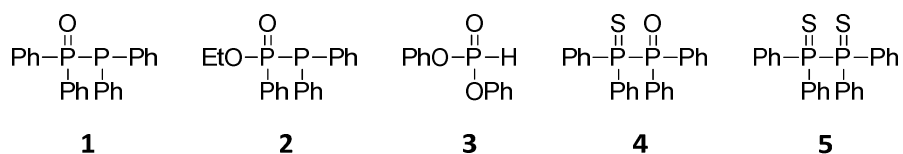


Abbildung 20: Die ersten getesteten Phosphorverbindungen.

Die Verbindungen **29-32** (Abbildung 21) wurden als erste Synergisten getestet und dazu mit den Verbindungen **1-5** kombiniert.

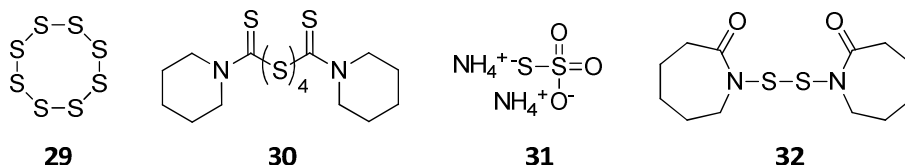


Abbildung 21: Die ersten getesteten Synergisten.

Die Ergebnisse der UL94-Tests sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In dieser sowie in den folgenden Tabellen dieses Kapitels ist jeweils dargestellt, welches Flammschutzmittel (FR, engl. *flame retardant*) und welcher Synergist (S) miteinander kombiniert - und in welchem prozentualen Anteil, gemessen am Gesamtgewicht der Probe, diese jeweils eingesetzt wurden. Für alle verwendeten Verbindungen ist die TGA-Analytik als „T_d (1%)“ angegeben, d.h. die Temperatur, bei der 1 % Masseverlust der eingewogenen Probe gemessen wurde. Der Wert T_d (1%) bezieht sich dabei auf das Flammschutzmittel (FR) bzw. auf den Synergisten (S), wenn die zugehörige Zeile keinen Eintrag für ein Flammschutzmittel enthält. Es wird außerdem in relevanten Fällen die Glasübergangstemperatur (T_g) angegeben, normalerweise einmal pro Kombination aus Flammschutzmittel und Synergist. Die Glasübergangstemperatur von reinem Polystyrol beträgt 101 °C, wurde mit der verwendeten DSC-Messeinheit aber zu 108 °C bestimmt. Dies ist auf die Bestimmungsmethode und das verwendete Gerät zurückzuführen und wirkt sich entsprechend auch auf sämtliche andere T_g-Werte aus. Dadurch bleibt die Vergleichbarkeit untereinander gewährleistet.

Als erstes wurden die Verbindungen **1** und **2** getestet. Diese zeigten bei einer Beladung von 10 % ohne zusätzlichen Synergisten bereits gute Flammschutzeigenschaften. Die Kombination mit Schwefel verbesserte die Brandzeiten t_M noch einmal signifikant bei gleichzeitig verringerter Beladung. Die Tests mit elementarem Schwefel wurden zu Vergleichszwecken durchgeführt. Verbindung **1** wurde zusätzlich mit Di(pentamethylen-thiuram)tetrasulfid (**30**) kombiniert. Dieses enthält 50 % Schwefel und eine Kette aus 4 Schwefelatomen, weist aber wie elementarer Schwefel auch nur eine geringe eigene Flammschutzwirkung auf. Dabei wurde zum ersten Mal die synergistische Wirkung einer schwefelreichen organischen Komponente beobachtet. Massenspektrometrische Untersuchungen lassen allerdings darauf schließen, dass bei der Zersetzung von

Verbindung **30** giftiges Kohlenstoffdisulfid freigesetzt wird. Daher wurde **30** bei weiteren Tests nicht mehr berücksichtigt. Die beiden Diphosphine **1** und **2** haben einen sehr starken Weichmachereffekt auf Polystyrol. Da sie zudem hydrolyseempfindlich sind und sich mit der Zeit an der Luft zersetzen, wurden auch sie nicht weiter untersucht.

Tabelle 4: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
1	–	90,3	220	10	–	5,5
1	29	–	–	5	5	1,4
1	29	–	–	5	2	2,0
1	29	94,8	–	5	1	4,8
1	30	–	–	5	5	4,0
2	–	89,1	180	10	–	3,9
2	29	95,7	–	5	2	1,0
3	–	101,3	–	10	–	10,6
3	29	103,1	–	5	2	1,6
3	29	–	–	2	3	6,2
3	31	–	–	2,5	5	25,1
3	32	–	–	2,5	5	35,8
4	–	109,2	220	10	–	19,7
4	29	–	–	2	3	3,5
4	31	–	–	4	5	14,9
4	32	103,7	–	3,5	5	6,6
4	32	–	–	3	5	10,3
4	32	–	–	2,5	5	9,4
4	32	–	–	2,5	4	10,1
4	32	–	–	2,5	3	12,6
5	–	105,6	190	10	–	31,0
5	29	–	–	2	3	2,9
5	31	–	–	4	5	10,3
5	32	105	–	3,5	5	8,0
5	32	–	–	3	5	11,6
5	32	–	–	2,5	5	9,4
5	32	–	–	2,5	4	13,3
5	32	–	–	2,5	3	7,2
–	31	–	135	–	5	60,0
–	32	103	160	–	5	60,0

Stattdessen kamen die Flammenschutzmittel **3-5** zum Einsatz. Als weitere Synergisten wurden Ammoniumthiosulfat (**31**) und Dicaprolactamdisulfid (**32**) ausgewählt. Letzteres wird kommerziell in großen Mengen als Vulkanisierungsmittel hergestellt und ist daher

auch in industriellem Maßstab gut verfügbar.⁹⁶ **32** (Schwefelgehalt 22 %) zeigte bei den Tests eine gute synergistische Wirkung mit den Verbindungen **4** und **5**, welche ohne zusätzlichen Synergisten selbst bei sehr hohen Beladungen von 10 % keine guten Ergebnisse lieferten. Dagegen hat Verbindung **31** trotz des hohen Schwefelgehalts (43 %) nur bei vergleichsweise hohen Beladungen in Kombination mit den FR **4** und **5** einen mäßigen Effekt. Die bisherigen Ergebnisse ließen darauf schließen, dass vor allem Moleküle, welche S-S-Brücken enthalten, potentielle Synergisten darstellen. Sowohl **31** als auch **32** sind aber aufgrund ihrer niedrigen Zersetzungstemperaturen ungeeignet für die Extrusion und aufgrund des enthaltenen Schwefels ungeeignet für die Suspensionspolymerisation. Vereinzelt wurden sie aber zu Vergleichszwecken mit weiteren FR getestet. Bei allen drei Flammschutzmitteln (**3-5**) wurden die besten Ergebnisse wiederum mit elementarem Schwefel erzielt. Es wurde keine Abhängigkeit von der chemischen Umgebung am Phosphoratom gefunden.

Proben, welche die Verbindungen **3** oder **5** enthalten, haben einen unangenehmen Geruch (phenolisch bei **3**, schweflig bei **5**) und können somit die geforderten Bedingungen nicht erfüllen. Daher wurden diese Verbindungen nicht weiter untersucht.

Die Verbindung **4** wurde trotz der etwas zu niedrigen Zersetzungstemperatur im Polystyrolschaumkörper zusammen mit **32** getestet (Tabelle 5). Es wurde außerdem eine Vergleichsprobe, welche nur **32** enthielt, getestet. In der Tabelle sind jeweils die Herstellungsmethode (vgl. Kapitel 3.2.1) sowie die Dichten der Schäume vermerkt. Die Dichten nach Methode A liegen üblicherweise zwischen 25 und 40 g/l. Nach Methode B sind Werte zwischen 12 und 25 g/l möglich, wie sie auch unter industriellen Bedingungen erzeugt werden.

Tabelle 5: Screening in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
4	32	A	35	3	5	B3
–	32	A	31	–	5	B3

Anhand der Dichte und der Beobachtungen während der Experimente lassen sich in einem gewissen Rahmen die Auswirkungen der Substanzen auf die mechanischen Eigenschaften der Schäume beurteilen. In dieser Hinsicht waren beide Proben unauffällig. Allerdings wurden beide Schäume nur mit B3 klassifiziert, die enthaltenen Substanzen sind daher nicht für den Flammschutz von Polystyrolschäumen geeignet.

⁹⁶ Rheinchemie, http://webshop.rheinchemie.com/download/DE_Rhenogran_CLD-80.pdf, Online 2012.

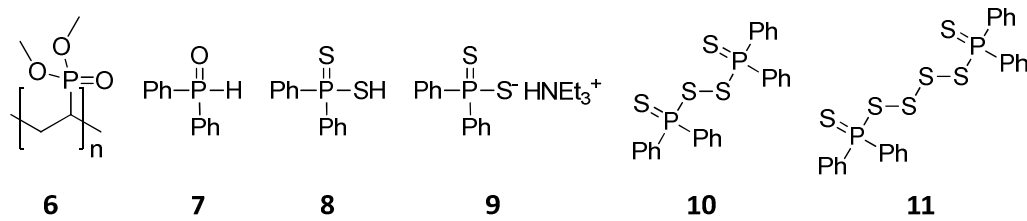


Abbildung 22: Übersicht über die Verbindungen **6-11**.

Weitere Flammstutztests wurden mit den Verbindungen **6-11** (Abbildung 22) ausgeführt. Die Verbindungen **6** und **7** wurden dabei ausgewählt, um die chemische Umgebung am Phosphoratom weiter zu variieren. Von **6** wurde außerdem aufgrund der polymeren Struktur ein nur minimaler Einfluss auf die T_g von Polystyrol erwartet. Die Verbindungen **8** und **9** wurden bereits im Hinblick auf die geplante Synthese von **10** und **11** getestet. Die Auswahl der beiden schwefelverbrückten Komponenten **10** und **11** stellte die logische Konsequenz aus der Erkenntnis dar, dass Disulfide eine synergistische Wirkung zeigen. Auf diese Weise konnten Flammstutzmittel und Synergist in derselben Verbindung vereint werden.

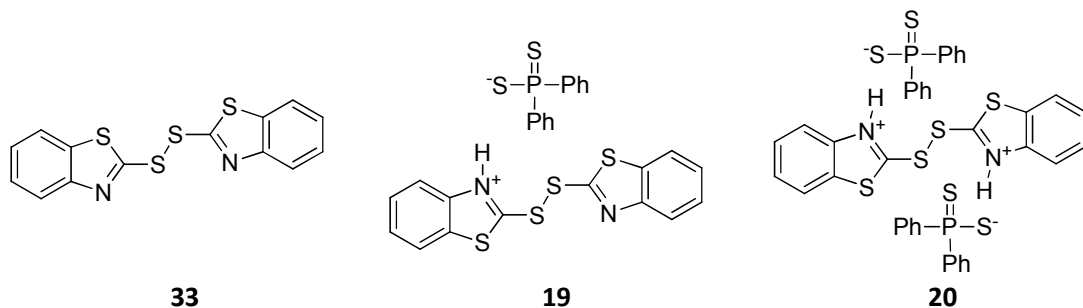


Abbildung 23: Verbindung **33** wurde als Synergist eingesetzt. Bei den Verbindungen **19** und **20** wurden Flammstutzmittel und Synergist in Form eines Salzes miteinander vereint.

Als weiterer Synergist wurde Verbindung **33** ausgewählt. Diese ist, wie **32**, bereits als Vulkanisierungsmittel auf dem Markt etabliert.⁹⁷ Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Verbindungen **19** und **20** stellen einen weiteren Versuch dar, Flammstutzmittel und Synergist in derselben Verbindung zu vereinen. Da Salze normalerweise schlecht in Polymeren löslich sind, sollte so außerdem der Weichmachereffekt verringert werden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

⁹⁷ *Material Safety Data Sheet*, [http://www.lookchem.com/msds/2%2c2'-DIBENZOTHIAZOLYL-DISULFIDE\(120-78-5\).pdf](http://www.lookchem.com/msds/2%2c2'-DIBENZOTHIAZOLYL-DISULFIDE(120-78-5).pdf), Online **2012**.

Tabelle 6: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
4	33	105,4	220	2,5	5	24,0
5	33	93	190	2,5	5	36,4
6	–	–	–	5	–	45,8
6	33	106,9	–	2,5	5	48,8
7	–	110,1	145	10	–	16,9
7	29	–	–	2	3	7,1
7	31	–	–	2,5	5	15,6
7	32	108	–	3,5	5	8,3
7	32	–	–	2,5	5	8,2
7	32	–	–	2,5	4	15,6
7	33	104,5	–	2,5	5	12,5
8	–	110,1	195	5	–	1,3
8	29	–	–	2,5	2,5	4,0
8	31	–	–	3,5	5	3,0
8	32	–	–	3,5	5	4,5
8	33	103,8	–	2,5	5	7,1
9	–	96,0	165	5	–	24,7
9	29	–	–	5	2,5	1,3
9	33	–	–	2,5	5	53,8
10	–	106,7	245	5	–	2,5
10	29	–	–	2,5	2,5	1,9
10	32	100	–	3,5	5	13,0
10	32	–	–	3	5	8,9
10	32	93,4	–	2,5	5	11,5
10	33	–	–	2,5	5	1,6
10	33	–	–	2,5	4	1,3
10	33	–	–	1,5	5	0,5
10	33	98,9	–	1,5	4	3,2
10	33	–	–	1	3,5	12,7
11	–	107,5	230	5	–	4,0
11	29	–	–	2,5	2,5	4,6
11	33	97,1	–	2,5	5	1,6

Die Verbindung **6** zeigte weder allein, noch in Kombination mit **33** eine FlammSchutzwirkung und wurde daher von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Die sehr preisgünstige und leicht zugängliche Verbindung **7** wies moderate FlammSchutzeigenschaften auf. Sowohl die reine Substanz, als auch die Mischungen mit elementarem Schwefel, Verbindung **32** und Verbindung **33** führten zu selbstverlöschenden Proben. Die Brandzeiten t_M lagen hier jedoch zum einen oberhalb der Grenze von 5 Sekunden (vgl. Kapitel 3.2.2), zum anderen traten bei allen

angefertigten Proben unangenehme Gerüche auf. Dies ist mit der niedrigen Zersetzungstemperatur begründbar, die außerdem eine Anwendung in XPS ausschließt. In Kombination mit Synergist **32** färbten sich die Proben zudem unter starker Geruchsentwicklung schwarz, was auf eine Reaktion der beiden Verbindungen zurückzuführen ist. Mit dem neu hinzugekommenen Synergisten **33** wurde keine gesteigerte FlammSchutzeffizienz erreicht. Auch die Verbindungen **4** und **5** wurden nachträglich mit **33** kombiniert, wobei allerdings noch schlechtere Ergebnisse erzielt wurden.

Erheblich besser fielen die Tests mit den chemisch verwandten Verbindungen **8-11** aus. Die Verbindungen **8**, **10** und **11** zeigten dabei mit Beladungen von nur 5 % ohne zusätzlichen Synergisten bereits hervorragende FlammSchutzwirkungen, während das Triethylammoniumsalz **9** nur in Kombination mit elementarem Schwefel wirksam war. Die Mischungen aus Verbindung **8** und den Synergisten **31**, **32** und **33** zeigten ebenfalls gute FlammSchutzwirkungen, wobei zwar die Menge an **8** verringert werden konnte, stattdessen allerdings höhere Gesamtbeladungen benötigt wurden als ohne Synergist. Verbindung **8** kommt dennoch nicht als FlammSchutzmittel in Betracht, da sie sich im Verlauf von einigen Monaten unter Bildung von H₂S langsam zersetzt. Auch die Probenkörper wiesen einen deutlichen Geruch nach H₂S auf.

Dieses Problem konnte durch die Synthese des phosphorbasierten Disulfids **10** umgangen werden. Diese Verbindung weist eine deutlich höhere thermische Stabilität als **8** auf und zeichnet sich – neben der eigenen FlammSchutzwirkung – auch durch besonders gute Ergebnisse in Kombination mit Verbindung **33** und seine Geruchsfreiheit aus. Selbiges trifft auf das Tetrasulfid **11** zu, wobei dieses sowohl bei der Synthese (vgl. Kapitel 4.1) als auch unter thermischer Belastung elementaren Schwefel freisetzt. Das beeinträchtigt zwar nicht die FlammSchutzeffizienz, führt aber wieder zu einer geringen Geruchsbildung. Verbindung **10** stellt daher in dieser Reihe das einzige potentiell anwendbare FlammSchutzmittel dar. Dabei kommen zunächst sowohl die Möglichkeit einer 1-Komponenten-Lösung (nur **10**) als auch einer Mischung aus **10** und Synergist **33** in Betracht. Um die jeweiligen Vor- und Nachteile abzuwägen, wurde Verbindung **33** weiter untersucht (Tabelle 7).

Tabelle 7: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M(UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	Tg [°C]	T _d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t _M (UL94) [s]
–	33	99,7	220	–	7,5	2,4
–	33	100,5	–	–	5	5,3
19	–	105	210	5	–	44,5
20	–	102,9	200	5	–	29,5

Auffälligstes Merkmal dabei ist, dass **33** auch ohne eine zusätzliche Phosphorverbindung eine sehr gute Flammenschutzwirkung in festem Polystyrol aufweist (der Verständlichkeit halber wird Verbindung **33** jedoch weiterhin als Synergist bezeichnet). Die thermische Beständigkeit von **33** ist ausreichend hoch für die Extrusion. Die Verbindung selbst und die damit hergestellten Polymerproben haben einen schwachen, aromatischen Geruch, der aber für die Anwendbarkeit als unkritisch eingeschätzt wurde. Negativ fällt der starke Weichmachereffekt von **33** auf, der auch schon in Kombination mit den Flammenschutzmitteln **5**, **10** und **11** beobachtet wurde (Tabelle 6).

Um diesen einzuschränken, wurden die Verbindungen **19** und **20** synthetisiert. Bei diesen handelt es sich um Salze, welche geringe Auswirkungen auf die Glasübergangstemperaturen haben. Zudem wurde hier jeweils ein potentes Flammenschutzmittel (**8**) mit einem Synergisten in derselben Verbindung vereint. Besonders Verbindung **19** zeigte, wie erwartet, einen deutlich geringeren Einfluss auf die T_g , allerdings hatten die beiden Salze keinerlei nennenswerte Flammenschutzwirkung mehr. Dieses Ergebnis korreliert mit den Brandtests der Verbindung **9**. Offensichtlich sind diese Salze nicht in der Lage, eine für den Flammenschutz aktive Spezies zu generieren. Massenspektrometrische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verbindungen **8**, **10**, **11**, **29**, **32**, und **33** bei der Zersetzung sämtlich große Mengen an S_2 -Fragmenten erzeugen. Für die Salze **9**, **19** und **20** konnte ein solcher Effekt nicht beobachtet werden. Neben der offensichtlichen Erkenntnis, dass Disulfide effektive Flammenschutzmittel darstellen, ist dies ein weiterer Hinweis darauf, dass die Flammenschutzwirkung durch S_2 -Einheiten erzielt wird. Um weitere Informationen zum Flammenschutzmechanismus zu gewinnen, wurden an bestimmten Verbindungen TD-MS Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse dazu werden in Kapitel 3.5 diskutiert.

Abgeschlossen wurde die Eignungsprüfung der Verbindungen **10**, **11** und **33** durch Anfertigung und Brandtests von entsprechenden Schaumkörpern. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Screening in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
10	–	A	28,1	5	–	B2
10	32	A	45,5	3	5	B3
10	33	B	53	1,5	5	B2
10	33	A	27,1	1,5	4	B2
11	–	A	24,1	5	–	B2
11	33	A	27,3	1	4	B2
–	33	A	36,7	–	7	B3
–	33	A	33,4	–	5	B3

Während Verbindung **33** alleine in festem Polystyrol noch zu selbstverlöschenden Proben mit sehr geringen Brandzeiten geführt hat, konnte dieses Ergebnis im Schaum nicht bestätigt werden. Die angefertigten Proben bestanden die Tests nicht und wurden jeweils mit B3 bewertet. Die Schäume der Verbindungen **10** und **11** hingegen bestanden die Tests sowohl ohne Zusatz eines Synergisten, als auch in Kombination mit Verbindung **33**. Die Schaumkörper enthielten dabei Gesamtbeladungen an Additiven von 5 bzw. 5,5 % und wurden mit B2 bewertet. Die Dichten der Schäume lagen mit Werten von 24,1 bis 28,1 g/l bis auf eine abweichende Probe (53 g/l) in einem guten Bereich. Wie bereits die festen Polystyrolproben wiesen auch die Schäume, welche Verbindung **11** enthielten, einen leicht muffigen Geruch auf, so dass diese Verbindung trotz guter sonstiger Bewertung nicht zur Anwendung kommen kann.

Verbindung **10** erfüllt bisher alle gestellten Anforderungen zur Anwendung in XPS. Eine endgültige Beurteilung der Tauglichkeit und der benötigten Beladungen kann nur unter industriellen Bedingungen erfolgen und ist nicht Bestandteil dieser Arbeit. Dazu gehört auch die Evaluierung des Weichmachereffekts von **33**. Durch Verwendung dieses Synergisten lässt sich zwar die Gesamtbeladung an Flammschutzadditiven gegenüber der Variante ohne Synergist nicht weiter senken, die deutlich verringerte Menge an **10** würde allerdings zu Kostenersparungen führen.

Damit wurden die ersten potentiellen Lösungen für XPS gefunden. Sowohl **10** als auch **33** sind allerdings aufgrund der enthaltenen Schwefelatome nicht für die Anwendung in EPS zu gebrauchen. Im Verlauf der Arbeiten wurden nun weitere Phosphorverbindungen eingesetzt und mit den bisher verwendeten Synergisten kombiniert. Dabei wurden zunächst Verbindung **12** (DOPO) und deren Derivate **13-16** untersucht (Abbildung 24).

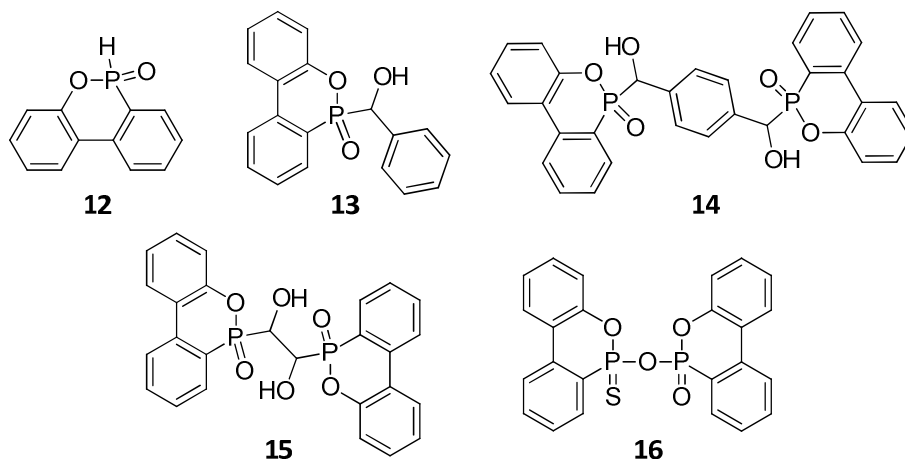


Abbildung 24: DOPO (**12**) und dessen Derivate **13-16**.

DOPO wird bereits seit längerer Zeit in einigen Kunststoffen erfolgreich als Flammschutzmittel eingesetzt.⁹⁸ **12** wirkt in der Gasphase durch Freisetzung von PO-Radikalen. Dabei wird zunächst unter thermischer Belastung die P-H-Bindung homolytisch gebrochen, woraufhin das Molekül weiter zu PO-Radikalen und dem vergleichsweise stabilen Dibenzofuran zerfällt. Dieser Wirkungsmechanismus wurde bereits ausgiebig untersucht und in der Fachliteratur beschrieben.⁹² Die generelle Tauglichkeit von DOPO und einigen Derivaten als Flammschutzmittel von Polystyrolschäumen wurde daher untersucht.⁹⁹

DOPO selbst ist bis mindestens 200 °C thermisch stabil. Da es allerdings unter den Bedingungen der TGA verdampft, ist keine genaue Zersetzungstemperatur bekannt. In Kombination mit den Synergisten **29**, **32** und **33** fanden bereits bei niedrigeren Temperaturen beim Einarbeiten in die Polystyrolproben Reaktionen zwischen den Verbindungen statt, welche anhand von Verfärbungen und Geruchsentwicklungen der Proben erkannt wurden. Dieses Verhalten ist der reaktiven P-H-Bindung geschuldet. Bei den Verbindungen **13-15** wurde diese durch Addition an die entsprechenden Aldehyde (Benzaldehyd, Terephthalaldehyd und Glyoxal) maskiert,¹⁰⁰ um eine Reaktion mit den Synergisten zu vermeiden. Die Addition ist bei hohen Temperaturen reversibel,⁹³ so dass in der Flamme wiederum DOPO freigesetzt wird.

Die Flammschutzergebnisse der DOPO-Derivate sind in Tabelle 9 dargestellt. Dabei hat sich gezeigt, dass neben Verbindung **12** auch die Verbindungen **13** und **15** mit den eingesetzten Synergisten reagieren und daher – trotz teilweise guter Brandzeiten – als Flammschutzmittel ungeeignet sind. Dies ist wiederum auf die Reversibilität der Addition von DOPO an die entsprechenden Aldehyde zurückzuführen. **12** und **15** sind zudem starke Weichmacher. Verbindung **16** zeigte mit Synergist **32** eine gute Flammschutzwirkung, wurde aber aufgrund der vergleichsweise aufwendigen Synthese nicht weiter untersucht.

Tabelle 9: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
12	29	–	>200	7	3	0,8
12	33	98,1	–	2,5	5	3,5
13	29	–	180	5	2	1,5
13	32	97,0	–	4	5	8,5
13	32	–	–	4	4	12,9

⁹⁸ Sanko Chemical Co., Ltd., US 3702878, **1972**.

⁹⁹ BASF AG, WO2006058734 A1, **2006**.

¹⁰⁰ S. Seibold, *Halogenfrei flammgeschützte Epoxidharzsysteme auf der Basis von Präformulierungen*, Dissertation Universität Heidelberg, **2007**.

13	33	102,3	–	3,5	5	1,7
13	33	–	–	2,5	5	2,7
14	29	–	210	5	2	2,1
14	32	98,2	–	4	5	23,7
14	32	–	–	4	4	21,4
14	33	101,1	–	3	5	1,0
14	33	–	–	2	5	3,6
15	29	–	230	2,5	2,5	2,3
15	32	96,3	–	4	5	13,0
15	32	–	–	4	4	25,5
16	33	–	290	2,5	5	5,0

Verbindung **14** ist thermisch stabil genug, um ohne Zersetzung oder Reaktion mit den eingesetzten Synergisten in Polystyrol eingearbeitet zu werden. Die Substanz selbst sowie die beladenen Polymerproben riechen nur sehr schwach nach Terephthalaldehyd (zum Vergleich: **13** riecht stark nach Benzaldehyd). **14** ist nur sehr wenig löslich in Polystyrol, die Absenkung der T_g ist daher hauptsächlich auf den Synergisten zurückzuführen. Aufgrund der guten Brandzeiten in Kombination mit **33** wurden B2-Tests an Schaumkörpern durchgeführt (Tabelle 10).

Tabelle 10: Screening in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
14	33	A	25,0	2	5	B3
14	33	B	19,0	2	4	B3
14	33	B	21,6	4	4	B3

Die Dichten der Schäume lagen nach beiden Herstellungsmethoden in einem sehr guten Bereich, allerdings konnte keiner der Schaumkörper den B2-Test bestehen. Eine mögliche Erklärung hierfür stellt die schlechte Löslichkeit von **14** in Polystyrol dar. So kann davon ausgegangen werden, dass **14** nicht homogen verteilt in den Proben vorliegt, sondern in Form kleiner Körnchen. Bei der großen spezifischen Oberfläche der Schäume können dann keine ausreichenden Mengen an flammschutzaktiver Spezies freigesetzt werden. Bei den Tests der Verbindungen **12-16** konnte kein Vorteil von DOPO-Derivaten gegenüber anderen phosphororganischen Verbindungen festgestellt werden. Es wurden daher keine weiteren Verbindungen dieser Substanzklasse untersucht.

Wie DOPO-haltige Verbindungen sind auch Derivate von Di- oder Triphenylphosphat und 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-oxid (DDPO) bereits erfolgreich als Flammschutzmittel eingesetzt worden.¹⁰¹ Bei den Verbindungen **17** (ISTP) und **18** wurden jeweils zwei

¹⁰¹ M. Rakotomalala, *Synthesis and Investigation of Heterocyclic Organophosphorus Compounds as Flame*

solcher Gruppen über eine Isosorbid-Brücke miteinander verbunden (Abbildung 25). Dadurch sollte zum einen der Weichmachereffekt, welcher von kleinen sphärischen Molekülen und besonders von Phosphaten hervorgerufen wird, durch die strangförmige Struktur eingeschränkt werden¹⁰². Zum anderen sollte dies eine ausreichende thermische Stabilität der Verbindungen gewährleisten. Das Isosorbid als Brückenmolekül wurde gewählt, da es aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wird und kommerziell in großem Maßstab verfügbar ist.^{103,104}

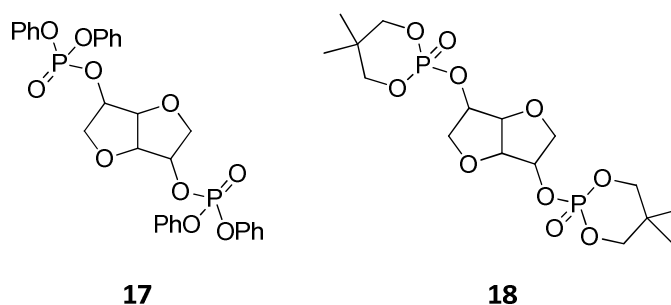


Abbildung 25: Die Verbindungen **17** und **18** sind jeweils mit Isosorbid verbrückt, das aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wird.

Tabelle 11: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
17	–	105,4	265	5	–	60,0
17	29	–	–	2,5	2,5	6,8
17	31	108,0	–	3	5	4,5
17	31	–	–	2	5	5,1
17	31	–	–	3	4	12,7
17	31	–	–	2	4	23,8
17	32	91,0	–	3,5	5	20,4
17	32	–	–	3	5	13,2
17	32	–	–	2,5	5	25,3
17	33	–	–	3,5	5	0,9
17	33	–	–	3	5	2,6
17	33	93,9	–	2,5	5	1,0
17	10	107,1	–	2,5	2,5	1,4
17	11	107,1	–	2,5	2,5	1,7
18	–	108,3	240	5	–	47,1
18	33	95,6	–	2,5	5	9,4

Retardants for Epoxy Resins, Dissertation Universität Heidelberg, **2011**.

¹⁰² M. Ciesielski, A. Schäfer, M. Döring, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 507-515.

¹⁰³ A. East, M. Jaffe, Y. Zhang, L. H. Catalani; Patentschrift (USA) US 7619056, **2009**.

¹⁰⁴ Vinyl Council Austria: *Isosorbide as a New Green Building Block for Polymers & Plasticizers*, <http://www.vinyl.org.au/Assets/314/1/1103Fuertes-BioHubRoquette.pdf>, Online **2010**.

Die Ergebnisse der Brandtests sind in Tabelle 11 aufgeführt. Wie erwartet, erwiesen sich sowohl **17** als auch **18** als ausreichend thermisch stabil für die Anwendung in XPS. Dagegen konnte der negative Einfluss der Verbindungen auf die T_g nicht signifikant verbessert werden. Beide Substanzen zeigten ohne Zusatz von Synergisten keine nennenswerten Flammschutzeigenschaften. Das DDPO-Derivat **18** wies auch in Kombination mit Synergist **33** nur mäßige Flammschutzwirkung auf und wurde daher nicht weiter untersucht. Im Gegensatz dazu wurden für **17** in Kombination mit **33** hervorragende Brandzeiten gemessen. Die Verbindung wurde daher ausgiebig getestet.

Mit den bisher verwendeten Synergisten wurden neben **33** nur mit Ammoniumthiosulfat (und elementarem Schwefel) gute Ergebnisse erzielt. Als Salz hat **31** zusätzlich den Vorteil, keinen Einfluss auf die T_g zu nehmen. Da es sich bei den Verbindungen **10** und **11** auch um Di- bzw. Tetrasulfide handelt, welche zudem eigene hervorragende Flammschutzeigenschaften besitzen, wurde an dieser Stelle deren Potential, als Synergisten zu wirken, überprüft. Auch für die Proben, in welchen **17** und entweder **10** oder **11** zum Einsatz kamen, wurden sehr niedrige Brandzeiten gemessen. Diese Proben enthielten zudem nur eine Gesamtbeladung an Additiven von 5 %. Da weder **10** noch **11** nennenswerte Weichmacher-Eigenschaften haben, wurden so die Glasübergangstemperaturen dieser Proben kaum gesenkt. In der Folge wurden die Kombinationen der Verbindung **17** und den Verbindungen **10**, **11** und **33** in Schaumkörpern getestet. Es wurden außerdem Schäume mit **17** und Ammoniumthiosulfat (**31**) angefertigt. Zwar kann **31** nicht für XPS verwendet werden, mittels einer speziellen Dosiermethode wurde aber beim Kooperationspartner BASF SE ein Versuch unternommen, **31** in der Suspensionspolymerisation einzusetzen. Die Ergebnisse zu diesen Tests sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Screening in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
17	31	B	12,2	3	5	B3
17	31	B	14,4	2	5	B3
17	31	B	13,5	2	4	B3
17	33	B	29,3	2,5	5	B2
17	33	A	35,7	2,5	4	B3
17	33	A	28,2	1,5	5	B3
17	10	A	16,0	2,5	2,5	B2
17	11	A	17,5	2,5	2,5	B2

Aufgrund des sehr geringen Einflusses von **31** auf die T_g konnten Schäume mit sehr niedrigen Dichten zwischen 12 und 15 g/l hergestellt werden. Diese konnten die B2-Tests allerdings nicht bestehen, womit auch die theoretische Möglichkeit einer Anwendung in EPS verworfen wurde.

In Kombination mit **10**, **11** und **33** konnten jeweils positive Ergebnisse im B2-Test mit Verbindung **17** erhalten werden. Während die Schäume mit **10** und **11** ebenfalls niedrige Dichten aufwiesen, fielen diese Werte in Schäumen mit **33** deutlich schlechter aus. Die tatsächlich benötigten Beladungen können wieder nur unter industriellen Bedingungen bestimmt werden, eine Anwendbarkeit von **17** mit **33** erscheint aber als unwahrscheinlich. Dagegen erfüllt die Kombination von **17** mit Verbindung **10** bislang alle gestellten Anforderungen für einen Einsatz in XPS und wird somit zu einer weiteren potentiellen Lösung für halogenfreien Flammenschutz in Polystyrolschäumen. Bei den Proben, welche **11** enthielten, trat trotz der niedrigen Beladung wieder der bereits beschriebene Geruch auf.

Die Verbindung **17** stellt aufgrund der auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Synthese ein optimales Flammenschutzmittel im Sinne einer umweltfreundlichen Alternative zu HBCD dar. Der Zersetzungspunkt von **17** liegt ausreichend hoch, um die Einarbeitung in Polystyrol zu ermöglichen, zudem kann die Substanz problemlos als Additiv in der Suspensionspolymerisation verwendet werden. Einzig der starke Weichmachereffekt von **17** fällt negativ ins Gewicht. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde Verbindung **17** im Verlauf der Arbeiten mit weiteren potentiellen Synergisten getestet, u.a. mit besonderem Augenmerk auf Synergisten, welche in der Suspensionspolymerisation eingesetzt werden können. Die Ergebnisse hierzu werden später in diesem Kapitel beschrieben. Zunächst wurden weitere phosphor-basierte Verbindungen untersucht (Abbildung 26). Die Piperazin-verbrückten Verbindungen **21** und **22** wurden eingesetzt, um das Flammschutzpotential von Verbindungen mit P-N-Bindungen zu überprüfen. Mit Verbindung **23** wurde ein weiteres Derivat der Diphenyldithiophosphinsäure (**8**) getestet. **23** wurde analog der Synthese von **8** hergestellt, mit dem Unterschied, dass anstelle von Benzol das toxikologisch unbedenklichere Toluol als Reagenz und Lösungsmittel eingesetzt wurde.

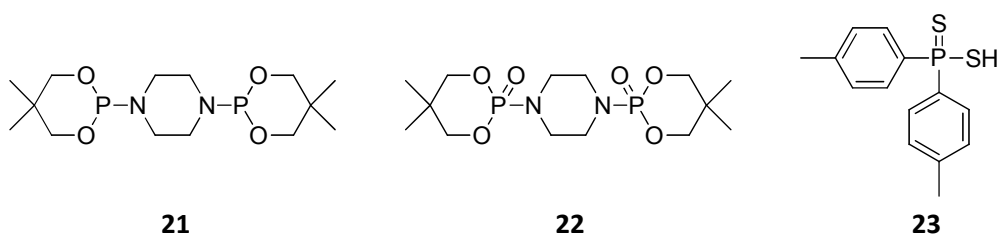


Abbildung 26: Verbindungen **21**, **22** und **23**.

Die Flammchutzergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt. Die Verbindungen **21** und **22** erwiesen sich dabei eher als Brandbeschleuniger denn als Flammenschutzmittel. Die mit einem Stern (*) markierten Brandzeiten in der Tabelle geben nicht die Zeit bis zur Selbstverlöschung der Proben an, sondern die Zeit, in welcher die Proben komplett abgebrannt sind.

Auch Verbindung **23** konnte als Flammschutzmittel nicht überzeugen. Zwar wurden gute Brandzeiten in Kombination mit **10** und **11** gemessen, die Werte für die reine Verbindung sowie die Kombination mit **33** fielen deutlich schlechter aus als bei Verbindung **8**. Zudem liegt der Zersetzungspunkt etwas zu niedrig und die Proben wiesen außerdem einen deutlichen Geruch nach H₂S auf. Die Verbindungen **21**, **22** und **23** fanden daher keine weitere Beachtung mehr.

Tabelle 13: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M(UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern. *Diese Proben sind innerhalb der angegebenen Zeit komplett abgebrannt.

FR	S	T _g [°C]	T _d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t _M (UL94) [s]
21	–	107,0	185	5	–	21,8*
21	33	–	–	2,5	5	23,8*
22	–	107,0	225	5	–	30,8*
22	33	–	–	2,5	5	68,5
23	–	104,8	190	5	–	14,8
23	33	105,9	–	2,5	5	12,9
23	10	110,0	–	2,5	2,5	2,6
23	11	107,2	–	2,5	2,5	1,5

Bei den Verbindungen **24** und **25** (Abbildung 27) handelt es sich jeweils um Resorcinverbrückte Phosphate, wobei **25** unter dem Namen Fyrolflex® RDP kommerziell erhältlich ist. Die Verbindung besteht aus kurzkettigen Oligomeren (n = 1-7) und wird hauptsächlich als Flammschutzmittel für Styrolblends wie HIPS/PPO oder Polycarbonat/ABS eingesetzt.¹⁰⁵ Die Verbindung **26** ist kommerziell unter dem Namen Exolit® 5060 PK erhältlich und wird als Flammschutzmittel für Viskosefasern verwendet.¹⁰⁶

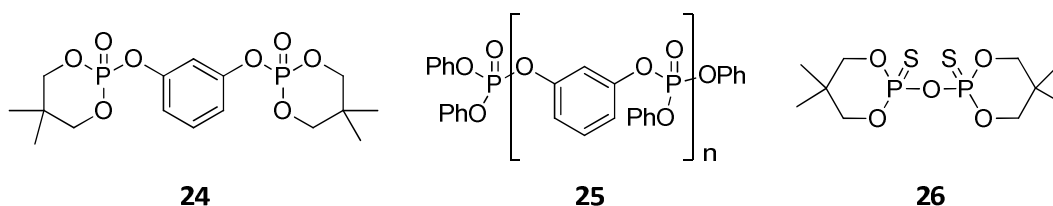


Abbildung 27: Übersicht über die Verbindungen **24**, **25** und **26**.

In Tabelle 14 sind die Flammschutzergebnisse der Verbindungen **24-26** in festem Polystyrol dargestellt. Keine der Substanzen zeigt ohne zusätzlichen Synergisten eine

¹⁰⁵ Supresta, *Product Bulletin Fyrolflex® RDP*, <http://www.supresta.com/pdfs/Fyrolflex-RDP-product-bulletin.pdf>, Online **2012**.

¹⁰⁶ Clariant, *Exolit® Overview*, [http://www.additives.clariant.com/C12576850036A6E9/B24FAAF1A1329C39C125786B002842DA/\\$FILE/DA4002E_March2011.pdf](http://www.additives.clariant.com/C12576850036A6E9/B24FAAF1A1329C39C125786B002842DA/$FILE/DA4002E_March2011.pdf), Online **2011**.

Flammschutzwirkung. Auffällig ist, dass die Kombinationen mit den Verbindungen **10** und **11** in allen Fällen wesentlich schlechter ausfallen, als es bisher für andere Flammschutzmittel beobachtet wurde.

Tabelle 14: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
24	–	107,9	240	5	–	53,8
24	29	–	–	5	2,5	19,8
24	33	94,4	–	2,5	5	4,8
24	33	–	–	2	4	35,5
24	10	105,7	–	2,5	2,5	38,8
24	11	104,9	–	2,5	2,5	7,9
25	–	–	300	5	–	47,5
25	29	–	–	5	2,5	10,8
25	33	103,4	–	2,5	5	1,4
25	33	–	–	2,5	4	0,6
25	33	–	–	1,5	5	3,1
25	33	–	–	1,5	4	7,5
25	10	–	–	2,5	2,5	29,7
26	–	108,0	223	5	–	51,3
26	29	–	–	5	2,5	1,9
26	33	103	–	2,5	5	1,8
26	33	–	–	2	4	1,5
26	33	–	–	1,5	4	7,4
26	10	105,1	–	2,5	2,5	17,2
26	11	105,9	–	2,5	2,5	11,8

Während für **24** auch mit Synergist **33** nur ein gutes Ergebnis (2,5 % **24**, 5 % **33**) erzielt werden konnte, waren die beiden kommerziellen Flammschutzmittel **25** und **26** in Kombination mit **33** auch bei niedrigeren Beladungen noch sehr effizient. Es wurden daher Schaumkörper mit diesen Additivmischungen hergestellt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Screening in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
25	33	A	80,7	2,5	5	B2
25	33	B	41,0	2	4	B3
26	33	A	47,4	2,5	5	B2
26	33	B	38,5	2	4	B3

Dabei fiel zunächst ein starker Weichmachereffekt – besonders der Verbindung **25** – auf, welcher durch den Wert der DSC-Messung (Tabelle 14) so nicht wiedergespiegelt wird.

Der Schaum mit einer Dichte von 80,7 g/l konnte zwar den B2-Test bestehen, eine Anwendung dieser Additivkombination ist aber aufgrund der sehr schlechten Materialeigenschaften ausgeschlossen. Verbindung **26** weist zwar einen etwas geringeren Weichmachereffekt auf, dennoch konnten auch hier keine Schäume mit niedrigen Dichten hergestellt werden. Zudem wurde für den Schaum mit 2,5 % **26** und 5 % **33** zwar formal der B2-Test bestanden, die Probe war aber nicht selbstverlöschend. Beide Verbindungen sind daher ungeeignet, wurden aber im Folgenden weiterhin zu Vergleichszwecken mit neuen Synergisten kombiniert.

Um einer Absenkung der Glasübergangstemperatur vorzubeugen, bietet sich die Möglichkeit, polymere Additive zu verwenden. Diese haben im Regelfall nur geringe Auswirkungen auf die T_g . Abbildung 28 zeigt die polymeren Phosphorverbindungen **27** und **28**, welche zu diesem Zweck als Flammschutzmittel eingesetzt wurden.

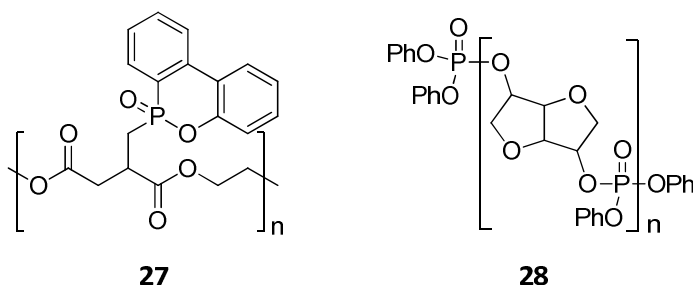


Abbildung 28: Die polymeren Phosphorverbindungen **27** und **28**. Bei Verbindung **27** wurden DOPO-Gruppen durch Addition an die Itaconsäure-Monomere als Seitenketten an das Polymer angebunden, während **28** den Phosphor im Polymer-Rückgrat enthält.

Die Verbindung **27** ist unter dem Namen Ukanol® FR 80 kommerziell als Flammschutzmittel für Polyester erhältlich.¹⁰⁷ **27** ist ein Polyester aus Itaconsäure und Ethylenglykol, wobei an die Itaconsäure-Bausteine jeweils DOPO addiert wurde. Auf diese Weise wurde DOPO als Seitenkette an das Polymer angebunden. Die Verbindung **28** ist das polymere Gegenstück zu **17**, wobei hier die Phosphoratome im Polymer-Rückgrat enthalten sind. Die Ergebnisse der Brandtests mit diesen beiden Verbindungen sind in Tabelle 16 dargestellt.

Mit keinem der Polymere konnten ausreichend niedrige Brandzeiten erhalten werden. Im Fall der Verbindung **27** ist die sehr hohe thermische Stabilität eine mögliche Erklärung hierfür. Die Zersetzungspunkte von Additiven und Polymermatrix müssen sehr genau aufeinander abgestimmt sein. In diesem Fall zersetzt sich das Polystyrol bereits, bevor durch das Flammschutzmittel aktive Spezies gebildet werden. Anhand der T_g -Werte ist gut zu sehen, dass **28** im Gegensatz zu **17** keine nennenswerten Weichmacher-

¹⁰⁷ Schill+Seilacher, www.schillseilacher.de/maerkte-produkte/spinnpraeparation/produktmarkengruppen.html?name=ukanol, Online **2012**.

eigenschaften mehr aufweist. Allerdings wurde auch keine ausreichende Flammschutzwirkung mehr gemessen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass in solchen Polymeren eine zusätzliche Bindung gebrochen werden muss, um eine flammschutzaktive Spezies in die Gasphase freizusetzen. Diese Theorie wurde auch durch quantenchemische Rechnungen unterstützt.¹⁰⁸

Tabelle 16: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
27	–	106,9	340	5	–	60,0
27	29	–	–	5	2,5	11,9
27	33	96,3	–	2,5	5	14,2
28	–	107,4	220	5	–	60,0
28	29	–	–	5	2,5	60,0
28	33	98,3	–	2,5	5	14,3
28	10	107,1	–	2,5	2,5	27,3
28	11	107,4	–	2,5	2,5	25,0

Da inzwischen einige potentielle Flammschutzmittel identifiziert wurden, trat die Suche nach geeigneten Synergisten in den Vordergrund. Zunächst wurden drei weitere Derivate von Verbindung **33** getestet (Abbildung 29). Dabei stellt **35** den Ausgangspunkt der Synthesen von **33**, **34** und **36** dar.

Keine dieser Verbindungen hat sich als geeignet für den Flammschutz von Polystyrol erwiesen (Tabelle 17). Verbindung **34** ist aufwendiger zu synthetisieren als **33**, zersetzt sich bei tieferen Temperaturen, hat eine schlechtere eigene Flammschutzwirkung und wurde daher nicht weiter untersucht. In massenspektrometrischen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bei der Zersetzung von **35** zwar auch Disulfid-Fragmente gebildet werden, es konnte aber lediglich mit der Verbindung **10** ein synergistischer Effekt gefunden werden. Allerdings liegt der Zersetzungspunkt von **35** zu niedrig für die Anwendung in XPS. Letzteres gilt auch für Verbindung **36**, welche zudem keinerlei Flammschutzeigenschaften aufweist.

¹⁰⁸ Verschiedene quantenchemische Rechnungen wurden im Rahmen der Kooperation von Dr. P. Deglmann (BASF SE) durchgeführt.

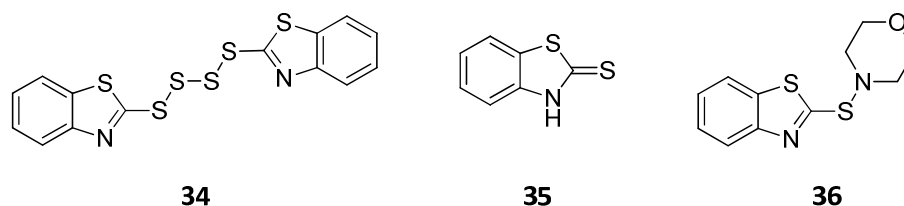


Abbildung 29: Übersicht über die Synergisten **34-36**.

Tabelle 17: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
–	34	101,4	200	5	–	22,1
–	–	94,1	170	–	5	52,6
10	35	–	–	2,5	5	1,9
14	35	–	–	2,5	5	46,7
17	35	–	–	2,5	5	52,4
25	35	–	–	2,5	5	33,6
26	35	–	–	2,5	5	60,0
–	36	109,9	160	–	5	60,0
8	36	–	–	2,5	5	28,9
10	36	–	–	2,5	5	43,9
17	36	–	–	2,5	5	60,0
24	36	–	–	2,5	5	60,0
25	36	–	–	2,5	5	45,0
26	36	–	–	2,5	5	60,0

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurden daraufhin primär Disulfide als Synergisten ausgewählt. Dabei wurden insgesamt sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Von den Verbindungen **37-40** (Abbildung 30) konnte nur für **37** eine gute Flammschutzwirkung gemessen werden (Tabelle 18). **37** wirkt synergistisch mit **8**, **10** und **17**. Allerdings wird anhand der T_g -Werte der sehr starke Weichmachereffekt dieses Flammschutzmittels deutlich, eine Anwendbarkeit in XPS wird außerdem durch die niedrige Zersetzungstemperatur ausgeschlossen. Im Gegensatz zu **37** wurde bei Verbindung **38** keinerlei Flammschutzwirkung erkannt.

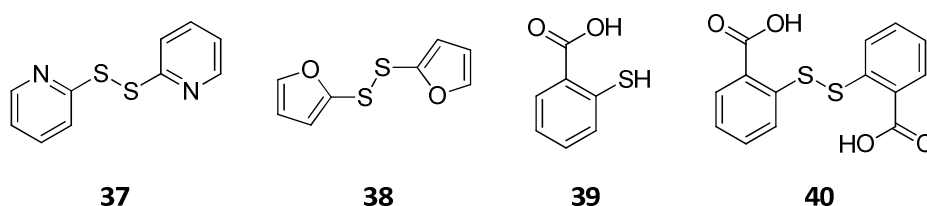


Abbildung 30: Übersicht über die Synergisten **37-40**.

Die Brandzeiten der Proben, welche die Verbindungen **39** bzw. **40** enthielten, konnten nicht bestimmt werden. Beide Verbindungen erwiesen sich als zu schlecht löslich in Polystyrol. Dadurch konnten selbst bei hohen Einarbeitungs-Temperaturen von 210 °C keine homogenen Probenkörper erhalten werden. Stattdessen entstanden brüchige Platten, welche beim Zurechtsägen auf die gewünschten Maße zerbrachen.

Tabelle 18: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern. *Die Brandzeiten dieser Proben konnten nicht bestimmt werden.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
–	37	96	160	–	5	20,6
8	37	93,3		2,5	5	2,05
10	37	91,2		2,5	5	3,8
17	37	89,9		2,5	5	5,93
24	37			2,5	5	17,4
25	37			2,5	5	19,7
26	37			2,5	5	18
–	38		105	–	5	60
10	38			2,5	5	60
17	38			2,5	5	60
–, 10,17,24	39		156	2,5	5	*
–, 10,17,24	40		180	2,5	5	*

Mit den Verbindungen **41** und **42** wurden weitere Disulfid-Synergisten getestet (Abbildung 31). Die Verbindung **43** wurde bereits im Hinblick auf die geplante Synthese des polymeren Disulfids **44** ausgewählt.

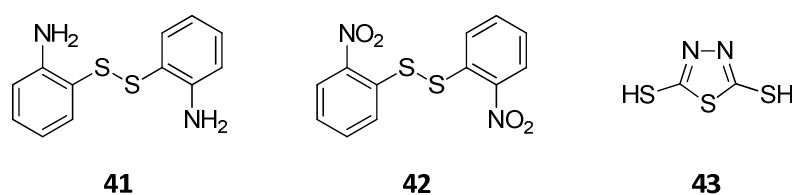


Abbildung 31: Übersicht über die Synergisten **41-43**.

In Tabelle 19 sind die Resultate der Brandtests mit den Verbindungen **41-43** aufgeführt. Das Anilinderivat **41** wirkt synergistisch mit den Verbindungen **10**, **17** und **24** und hat auch einen eigenen, moderaten Flammschutzeffekt, ohne dabei aber herausragende Ergebnisse zu erzielen. Da **41** außerdem die T_g stark absenkt und bereits bei 175 °C zersetzt wird, ist auch dieses Disulfid für den Flammschutz von Polystyrol ungeeignet. Die analoge Dinitro-Verbindung **42** wurde zum Vergleich getestet und zeigte, wie erwartet, keine Flammschutzwirkung.

Tabelle 19: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; $t_M(\text{UL94})$: Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	$t_M(\text{UL94})$ [s]
–	41	94,8	175	–	5	10,5
10	41	87,8	–	2,5	5	4,1
17	41	95,6	–	2,5	5	3,8
24	41	95,1	–	2,5	5	9,5
–	42	–	200	–	5	60,0
–	42	–	–	–	7,5	60,0
10	42	–	–	2,5	5	60,0
17	42	91,4	–	2,5	5	60,0
–	43	104,3	160	–	5	4,8
10	43	101,6	–	2,5	5	3,5
17	43	104,3	–	2,5	5	1,1
24	43	104,8	–	2,5	5	2,2

Eine interessante Verbindung stellt **43** dar. Aufgrund des niedrigen Zersetzungspunkts kann **43** zwar nicht für XPS verwendet werden, die Brandtests mit diesem Synergisten fielen aber durchweg gut aus. Dabei wurden selbst bei Beladungen von nur 5 % der Verbindung **43**, ohne zusätzliches Flammschutzmittel, Brandzeiten von unter 5 Sekunden erreicht. Zudem wurden die Glasübergangstemperaturen der Proben deutlich weniger abgesenkt als bei vielen bisher getesteten Disulfid-Synergisten. Im Folgenden wurde daher durch Oxidation von **43** das polymere Disulfid **44** mit dem Ziel synthetisiert, einen thermisch stabileren Synergisten zu erzeugen. Mit den Verbindungen **45**, **46** und **47** wurden außerdem weitere polymere Disulfide getestet (Abbildung 32).

Das Ziel dabei war es, ähnliche Flammschutzwirkungen wie mit monomeren Disulfiden zu erhalten, ohne dabei die T_g zu senken. Die Ergebnisse der Brandtests sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Wie erwartet, führte keine der Verbindungen **44-47** zu starken Senkungen der T_g , die Flammschutzwirkungen fielen allerdings sehr unterschiedlich aus.

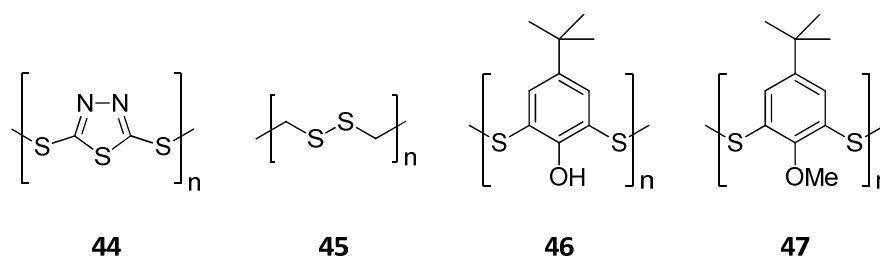


Abbildung 32: Übersicht über die polymere Disulfid-Synergisten **44-47**. Die Kettenenden sind jeweils nicht dargestellt.

Mit der Verbindung **44** wurden dabei etwas schlechtere Brandzeiten als mit dem zugehörigen Monomeren **43** erhalten, die Flammschutzeigenschaften sind aber in

festem Polystyrol ausreichend gut für eine Anwendbarkeit. Die thermische Beständigkeit konnte aber – entgegen der Erwartungen – nicht durch die Polymerisation gesteigert werden. Obwohl Verbindung **44** also nicht für XPS verwendet werden kann, wurden zu Vergleichszwecken Schaumkörper hergestellt (Tabelle 21).

Tabelle 20: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; $t_M(\text{UL94})$: Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	$t_M(\text{UL94})$ [s]
–	44	105,0	175	–	5	11,9
10	44	104,2	–	2,5	5	2,7
17	44	103,9	–	2,5	5	2,9
24	44	106,8	–	2,5	5	6,7
–	45	–	240	–	5	60,0
10	45	–	–	2,5	5	60,0
17	45	94,0	–	2,5	5	60,0
–	46	106,8	232	–	5	60,0
10	46	–	–	2,5	5	3,4
10	46	–	–	1,5	5	10,2
10	46	–	–	3,5	4	5,0
10	46	106,2	–	2,5	4	1,6
17	46	–	–	2,5	5	2,5
17	46	–	–	1,5	5	4,5
17	46	106,8	–	2,5	4	1,8
17	47	109,4	190	3	5	50,5

Die Synergisten **45** und **47** zeigten keinerlei Flammschutzeigenschaften. Verbindung **47** wurde ausgehend von **46** synthetisiert, um den Einfluss der OH-Gruppe in **46** beurteilen zu können. Durch die Methylierung wurde allerdings nicht nur die synergistische Wirkung unterbunden, sondern auch die thermische Stabilität herabgesetzt und zusätzlich ein unangenehmer Geruch der Verbindung erzeugt. Sowohl **45** als auch **47** scheiden daher als Synergisten für den Flammschutz von Polystyrol aus.

Die guten Ergebnisse der Verbindungen **44** und **46** in festem Polystyrol konnten für die Schaumkörper bestätigt werden. Abgesehen von einer abweichenden Probe (5 % **46**, ohne Flammschutzmittel) lagen die Dichten der Schaumkörper jeweils in einem sehr guten Bereich, bezogen auf die entsprechende Herstellungsmethode. Der B2-Test von Verbindung **44** in Kombination mit **17** wurde nur knapp nicht bestanden. Die Flamme erreichte die Marke unmittelbar vor der Selbstverlöschung. Mit **10** wurde der Test dagegen einwandfrei bestanden. Selbiges gilt für die B2-Tests der Proben mit Verbindung **46** in Kombination mit beiden verwendeten Flammschutzmitteln. Im Gegensatz zu polymeren Phosphorverbindungen unterliegen polymere Disulfide anscheinend keinen Einschränkungen was die Flammschutzeffizienz anbelangt. Dies ist

darin begründbar, dass hier – im Vergleich zu den einfachen Disulfiden – keine zusätzliche Bindung gebrochen werden muss, um S₂-Fragmente freizusetzen.

Sehr gute Ergebnisse wurden dagegen mit Verbindung **46** erzielt. Diese ist kommerziell unter dem Namen Vultac® TB7 erhältlich und wird industriell als Vulkanisierungsmittel verwendet.¹⁰⁹ Mit **46** konnten auch bei niedrigen Gesamtbeladungen in Kombination mit **10** oder **17** noch gute Brandzeiten erhalten werden. Die Verbindung weist außerdem eine gute thermische Stabilität und einen nur sehr geringen Weichmachereffekt auf. Daher wurden weitere Untersuchungen an Schaumkörpern durchgeführt (Tabelle 21).

Tabelle 21: Screening in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
10	44	A	15,8	2,5	5	B2
17	44	A	23,6	2,5	5	B3
–	46	B	30,2	–	5	B3
10	46	B	15,0	2,5	5	B2
10	46	B	18,5	2,5	4	B2
17	46	B	14,9	2,5	5	B2
17	46	A	22,2	2,5	4	B3

Die Verbindung **46** erfüllt somit fast alle gestellten Anforderungen für die Anwendung als Synergist in XPS, sowohl in Kombination mit **10** als auch **17** als Flammschutzmittel. Kommerzielles Vultac® TB7 riecht allerdings leicht schweflig. Bei Extrusionsversuchen mit einer Spitztemperatur von 200 °C wurden zusätzlich Polystyrolschäume mit einem leichten sulfidischen Geruch erhalten. Da dies aufgrund der gemessenen Zersetzungstemperatur von 232 °C zu erwarten war (für ein Polymer!), wurde Verbindung **46** intensiver untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass es sich bei kommerziellem Vultac® TB7 keineswegs um eine Verbindung mit definierter, entsprechend der in Abbildung 32 gezeigten Struktur handelt. Stattdessen liegt ein Gemisch verschiedener Verbindungen und unterschiedlich verbrückter Polymerketten vor. In diesem Gemisch sind auch kurzkettige Bestandteile enthalten, welche eine mögliche Quelle für die beschriebene Geruchsbildung sind. Daraufhin wurde im Rahmen dieser Arbeit eine optimierte Synthese für Verbindung **46** entwickelt. Aufgrund des Umfangs wurde diesem Teil ein eigenes Kapitel gewidmet (Kapitel 4.3). Während der Syntheseoptimierung von **46** wurden außerdem die Verbindungen **48** und **49** hergestellt und getestet, sowie die strukturell sehr ähnliche Verbindung **50** zusätzlich untersucht (Abbildung 33).

¹⁰⁹ Arkema, *Material Safety Data Sheet*, <http://www.arkema-inc.com/msds/000291.pdf>, Online 2011.

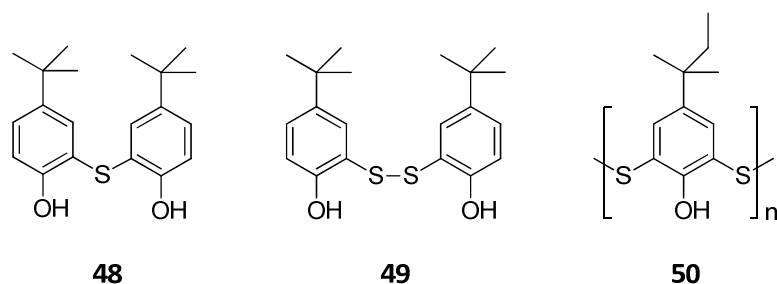


Abbildung 33: Übersicht über die Disulfid-Synergisten **48-50**.

Tabelle 22: Screening in festem Polystyrol. T_d (1%): Temperatur, bei der die Verbindung in der TGA 1% ihrer Masse verloren hat; t_M (UL94): Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern. *Diese Verbindungen verdunsten unter den Bedingungen der TGA.

FR	S	T_g [°C]	T_d (1%) [°C]	Gew.-% FR	Gew.-% S	t_M (UL94) [s]
17	48	110,2	*	3,5	5	24,3
17	48	–	–	2,5	5	28,7
17	49	109,8	*	3,5	5	6,9
17	49	–	–	2,5	5	35,0
–	50	107,2	192	–	5	60,0
10	50	–	–	2,5	5	8,7
17	50	–	–	2,5	5	8,0

Die Brandtests mit diesen Verbindungen sind in Tabelle 22 dargestellt. Dabei zeigte **48** keine gute synergistische Wirkung, während für **49** nur bei relativ hoher Beladung ein gutes Ergebnis zustande kam. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der im Vergleich zur polymeren Verbindung **46** deutlich geringere Schwefelanteil (17,7 % für **49**, ca. 28-30 % für **46**). Dagegen unterscheidet sich Verbindung **50** in ihren Eigenschaften (Flammschutz, Auswirkung auf T_g) kaum von **46**. Kommerziell ist **50** als Vultac[®] 3 erhältlich und wird wie **46** als Vulkanisierungsmittel verwendet.¹¹⁰ Die thermische Stabilität der reinen Verbindung **50** (nicht jedoch des kommerziell erhältlichen Vultac[®] 3, s. Tabelle 22) liegt bei etwas höherer Temperatur als die der Verbindung **46**. Das kommerziell erhältliche Vultac[®] 3 besteht ebenfalls aus einer Mischung verschiedener Verbindungen. Die Analyse und Syntheseoptimierung wurden daher parallel zu Verbindung **46** ausgeführt und werden ebenfalls in Kapitel 4.3 diskutiert.

Inzwischen wurden mehrere Möglichkeiten flammgeschütztes XPS zu erzeugen identifiziert, basierend auf unterschiedlichen Verbindungstypen. An dieser Stelle wurde daher das Screening in Bezug auf XPS gestoppt und der Fokus verstärkt auf die Suche nach einer Additiv-Kombination gelegt, welche für EPS geeignet ist. Als Ausgangspunkt wurde dafür Verbindung **17** gewählt, welche uneingeschränkt für den Einsatz in der

¹¹⁰ Arkema, *Material Safety Data Sheet*, <http://www.arkema-inc.com/msds/000186.pdf>, Online **2011**.

Suspensionspolymerisation geeignet ist und darüber hinaus mit vielen Synergisten hervorragende Flammsehutzigenschaften entwickelt. Da Disulfide für EPS nicht verwendet werden können, wurden Ester, Carbonate, Azoverbindungen und Peroxide hinsichtlich ihrer synergistischen Wirkung untersucht. Der Einsatz letzterer als Synergisten ist bereits vom derzeit verwendeten Flammsehutzsystem für EPS, nämlich HBCD mit Dicumylperoxid bekannt. Die untersuchten Ester, Carbonate und Azoverbindungen sind ebenfalls potentielle Radikalgeneratoren. Die verwendeten Verbindungen wurden anhand ihrer Dissoziationsenthalpien ausgewählt, die jeweils im Bereich der Dissoziationsenthalpien der bisher erfolgreichen Synergisten liegen.¹⁰⁸ Zunächst wurden die Verbindungen **51-54** (Abbildung 34) auf eine synergistische Wirkung getestet.

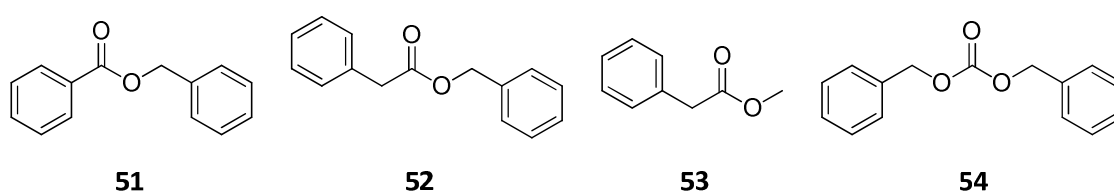


Abbildung 34: Übersicht über die Synergisten **51-54**.

Tabelle 23: Screening in festem Polystyrol; $t_M(\text{UL94})$: Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern. Die Werte T_d (1%) und T_g wurden nicht bestimmt.

FR	S	Gew.-% FR	Gew.-% S	$t_M(\text{UL94})$ [s]
–	51	–	7,5	60,0
10	51	3	5	60,0
17	51	3	5	60,0
–	52	–	7,5	60,0
10	52	3	5	60,0
17	52	3	5	60,0
–	53	–	7,5	60,0
10	53	3	5	60,0
–	54	–	7,5	60,0
10	54	3	5	60,0

In den durchgeführten Versuchen zeigte keine dieser Verbindungen einen Flammsehutzeffekt, weder als Synergist noch als Flammsehutzmittel (Tabelle 23). Die Verbindungen **51-54** wurden daher als unbrauchbar bewertet. Im Folgenden wurden weiterhin die in Abbildung 35 gezeigten Azoverbindungen untersucht. Diese wurden aufgrund ihrer kommerziellen Verfügbarkeit als Farbstoffe ausgewählt.

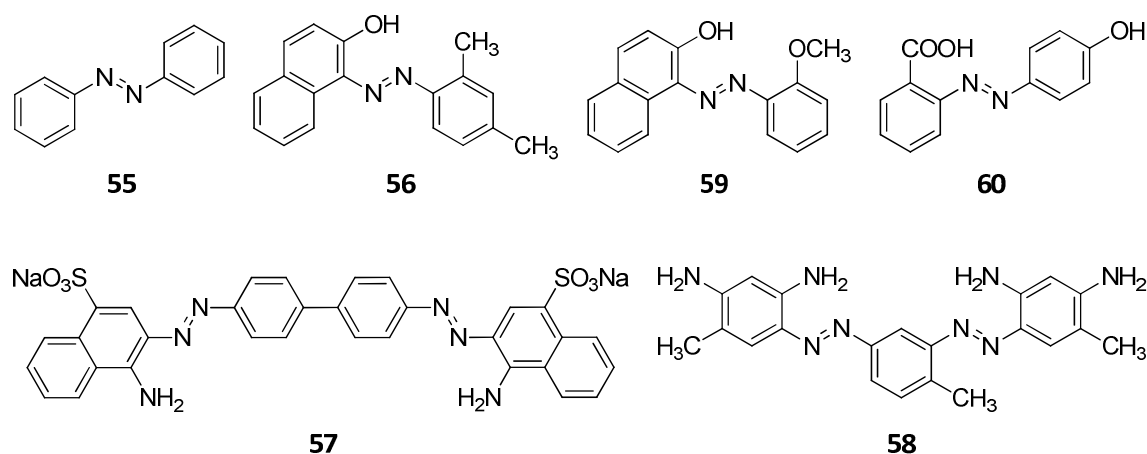


Abbildung 35: Übersicht über die als Synergisten getesteten Azoverbindungen **55-60**.

Auch die Verbindungen **56-60** zeigten keinerlei synergistische Effekte (Tabelle 24). Lediglich **55** in Kombination mit **10** führte zu einer selbstverlöschenden Probe. Verbindung **10** kann für EPS allerdings nicht eingesetzt werden. Zudem scheidet auch das Azobenzol (**55**) aufgrund seiner hohen Toxizität aus. Es wurden daraufhin keine weiteren Azoverbindungen mehr getestet.

Tabelle 24: Screening in festem Polystyrol; $t_M(\text{UL94})$: Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern. Die Werte $T_d(1\%)$ und T_g wurden nicht bestimmt.

FR	S	Gew.-% FR	Gew.-% S	$t_M(\text{UL94})$ [s]
–	55	–	7,5	60,0
10	55	3	5	5,1
17	55	3	5	60,0
–	56	–	7,5	60,0
10	56	3	5	60,0
–	57	–	7,5	60,0
17	57	3	5	60,0
10	57	3	5	60,0
–	58	–	7,5	60,0
10	58	3	5	60,0
–	59	–	7,5	60,0
10	59	3	5	60,0
–	60	–	7,5	60,0
10	60	3	5	60,0

Positive Ergebnisse konnten dagegen mit den in Abbildung 36 gezeigten Peroxiden erzielt werden. Verbindung **61** wurde aufgrund ihrer guten synergistischen Wirkung in Kombination mit HBCD getestet. Diese gute Wirkung konnte für die Flammschutzmittel **10** und **17** allerdings nicht bestätigt werden. Allerdings zersetzt sich unter den Bedingungen der Suspension bereits ein Teil der eingesetzten Additivmenge. Die

Verbindungen **62**, **63** und **64** wurden daher besonders aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilitäten ausgewählt.¹¹¹ Da davon auszugehen ist, dass der synergistische Effekt dieser Verbindungen auf der Freisetzung von Radikal-Fragmenten beruht, können hier zudem durch die zweite Peroxogruppe jeweils 50 % mehr aktive Spezies pro Molekül gebildet werden.

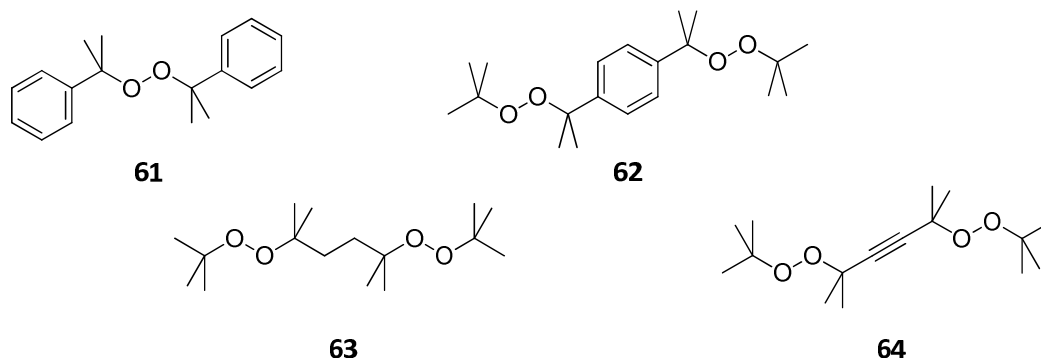


Abbildung 36: Übersicht über die als Synergisten eingesetzten Peroxide **61-64**

Sämtliche eingesetzten Peroxide sind kommerziell verfügbar und werden als Quervernetzter für die Gummi- und Kunststoffindustrie vertrieben.¹¹¹ Die Brandergebnisse mit den Verbindungen **61-64** sind in Tabelle 25 dargestellt. Die Einarbeitung der Peroxide in festes Polystyrol erfolgte bei einer Temperatur von 165 °C. Diese Temperatur war mindestens notwendig, um homogene Probenkörper erzeugen zu können. Da sich bei dieser Temperatur bereits ein Teil der Additive zersetzt, wurden die Beladungen zunächst etwas höher gewählt. Mit allen Peroxiden konnten selbstverlöschende Proben erhalten werden. Die Beladungen an Flammschutzmittel und Synergist wurden daraufhin sukzessive verringert. Besonders mit den Verbindungen **62** und **64b** wurden dabei hervorragende Brandzeiten, auch bei sehr niedrigen Gesamtbeladungen, erhalten (Verbindung **64** wurde als 45 %-iges Pulver auf einem Calciumcarbonat/Silica-Träger (**64a**) bzw. als 85 %-ige Lösung in Mineralöl (**64b**) eingesetzt). Auffällig hierbei war, dass im Gegensatz zu den Disulfid-Synergisten deutlich größere Mengen Flammschutzmittel und nur wenig Synergist benötigt wurden. Bei einer Umkehr der Verhältnisse (mehr Synergist und nur 2 % oder weniger Flammschutzmittel) wurden keine selbstverlöschenden Proben mehr erhalten.

Aufgrund der sehr guten Brandzeiten wurden Schaumkörper mit den Verbindungen **62** und **64** jeweils in Kombination mit **17** hergestellt (Tabelle 26). Um die Peroxide möglichst unzersetzt in das pentanhaltige Material einzuarbeiten, wurde der Extruder bei einer sehr niedrigen Temperatur von nur 140 °C betrieben (vgl. Kapitel 3.2.3).

¹¹¹ Vanderbilt, *Varox® Peroxide Brochure*, http://www.rtvanderbilt.com/VAROX_Peroxides_Brochure.pdf, Online 2010.

Tabelle 25: Screening in festem Polystyrol; $t_M(\text{UL94})$: Mittelwert der Brennzeiten von 4 Probenkörpern. a) 45 %-ig auf Calciumcarbonat/Silica-Träger; b) 85 %-ig in 15 % Mineralöl. Die Glasübergangstemperaturen und Zersetzungspunkte dieser Verbindungen konnten nicht bestimmt werden.

FR	S	Gew.-% FR	Gew.-% S	$t_M(\text{UL94})$ [s]
–	61	–	10	60,0
10	61	3	5	14,3
17	61	5	3	17,8
–	62	–	10	60,0
10	62	3	5	0,4
17	62	5	5	0,7
17	62	5	3	2,9
17	62	5	2	1,0
17	62	4	3	2,3
17	62	4	2	9,6
17	62	3	3	3,9
17	62	3	2	5,2
17	62	2	4	60,0
17	62	2	5	60,0
–	63	–	10	60,0
10	63	3	5	0,9
17	63	5	5	1,6
17	63	5	2	7,7
17	63	5	1	40,2
17	63	4	2	31,8
17	63	4	1	60,0
–	64 a)	–	10	60,0
10	64 a)	3	5	5,5
10	64 b)	3	5	0,9
17	64 a)	5	5	2,5
17	64 a)	5	3	26,7
17	64 a)	5	2	46,3
17	64 a)	4	2	53,3
17	64 b)	5	5	0,7
17	64 b)	5	2	2,0
17	64 b)	4	2	4,6
17	64 b)	4	1	36,4
17	64 b)	3	2	3,3
17	64 b)	3	1	26,6

Leider konnten die guten Ergebnisse der festen Polystyrolproben nicht auf die Schaumkörper übertragen werden. Sämtliche erzeugten Proben wurden mit B3 bewertet. Damit schieden auch die Peroxide als potentiell für EPS einsetzbare Synergisten aus.

Tabelle 26: Screening in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
17	62	B	14,8	5	2	B3
17	62	B	15,3	3	2	B3
17	64 b)	B	20,3	5	2	B3
17	64 b)	B	25,3	3	2	B3

An dieser Stelle wurde das Screening von Flammschutzmitteln und Synergisten beendet. Stattdessen wurde der Fokus auf die Optimierung von zwei Flammschutzmittelsystemen gelegt, welche potentiell in XPS eingesetzt werden können. Diese Arbeiten werden in den Kapiteln 4.2 und 4.3 beschrieben.

3.5 Thermodesorptions-Massenspektrometrie

Zeitgleich mit den praktischen Flammschutztests wurden verschiedene analytische Methoden angewendet, um ein theoretisches Verständnis der beteiligten Prozesse zu erlangen. Die Bestimmungen der Glasübergangs- und Zersetzungstemperaturen mittels DSC und TGA dienten vor allem der Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit der verwendeten Additive. Die TGA-Ergebnisse der wirksamen Additive rahmen zusätzlich einen Bereich ein, in welchem die Zersetzungstemperaturen der Substanzen liegen müssen, um effektiven Flammschutz zu gewährleisten.

Durch den Einsatz von Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TD-MS) konnte das Zersetzungsverhalten von Substanzen in reiner Form und als Teil einer Polymermatrix untersucht werden. Dazu wurden diese in eine Probenpatrone gefüllt, welche über ein Ventil an ein Quadrupol-Massenspektrometer gekoppelt wurde. Über eine Turbomolekularpumpe wurde ein Druck von 10^{-8} - 10^{-9} mbar angelegt, welcher für den Betrieb des Massenspektrometers benötigt – und auch während der gesamten Messung aufrechterhalten wurde. Die Probenpatrone wurde mit einer Heizwendel umschlossen und nach einer Zeit von 5 min bei Raumtemperatur mit einer definierten Heizrate von 10 °C/min von 25 °C auf 460 °C erhitzt. Die Messung der Temperatur erfolgte dabei mit einem Thermoelement zwischen Heizwendel und Probenpatrone. Nach 15 min bei 460 °C wurde wieder auf Raumtemperatur gekühlt.

Während des Aufheizens erfolgte die Zersetzung sowohl der Additive als auch der Polymermatrix. Die dabei auftretenden Fragmente konnten über das angekoppelte Massenspektrometer online beobachtet werden. Dazu wurden separate Massenspektrometerkanäle für jedes gewünschte Fragment zugeschaltet. Die Auswahl der beobachteten Fragmente erfolgte basierend auf vorangestellten EI-MS-Messungen, auf der Analyse bekannter Fragmentierungsschemata und auf Erfahrungswerten zu Flammschutzaktiven Spezies. So

wurden beispielsweise die organischen Disulfid-Synergisten hinsichtlich der Freisetzung von S₂-Fragmenten (64 u) untersucht, während bei den eingesetzten Phosphor-Komponenten das Auftreten von PO- (47 u) oder PS-Fragmenten (63 u) überprüft wurde.

Zusätzlich zu den Additiv-stämmigen Bruchstücken wurden jeweils die Kanäle der klassischen Verbrennungsprodukte H₂O (18 u) und CO₂ (44 u) beobachtet. Außerdem wurde die Zersetzung des Polystyrols über die Freisetzung von Styryl- (104 u), Benzyl- (91 u), Benzol- (78 u) und C₄H₃-Fragmenten (51 u) verfolgt. Bei jeder Messung wurden insgesamt 15 Fragmente beobachtet. Um die Übersichtlichkeit der Spektren zu gewährleisten, wurden aber jeweils nur die für die Diskussion relevanten Kurven dargestellt.

Da bei einer Zersetzung im Vakuum Druckschwankungen auftreten und die Messintensität (in ppm) des verwendeten Spektrometers zudem druckabhängig ist, wurde während sämtlicher Versuche ein Blindwert (11 u) gemessen. Gegebenenfalls wurden die angegebenen ppm-Werte um diesen korrigiert. Messfehler durch Druckerhöhung aufgrund der Verdunstung von Spuren an Feuchtigkeit in den Proben traten auch während der 5-minütigen Verweilzeit zu Beginn der Messungen bei Raumtemperatur auf. Zwar waren die verwendete Apparatur und Software auf die Messung von Massen bis 200 u ausgelegt, praktisch waren allerdings keine Fragmente >120 u detektierbar.

Im Folgenden werden die TD-MS Messungen ausgewählter Verbindungen vorgestellt und diskutiert.

3.5.1 TD-MS-Spektren

3.5.1.1 Polystyrol

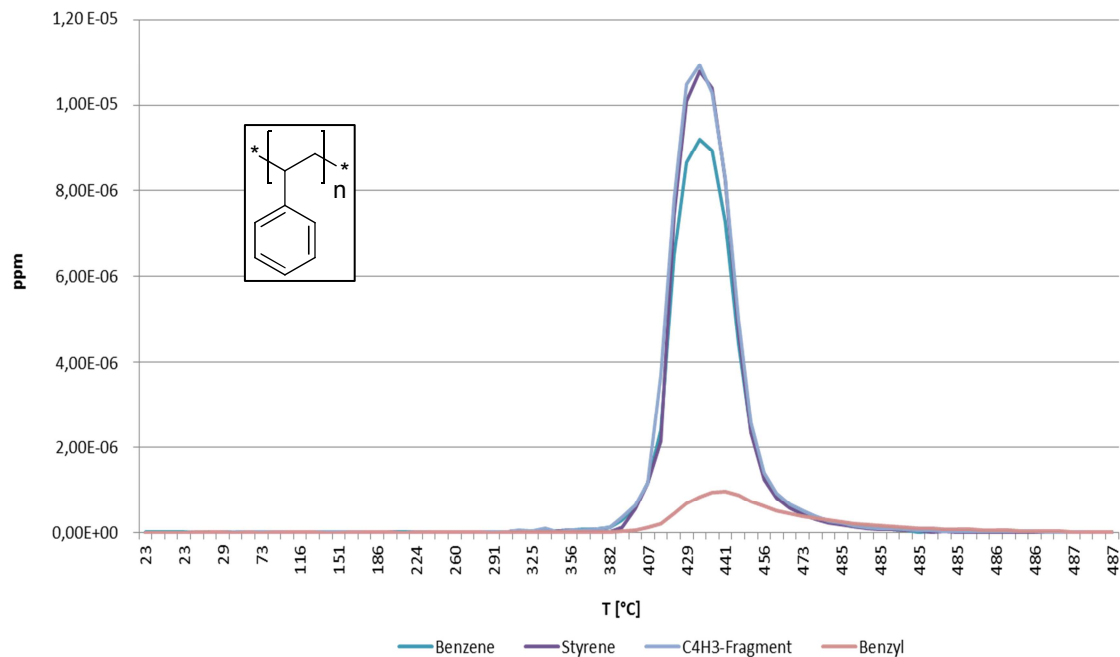


Abbildung 37: TD-MS-Spektrum von purem Polystyrol.

Abbildung 37 zeigt das TD-MS-Spektrum einer reinen Polystyrolprobe ohne Zugabe von Additiven. Dargestellt sind die wichtigsten Fragmente der Zersetzung, Styrol, Benzyl, Benzol und C_4H_3 . Weitere Fragmente wie beispielsweise Ethyl (28 u), wurden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Kurven sind absolut charakteristisch für Polystyrol und erscheinen nahezu unverändert in den Spektren aller Polystyrol-haltigen Proben. Die Zersetzung von reinem Polystyrol unter den hier angewandten Bedingungen startet bei einer Temperatur von ca. 360-380 °C. Das Maximum der zugehörigen Peaks (im Folgenden als Peak-Temperatur oder T_p bezeichnet) liegt jeweils bei einer Temperatur von 434 °C.

3.5.1.2 Schwefel (29)

Das TD-MS-Spektrum von elementarem Schwefel (Abbildung 38) ist wenig aussagekräftig. In relevanten Mengen wurde S_2 als einziges Fragment detektiert.

Zersetzung von Disulfid-Synergisten in teilweise deutlich stärker ausgeprägter Form beobachtet.

3.5.1.3 Dicaprolactamdisulfid (32)

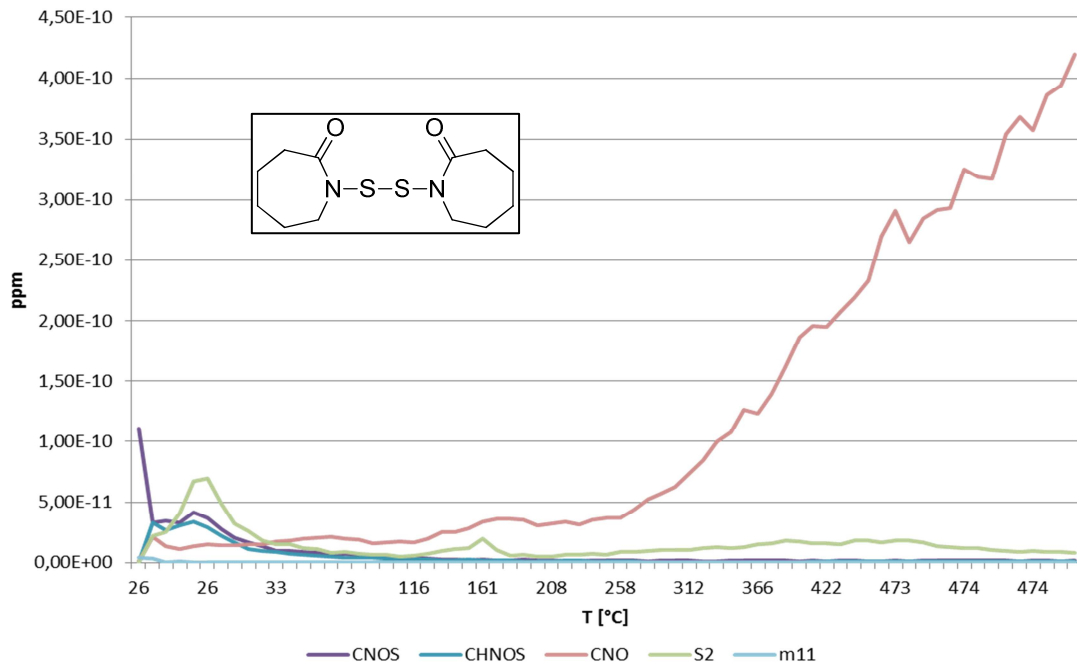


Abbildung 40: TD-MS-Spektrum von Dicaprolactamdisulfid (32).

In Abbildung 40 ist das TD-MS-Spektrum von Dicaprolactamdisulfid dargestellt. Die Zersetzung beginnt bei ca. 160 °C (vgl. TGA, Tabelle 4). Für die Fragmente S_2 und CNO sind jeweils die Andeutungen von Peaks zu erkennen. Weitere Fragmente konnten nicht in relevanten Mengen gemessen werden und wurden daher nicht gezeigt. Wie schon für **29** beobachtet, ergibt sich ein völlig anderes Bild, wenn die Verbindung bei der Zersetzung in eine Polystyrolmatrix eingebettet ist (Abbildung 41). Die Peaks bei 160 °C sind nicht mehr zu sehen, stattdessen wurden die Zersetzungsprodukte von **32** gemeinsam mit den Fragmenten des Polystyrols bei $T_p = 417$ °C registriert. Diese Temperatur liegt 17 °C niedriger als die T_p von reinem Polystyrol; zudem beginnt die Zersetzung der Matrix bereits bei ca. 300 °C. Die Menge (in ppm) der S_2 -Fragmente in der Gasphase ist am Maximum der Kurve um einen Faktor von ca. 100 größer als bei der reinen Substanz (hierbei ist außerdem zu beachten, dass jeweils ca. 1 mg Substanz eingewogen wurden, die Polystyrolprobe aber nur 5 % **32** enthielt!). Zusätzlich sind die Fragmente CNOS und CHNOS zu sehen, welche bei der Zersetzung ohne Polystyrol nicht beobachtet wurden.

Zwar kann durch die Einbettung in eine Polymermatrix die Zersetzung einer Substanz zu höheren Temperaturen verschoben werden, eine Erhöhung um die hier beobachtete

Differenz ist aber ausgeschlossen. Vielmehr ist von einer Art Rückhalte-Effekt auszugehen, der durch eine physikalische oder chemische Interaktion (z.B. durch Radikalreaktionen) zwischen den Fragmenten von **32** und dem Polystyrol zustande kommt. Die Bruchstücke werden so durch die Matrix aufgefangen und erst bei deren Zersetzung in die Gasphase freigesetzt. Dabei kann es außerdem zu Brüchen in den Polymerketten kommen, was eine mögliche Erklärung für die schon bei geringeren Temperaturen einsetzende Zersetzung des Polystyrols darstellt. Auch die geringere Freisetzung an S_2 - und weiteren kleinen Fragmenten in Abwesenheit einer Polystyrolmatrix ist über einen solchen Effekt erklärbar: Die Reinsubstanz wird zunächst durch Homolyse der S-S-Bindung gespalten. Die resultierenden Fragmente können ohne weitere Zersetzung in die Gasphase übergehen, wo sie aufgrund ihrer hohen Masse von dem verwendeten Gerät nicht detektiert werden können. Durch die Einbettung in ein Polymer wird die Diffusion der Fragmente in die Gasphase verzögert, wodurch weitere Radikalreaktionen und die Entstehung kleinerer Fragmente ermöglicht werden.

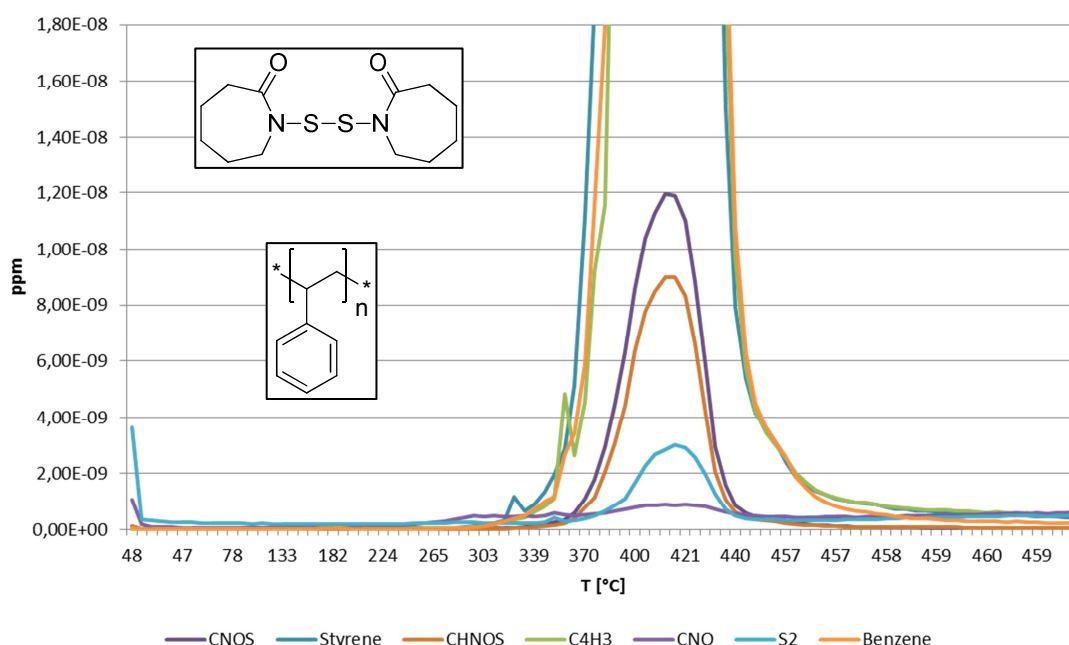


Abbildung 41: TD-MS-Spektrum einer Probe bestehend aus 5 % **32** und 95 % Polystyrol.

3.5.1.4 Bis(benzothiazolyl)disulfid (**33**)

Bei der Zersetzung von **33** wurden die Fragmente S_2 , CNS und C_4H_3 in relevanten Mengen gemessen (Abbildung 42). Das Spektrum weist dabei einen scharfen Peak bei ca. 200 °C auf. Bei der Zersetzung einer Probe aus 5 % **33** und 95 % Polystyrol wurde derselbe Effekt wie bei Verbindung **32** beobachtet: Die zugehörigen Fragmente wurden erst nach Beginn der Zersetzung des Polystyrols detektiert. Diese startete bereits bei Temperaturen zwischen 270-290 °C, außerdem war die Menge an detektiertem S_2

erneut um mehr als das 100-fache erhöht (Abbildung 43). Bemerkenswert ist, dass dieser zweite Effekt nur bei den S₂-Fragmenten auftritt. Die Menge an CNS ist gegenüber der reinen Verbindung **33** nur wenig größer.

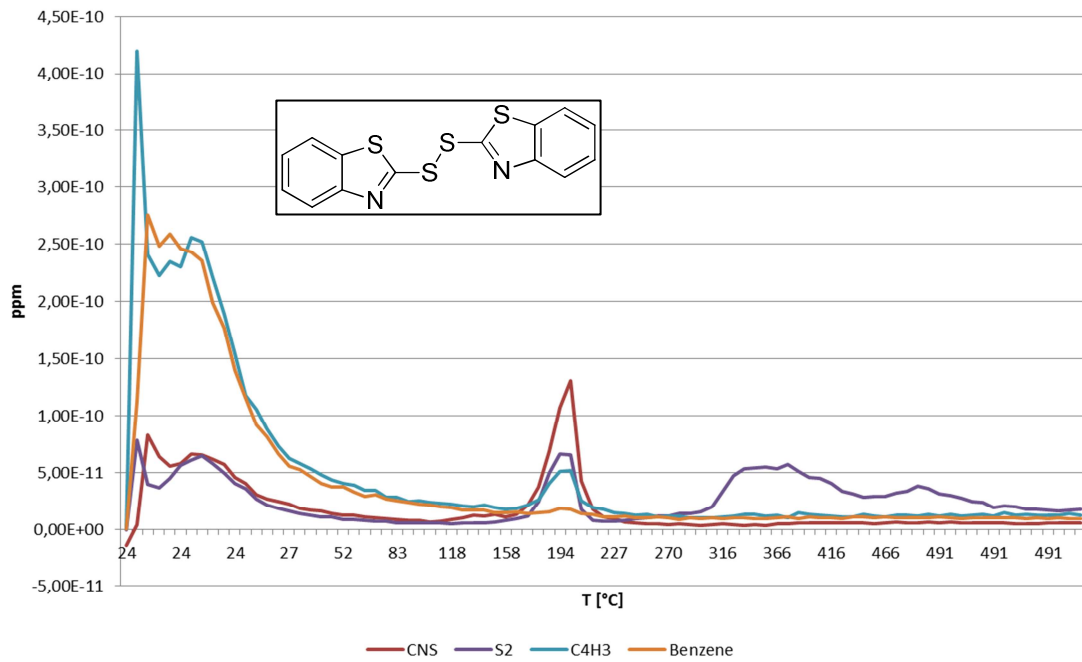


Abbildung 42: TD-MS-Spektrum von Bis(benzothiazolyl)disulfid (**33**).

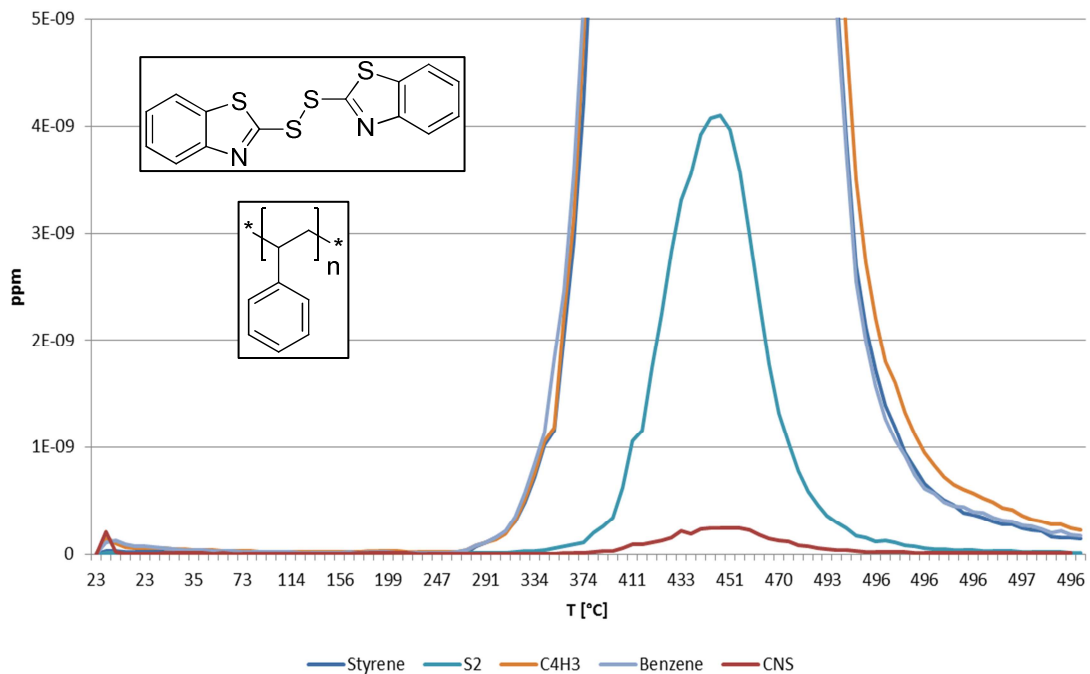


Abbildung 43: TD-MS-Spektrum einer Probe bestehend aus 5 % **33** und 95 % Polystyrol.

Abbildung 44 zeigt den direkten Vergleich der TD-MS-Kurven der S₂-Fragmente von reinem **33** und einer Probe aus 5 % **33** und 95 % Polystyrol. Der beschriebene Rückhalteeffekt ist hier besonders deutlich zu sehen.

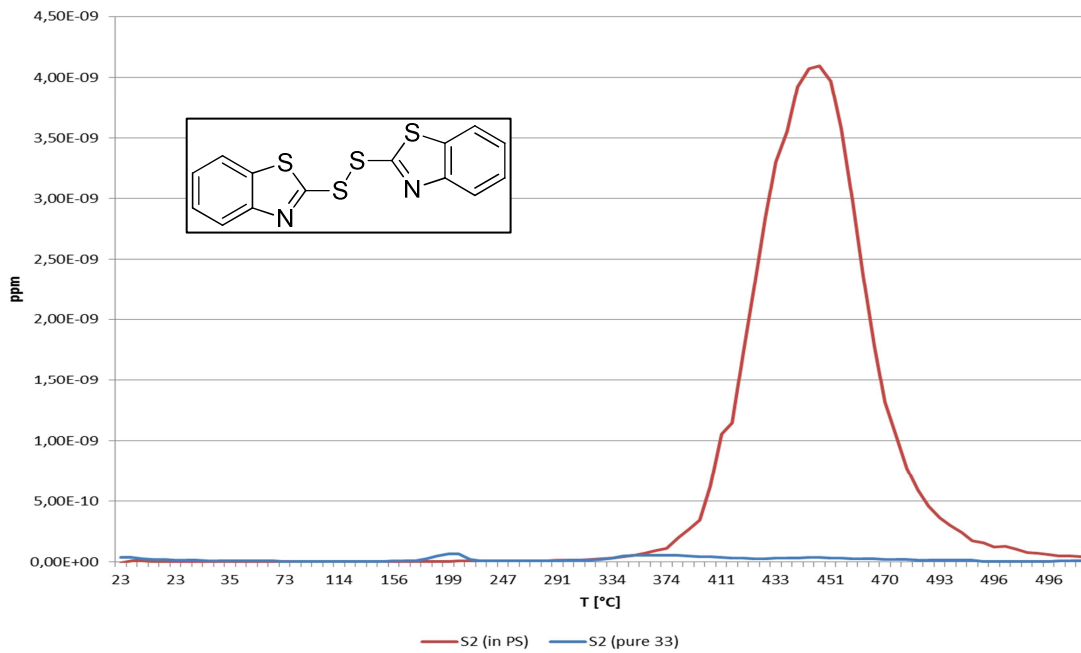


Abbildung 44: Vergleich der TD-MS-Kurven der S₂-Fragmente aus reinem **33** und einer Probe, welche 5 % **33** in 95 % Polystyrol enthält.

3.5.1.5 Vultac® TB7 (46)

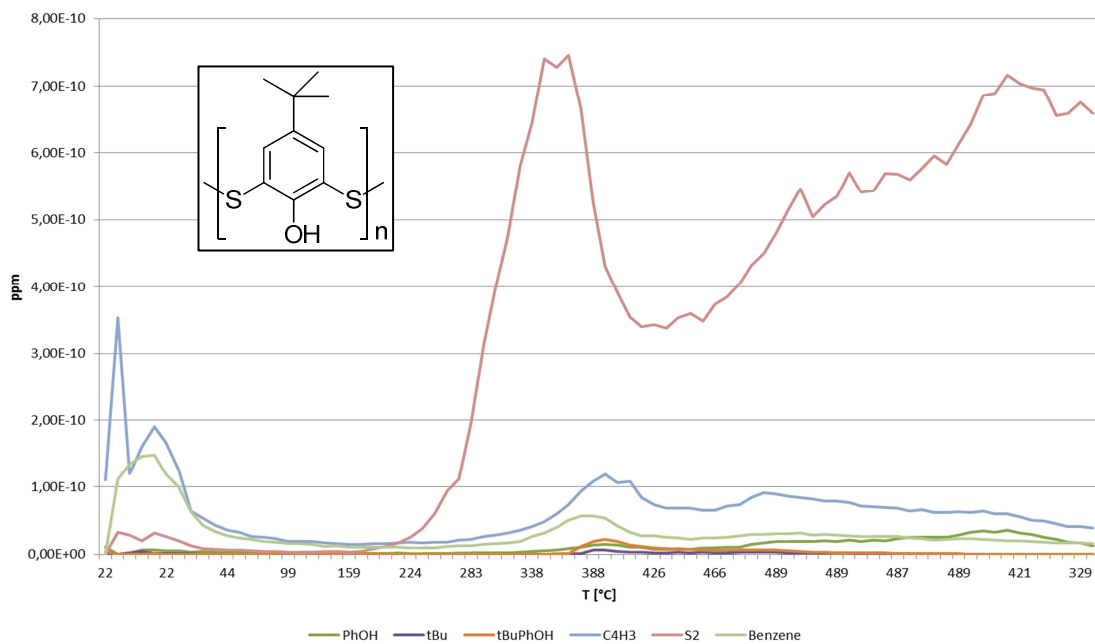


Abbildung 45: TD-MS-Spektrum von kommerziell erhältlichem Vultac® TB7 (46).

Auch für Vultac® TB7 wurde als wichtigstes Zersetzungsfragment S_2 gemessen (Abbildung 45). In kleineren Mengen konnten außerdem C_4H_3 - und Benzol-Fragmente gefunden werden.

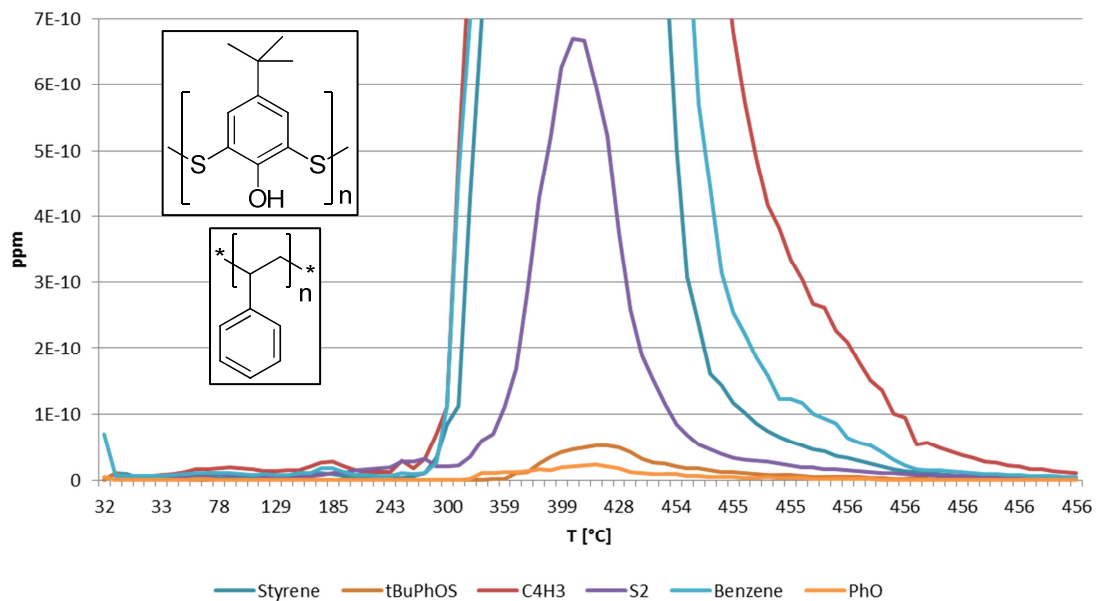


Abbildung 46: TD-MS-Spektrum einer Probe bestehend aus 5 % Vultac® TB7 und 95 % Polystyrol.

Die Zersetzung einer Probe aus 5 % **46** und 95 % Polystyrol zeigte – wie erwartet – den Rückhalte-Effekt der Polystyrolmatrix (Abbildung 46). Die Verschiebung der Peak-Temperatur fiel in diesem Fall jedoch kleiner aus, da sich zum einen **46** selbst nur langsam zersetzt, zum anderen eine niedrigere Peak-Temperatur für die Zersetzung des Polystyrols gemessen wurde ($T_p = 405\text{ °C}$). Eine mögliche Erklärung hierfür sind Reaktionen zwischen den Abbauprodukten von **46** und der Polystyrolmatrix, welche zu Kettenbrüchen im Polymer führen und dessen Zersetzung beschleunigen. Dieser Effekt muss nicht zwangsläufig auf S_2 -Fragmente zurückzuführen sein, da er bei der Zersetzung von Polystyrolproben, welche **29** oder **33** enthielten, nicht beobachtet wurde.

3.5.1.6 Bis(diphenylphosphinothioyl)disulfid (**10**)

Bei der Zersetzung von Verbindung **10** wurden wiederum hauptsächlich S_2 - sowie in kleineren Mengen HPS_2 - und PS -Fragmente gefunden (Abbildung 47). Letztere können mit dem verwendeten Gerät nicht von PO_2 -Fragmenten unterschieden werden. Da allerdings keine O-haltige Komponente vorlag, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei tatsächlich um PS handelt.

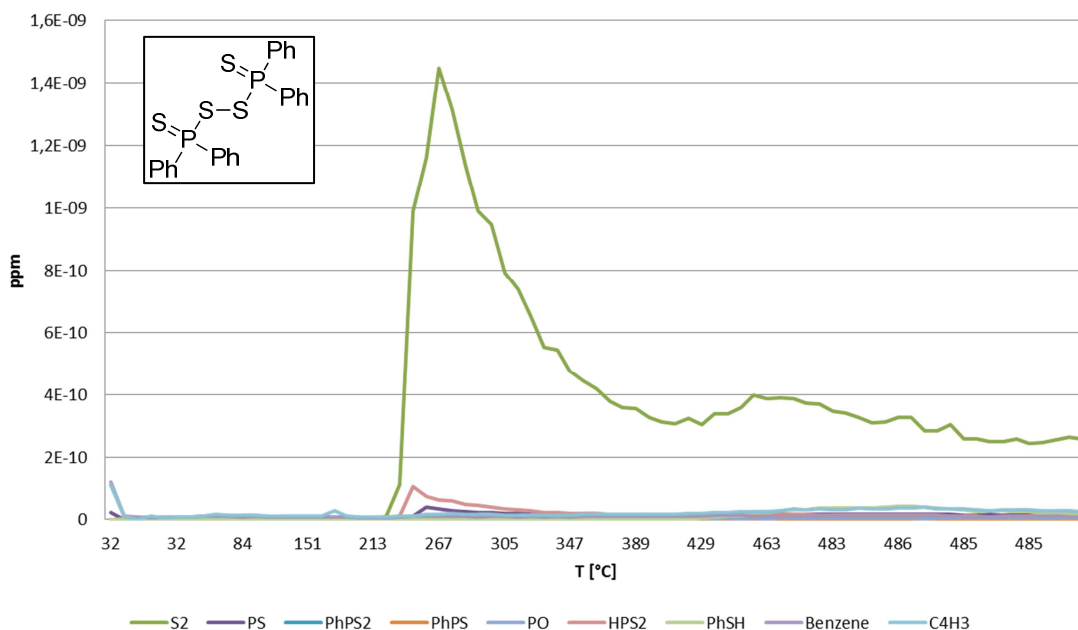


Abbildung 47: TD-MS-Spektrum von Bis(diphenylphosphinothioyl)disulfid (**10**).

Der Rückhalte-Effekt der Polystyrolmatrix kommt bei der Zersetzung von **10** sowohl bei S_2 - als auch bei den PS-Fragmenten zum Tragen (Abbildung 48). Die Menge der entstandenen PS-Bruchstücke entsprach dabei ca. der 250-fachen Menge, welche bei der Zersetzung von reinem **10** entstand. Weitere Fragmente wurden nicht in relevanten Mengen detektiert.

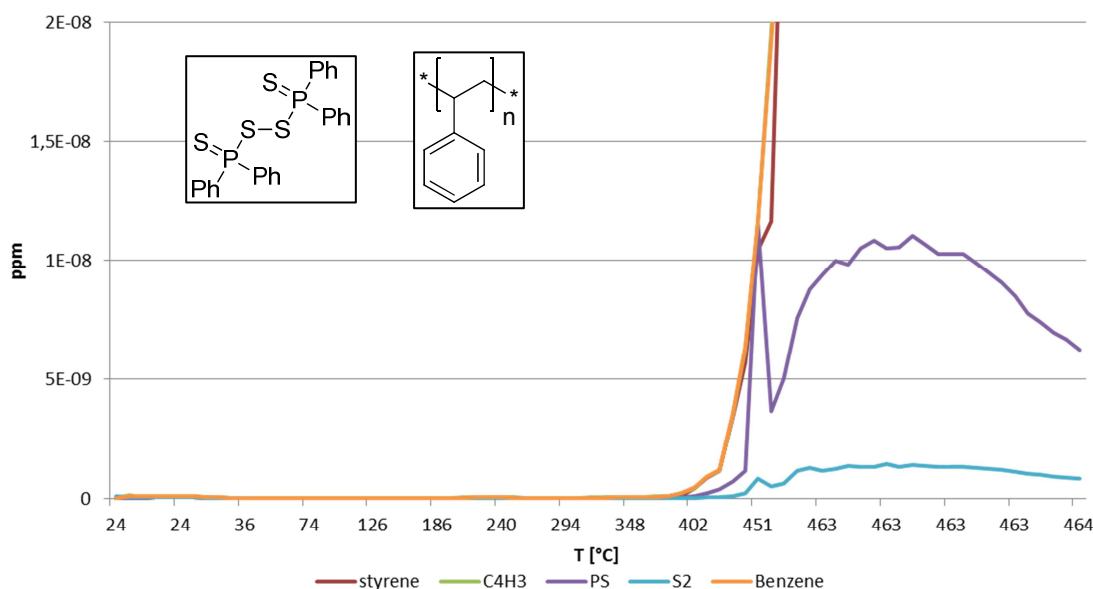


Abbildung 48: TD-MS-Spektrum einer Probe bestehend aus 5 % **10** und 95 % Polystyrol.

Interessant ist die Betrachtung einer Vergrößerung des Bereichs von 200-250 °C des TD-MS-Spektrums von **10** in Polystyrol (Abbildung 49). In dieser Temperaturspanne zersetzt sich Verbindung **10**. Dabei wurden vom Massenspektrometer aber kaum Bruchstücke

von **10** detektiert, sondern vielmehr Fragmente der Polystyrolmatrix. Dies stellt einen Hinweis auf Radikalreaktionen der Additiv-Fragmente mit dem Polystyrol dar. Bei weiteren Untersuchungen wurde dieses Verhalten für alle gemessenen Proben bestätigt.

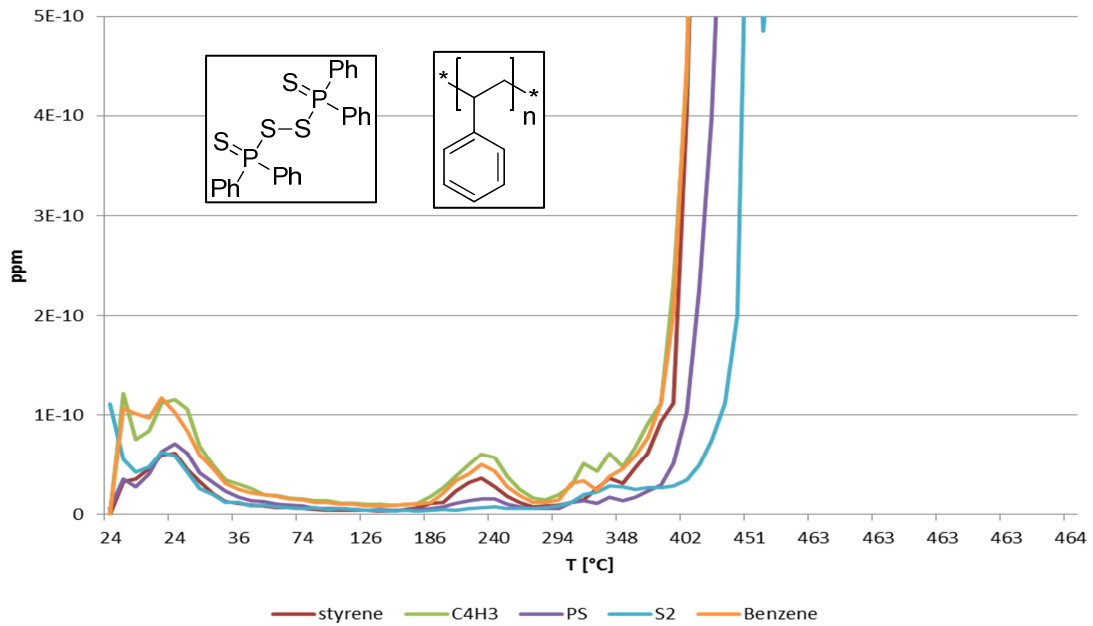


Abbildung 49: Ausschnitt aus dem TD-MS-Spektrum einer Probe bestehend aus 5 % **10** und 95 % Polystyrol.

3.5.1.7 Hexahydrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diyl-tetraphenyl-bis(phosphat) (**17**)

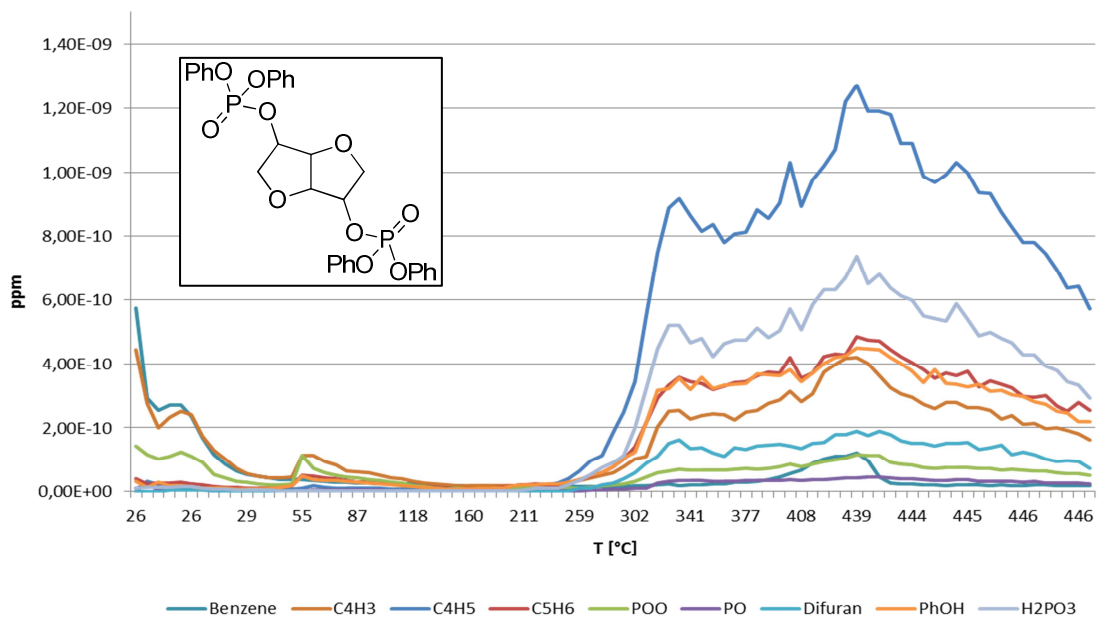


Abbildung 50: TD-MS-Spektrum von Hexahydrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diyl-tetraphenyl-bis(phosphat) (**17**).

Im TD-MS-Spektrum von **17** sind vor allem verschiedene Zersetzungsprodukte der Phenolgruppen zu sehen. Potentiell flammenschutzaktive Spezies wie PO_2 und PO wurden dagegen nur in sehr kleinen Mengen gemessen.

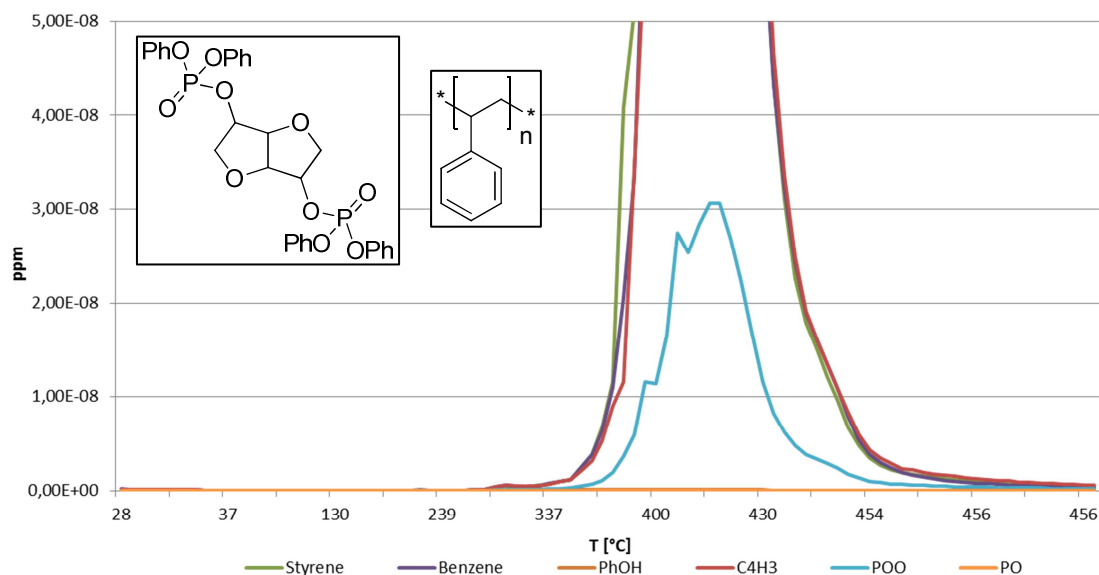


Abbildung 51: TD-MS-Spektrum einer Probe bestehend aus 5 % **17** und 95 % Polystyrol.

Abbildung 51 zeigt das TD-MS-Spektrum einer Probe von 5 % **17** in Polystyrol. Der Rückhalte-Effekt der Matrix ist hier schwieriger zu sehen, da die Zersetzungstemperaturen beider Verbindungen näher beieinander liegen als bei den bisher gezeigten Verbindungen. Deutlich wird der Effekt jedoch anhand des schärferen Peaks, welcher sehr symmetrisch zu den Peaks der Polystyrol-Fragmente liegt. Es wurde hierbei eine 300-fach erhöhte Menge PO_2 gemessen. Dieses wurde in der Literatur bereits als gasphasenaktive Spezies beschrieben und ist daher vermutlich ein Grund für die hohe Wirksamkeit der Verbindung **17** im Flammenschutz von Polystyrolschäumen.¹¹² Andere Fragmente einschließlich PO wurden nicht in relevanten Mengen gefunden. Das TD-MS-Spektrum einer kombinierten Probe, welche 2,5 % **17** und 5 % **46** in 92,5 % Polystyrol enthielt, brachte keine weiteren Erkenntnisse. Die Kurven der als flammenschutzaktiv eingeschätzten Fragmente S_2 und PO_2 , welche von diesen Verbindungen in den entsprechenden individuellen Experimenten freigesetzt wurden, wurden nahezu unverändert auch für die kombinierte Probe gemessen (Abbildung 52). Eine gegenseitige Beeinflussung der Additive, welche deren synergistische Wirkung erklärt, konnte dabei nicht erkannt werden. Ein Synergismus auf Basis chemischer Interaktion der Additive untereinander wird dadurch allerdings nicht ausgeschlossen. Die bisherigen Ergebnisse deuten aber eher auf zwei individuelle Effekte hin, welche durch den Rückhalte-Effekt

¹¹² O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, 76, 1023-1049.

der Matrix synchronisiert werden und somit durch gleichzeitiges Inkrafttreten eine synergistische Wirkung erzielen.

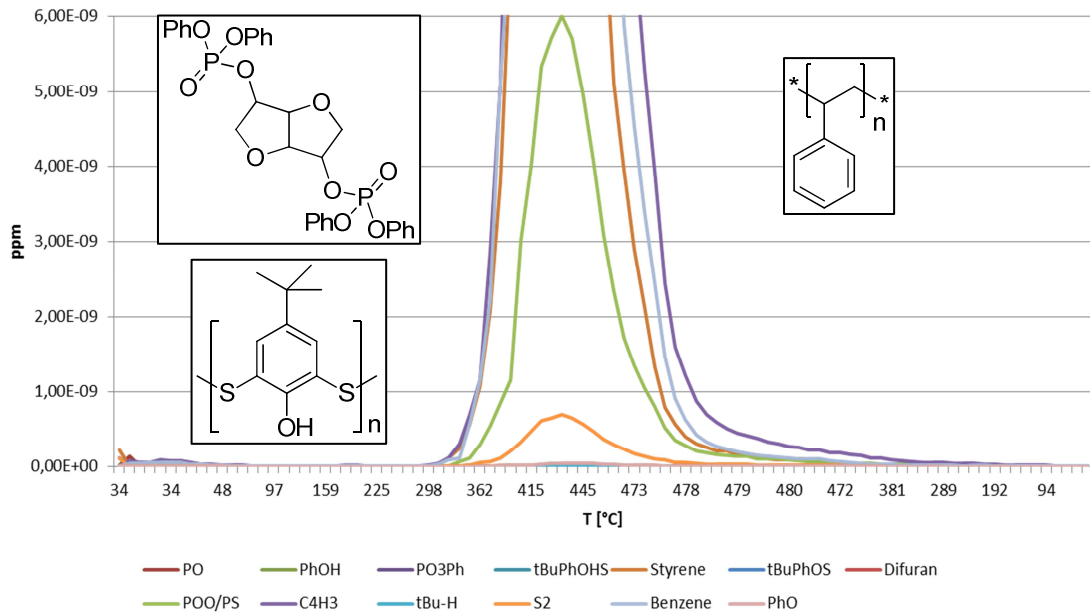


Abbildung 52: TD-MS-Spektrum einer Probe bestehend aus 2,5 % **17**, 5 % **46** und 92,5 % Polystyrol. Da mit Verbindung **46** eine potentielle Schwefelquelle vorlag, konnte PO_2 nicht von möglicherweise entstandenem PS unterschieden werden.

In einem weiteren Experiment wurde **46** als Synergist durch **33** ersetzt (Abbildung 53). Da beide TD-MS-Spektren nahezu identisch sind, liegt hier ein weiteres Argument für obige These vor.

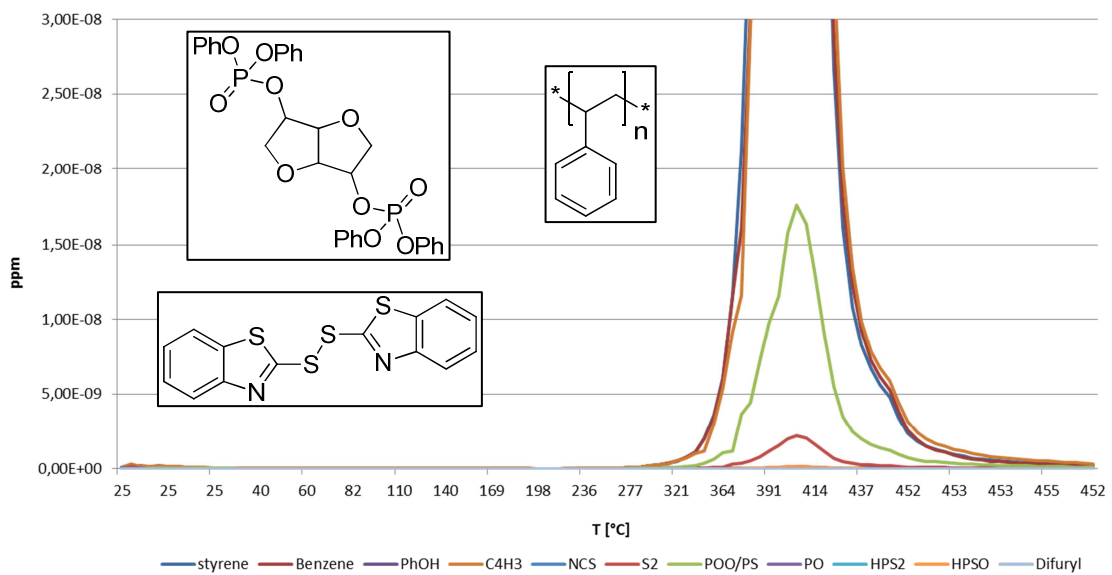
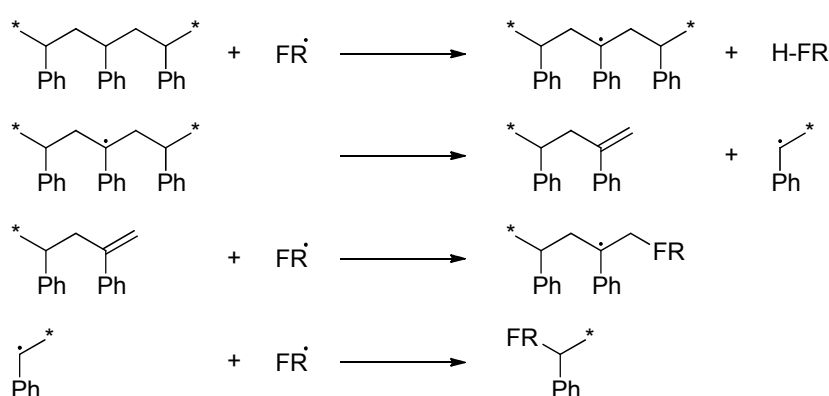


Abbildung 53: TD-MS-Spektrum einer Probe bestehend aus 2,5 % **17**, 5 % **33** und 92,5 % Polystyrol. Da mit Verbindung **33** eine potentielle Schwefelquelle vorlag, konnte PO_2 nicht von möglicherweise entstandenem PS unterschieden werden.

3.5.2 Interpretation der TD-MS-Ergebnisse

Mit Hilfe der TD-MS-Messungen sollten Rückschlüsse auf die flammenschutzaktiven Spezies und den Mechanismus des Synergismus zwischen Phosphorverbindungen und Schwefel bzw. organischen Disulfiden gezogen werden. Dabei wurde zunächst ein bemerkenswerter Rückhalte-Effekt der Polystyrolmatrix auf die Zersetzungsprodukte der Flammenschutzadditive entdeckt. Dieser bewirkt, dass Additiv-stämmige Pyrolysefragmente nicht bei der eigentlichen Zersetzungstemperatur der Additive detektiert werden, sondern gemeinsam mit den Pyrolysefragmenten des Polystyrols die Gasphase erreichen. Im Gegensatz dazu beginnt die Pyrolyse des Polystyrols in Gegenwart von Schwefel oder organischen Disulfiden bereits bei erheblich niedrigeren Temperaturen als die Pyrolyse des reinen Polymers. Beide Effekte lassen sich nur über Radikalreaktionen der Pyrolysefragmente der Additive mit der Polystyrolmatrix erklären. In Schema 10 sind einige mögliche Reaktionen dieser Art dargestellt. Dabei kann es – ausgehend von einer H-Abstraktion am Rückgrat des Polystyrols durch ein Radikalfragment eines Flammenschutzmittels – zu Brüchen in den Polymerketten kommen und kurz-kettige Polystyrolstücke entstehen. In weiteren Folgereaktionen können dann durch Rekombinationsreaktionen Additiv-stämmige Fragmente in die Polymermatrix eingebunden werden. Etwaige C-S-Bindungen, welche dabei entstehen, stellen eine Art Sollbruchstelle dar (die Bindungsenthalpie einer C-S-Bindung wurde mit 255 kJ/mol angenommen),¹¹³ welche bei tieferen Temperaturen wieder gespalten wird als die C-C-Bindungen im Polystyrolrückgrat (die Bindungsenthalpie der C-C-Bindungen wurde mit 350 kJ/mol angenommen)¹¹⁴. Somit stehen erneut Polystyrolradikale als Ausgangspunkt für die weitere Zersetzung der Matrix zur Verfügung. Auch die bereits entstandenen kurz-kettigen Polystyrolstücke würden in diesem Szenario bei niedrigeren Temperaturen weiter zerfallen als ihre höher molekularen Analoga.



Schema 10: Denkbare Folgereaktionen, welche sich an die Pyrolyse von Flammenschutzadditiven anschließen können. FR' = Additiv-stämmige Radikalspezies.

¹¹³ K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140.

¹¹⁴ T. Grelbig, B. Pötter, K. Seppelt, *Chemische Berichte* **1987**, 120(5), 815–817.

Unabhängig vom tatsächlichen Mechanismus der Radikalreaktionen trägt die beschleunigte Zersetzung des Polystyrols einen wichtigen Teil zum Flammenschutz bei: Das verringerte Molekulargewicht bedeutet einen deutlich höheren Schmelzfluss, was dazu führt, dass der Flamme Brennstoff und Hitze durch Einfallen der Schäume bzw. nicht-brennendes Abtropfen von flüssigem Polystyrol entzogen werden. Ein solcher Flammenschutzmechanismus wurde bereits von *Gouinlock et al.* für HBCD-haltiges Polystyrol und von *Korobeinichev et al.* für schwefelhaltiges Polystyrol beschrieben.^{112,115,116} Ein weiterer Effekt der aufweichenden Polymermatrix besteht darin, dass die zweite Komponente, nämlich das phosphorhaltige Flammenschutzmittel, nun einfacher an die Oberfläche gelangen – und dort seine Wirkung entfalten kann. Es besteht also tatsächlich ein Synergismus beider Additive, wenn auch keiner, der auf einer direkten chemischen Interaktion beruht. Dennoch sind beide Komponenten für einen effektiven Flammenschutz unabdingbar. Die Phosphorverbindung wirkt vermutlich durch hocheffektive gasphasenaktive Spezies wie PO, HPO, PO₂ und HPO₂. Die Wirksamkeit dieser Teilchen wurde in verschiedenen Studien belegt und kann auch hier angenommen werden.^{112,117,118} Beispielsweise wurden für die Verbindung **10** PS-Fragmente und für die Verbindung **17** PO₂/PS-Fragmente detektiert. Während für Verbindung **10** als Thiophosphit-Derivat eine Gasphasenwirkung erwartet wurde, sind Phosphate wie **17** typischerweise festphasenaktiv. Ein *charring* wurde allerdings nicht beobachtet. Auch dieses Phänomen korreliert mit früheren Beobachtungen.⁷⁵

Höher molekulare Pyrolysefragmente der Additive (z.B. nach homolytischer Spaltung einer S-S-Bindung) oder des Polystyrols (z.B. Dimere, Trimere) konnten aufgrund der eingeschränkten Detektierfähigkeit des verwendeten Spektrometers nicht untersucht werden. Ebenso kann an dieser Stelle die Frage nach einer möglichen eigenen Gasphasenaktivität der S₂-Fragmente nicht geklärt werden. In der Literatur sind keine direkten Hinweise auf eine solche bekannt. Allerdings konnten *Zachariah et al.* und *Rasmussen et al.* zeigen, dass SO₂ (welches in der Flamme aus S₂ entsteht) auf ähnliche Weise wie Phosphorverbindungen durch *radical scavanging* (vgl. Kapitel 1.5.2) flammhemmend wirkt.^{119,120}

¹¹⁵ E.V. Gouinlock, J.F. Porter, R.R. Hindersinn, *J. Fire Flammability* **1971**, *2*, 206-218.

¹¹⁶ M.W. Beach, N.G. Rondan, R.D. Froese, B.B. Gerhardt, J.G. Green, B.G. Stobby, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, *Polym. Deg. Grad. Stab.* **2008**, *93*, 1664-1673.

¹¹⁷ A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, I.V. Rybitskaya, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 2345-2352.

¹¹⁸ V. Babushok, W. Tsang, *Combust. Flame* **2000**, *123*, 488-506.

¹¹⁹ M.R. Zachariah, O.I. Smith, *Combust. Flame* **1987**, *69*, 125-139.

¹²⁰ C.L. Rasmussen, P. Glarborg, P. Marshall, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 339-347.

3.6 Zusammenfassung der Flammschutz- und TD-MS-Ergebnisse

Es wurde ein breit angelegtes Screening von phosphorbasierten Verbindungen und verschiedenen potentiell synergistisch wirkenden Substanzklassen – in der Hauptsache handelte es sich hierbei um organische Disulfide – für den Einsatz als Flammschutzmittel in XPS und EPS durchgeführt. Dabei wurden – unter Beachtung der in den Einleitungskapiteln geschilderten Kriterien für eine Anwendung – fünf Verbindungen (Abbildung 54) identifiziert, welche die gestellten Bedingungen für XPS im Labormaßstab erfüllen und in verschiedenen Kombinationen zum Bestehen der B2-Tests der Schaumkörper führen. Bisher konnte kein Flammschutzmittel gefunden werden, welches für EPS einsetzbar ist.

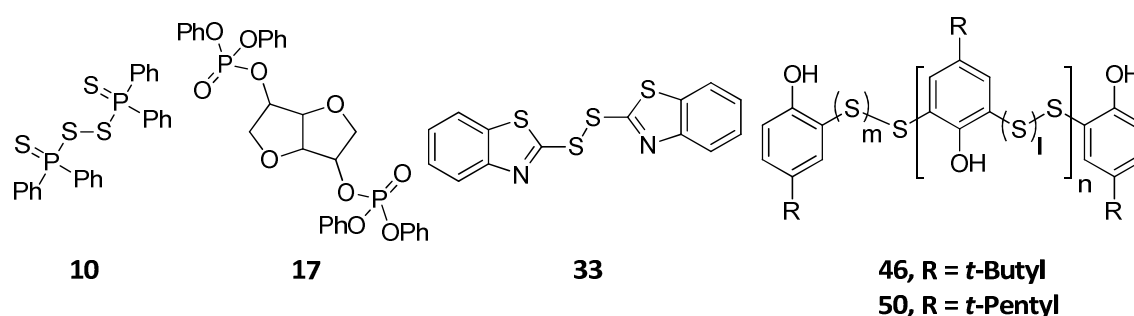


Abbildung 54: Übersicht über die Verbindungen **10**, **17**, **33**, **46** und **50**. Diese können in verschiedenen Kombinationen zur Erzeugung flammgeschützter Polystyrolschäume eingesetzt werden.

In Tabelle 27 sind die jeweils besten Kombinationen der gezeigten Verbindungen noch einmal aufgeführt. Da in einem industriellen Prozess viele weitere Parameter berücksichtigt werden müssen, kann eine endgültige Prüfung der allgemeinen Tauglichkeit und der benötigten Beladungen nur unter industriellen Bedingungen erfolgen.

Tabelle 27: Übersicht über die erfolgreichsten getesteten Flammschutzmittel-Mischungen in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
10	–	A	28,1	5	–	B2
10	33	A	27,1	1,5	4	B2
10	46	B	18,5	2,5	4	B2
17	10	A	16,0	2,5	2,5	B2
17	33	B	29,3	2,5	5	B2
17	46	B	14,9	2,5	5	B2

Zusätzlich zu den Flammschutz-Tests wurden TD-MS-Spektren einiger Verbindungen mit und ohne Polystyrolmatrix aufgenommen, um theoretische Erkenntnisse zu den beteiligten Prozessen zu gewinnen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass organische Disulfide ebenso wie elementarer Schwefel über einen Festphasenmechanismus zum

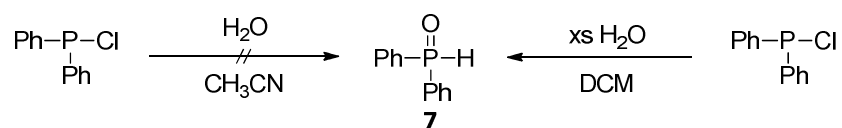
beschleunigten Abbau des Polystyrols beitragen. Das führt dazu, dass einerseits der Flamme Hitze und Treibstoff durch verstärktes Abtropfen nicht-brennenden Materials entzogen werden und andererseits das phosphorasierte Flammenschutzmittel leichter die Oberfläche erreichen kann. Es wurde außerdem eine verstärkte Freisetzung von S₂-Fragmenten beim Zerfall des Polymers detektiert. Diese können durch Oxidation in der Flamme zu SO₂ weiterreagieren und so ebenfalls gasphasenaktive Spezies generieren.

4. KAPITEL: Synthesen

In diesem Kapitel werden die Synthesen von phosphorbasierten Flammschutzmitteln und schwefelbasierten Synergisten vorgestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die Auswahl der Verbindungen richtete sich dabei nach dem aktuellen Stand der Flammschutztests. So wurden Verbindungen synthetisiert, um gezielt eine bestimmte chemische Umgebung am Phosphoratom z.B. durch Einführung eines Schwefelatoms für die Flammschutztests zu erhalten oder um potentiell leichter zugängliche Derivate einer Substanz mit guter Flammschutzwirkung zu gewinnen. Auch neue Erkenntnisse und Ideen, abgeleitet aus den Materialeigenschaften von compoundierten Polystyrolproben, wurden hier umgesetzt: Beispielsweise die Synthese polymerer Disulfide um der plastifizierenden Wirkung der entsprechenden molekularen Derivate entgegenzuwirken. Bei allen Synthesen stand eine potentielle Anwendung der Produkte in Polystyrol im Vordergrund. Daher wurde verstärkt darauf geachtet, kostengünstige Edukte einzusetzen und industriell umsetzbare Synthesewege zu beschreiten oder solche zumindest als Alternative zu zuverlässigen Labormethoden nutzen zu können.

4.1 Synthese phosphor- und schwefelbasierter potentieller Flammschutzmittel

Einen geeigneten Ausgangspunkt für die Synthese vieler phosphororganischer Verbindungen stellt Diphenylphosphinchlorid dar. $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ stammt aus dem Produktportfolio des Kooperationspartners BASF SE und wurde von diesem zur Verfügung gestellt. Durch Hydrolyse mit stöchiometrischen Mengen H_2O sollte zunächst die Synthese von Diphenylphosphinoxid (**7**) analog einer Vorschrift von *Shioji et al.* erfolgen (Schema 11).¹²¹



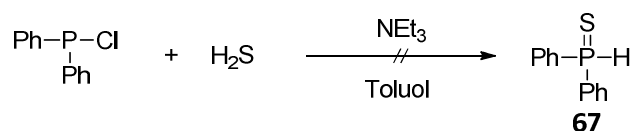
Schema 11: Darstellung von **7**. Die Umsetzung von Diphenylphosphinchlorid mit H_2O in Acetonitril gelang nicht.

Bei dieser Reaktion erfolgte zwar die vollständige Umsetzung des Edukts zu einem weißen Feststoff, welcher aus Acetonitril ausfiel, dabei handelte es sich jedoch nicht um das gewünschte Produkt **7**. Stattdessen entstand quantitativ Diphenylphosphinsäure,

¹²¹ K. Shioji, A. Matsumoto, M. Takao, Y. Kurauchi, T. Shigetomi, Y. Yokomori, K. Okuma, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2007**, *80*(4), 743.

was mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ($\delta^{31}\text{P}$, $\text{CDCl}_3 = 34.5$ ppm) und EI-MS ($m/z = 218$) ermittelt wurde. Durch den Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol wurde unter sonst gleichen Bedingungen (Argonatmosphäre, Rückfluss-Temperatur) ein Produktgemisch von **7** ($\delta^{31}\text{P}$, $\text{CDCl}_3 = 22.6$ ppm) und Diphenylphosphinsäure erhalten. Erst der Einsatz von Dichlormethan (DCM) als Lösungsmittel und ein 10-facher molarer Überschuss an H_2O führten zur quantitativen Umsetzung zum gewünschten Produkt **7** (Ausbeute 89 %).¹²² Die Temperatur der Reaktion wurde dabei von 0°C zu Beginn auf Rückfluss-Temperatur nach ca. 1 h erhöht. Das Produkt fiel als weißer Niederschlag aus der Reaktionsmischung aus und wurde durch Filtration und Waschen des Rückstands mit Wasser in spektroskopisch reiner Form gewonnen.

Die Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ mit H_2S und NEt_3 in Toluol zu Diphenylphosphinsulfid (**67**) konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden (Schema 12).^{123,124,125} Dabei wurde $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ in absolutem Toluol vorgelegt und dann eine Stunde lang H_2S unter starkem Rühren durch die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend wurde mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt, NEt_3 zugegeben und weitere 2 Stunden lang H_2S eingeleitet. Es fand eine stark exotherme Reaktion statt, bei der Triethylammoniumhydrochlorid ausfiel. Dieses wurde anschließend abfiltriert und das Filtrat mit wässriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei wurde ein weißes Pulver erhalten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, dass dieses aus einer Vielzahl unterschiedlicher Phosphorspezies zusammengesetzt war. Verschiedene Methoden zur Aufarbeitung blieben erfolglos, weshalb die Versuche schließlich eingestellt wurden.



Schema 12: Die Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ mit H_2S und NEt_3 zu **67** blieb erfolglos.

Die Synthese von **8** gelang analog der Vorschrift von *Higgins et al.* durch eine *Friedel-Crafts*-ähnliche Reaktion von Benzol mit P_2S_5 in Gegenwart eines achtfachen Überschusses an AlCl_3 (Schema 13).¹²⁶

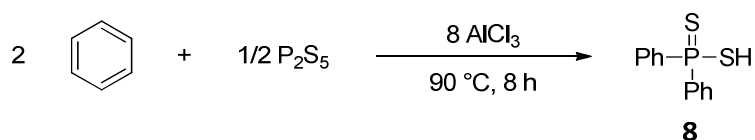
¹²² P. Knochel, T. Bunlaksananusom, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4595.

¹²³ A. Zwierzak, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2501.

¹²⁴ S. Kumaraswamy, K. Senthil Kumar, S. Raja, K.C. Kumara Swamy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8181.

¹²⁵ E. Balaraman, K.C. Kumara Swamy, *Synthesis* **2004**, *2004*, 3037.

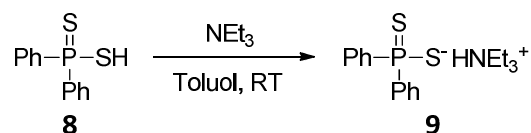
¹²⁶ Wm.A. Higgins, P.W. Vogel, W.G. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1864.



Schema 13: Synthese von **10** durch Reaktion von Benzol mit P_2S_5 in Gegenwart von AlCl_3 .

Wasserfreies Benzol wurde dabei sowohl als Lösungsmittel als auch als Reagenz eingesetzt. Diesem wurde zunächst P_2S_5 und nach Erwärmen auf 50°C AlCl_3 zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 8 h auf 90°C erhitzt. Die lange Reaktionszeit und ein achtfacher molarer Überschuss an AlCl_3 waren dabei zwingend erforderlich, um Einbußen bei der Ausbeute zu vermeiden. Dadurch wird eine große Menge anorganischen Abfalls produziert, wodurch die Reaktion verhältnismäßig teuer und Atom-ineffizient wird. Die Rohausbeute betrug nach wässriger Aufarbeitung 79 %, wobei aber noch mehrere Nebenprodukte enthalten waren. Bei diesen handelte es sich vermutlich um Hydrolyseprodukte und gemischte Anhydride bzw. Thioanhydride. Durch Säure-Base-Extraktion und zweifache Umkristallisation aus Isopropanol wurde die reine Verbindung **8** mit einer Ausbeute von 53 % gewonnen ($\delta^{31}\text{P}$, $\text{CDCl}_3 = 56.6 \text{ ppm}$). Die Synthese nach *Higgins* stellt eine zuverlässige Methode dar um **8** im Labormaßstab zu erzeugen. Trotz der beschriebenen Nachteile wird diese Methode in den meisten Publikationen zu dieser Verbindung zitiert. Für eine technische Anwendung ist diese Route aber aufgrund der benötigten Menge AlCl_3 , der aufwendigen Reinigung (3 Extraktions-Schritte, 2 Umkristallisationen bei 0°C) und der geringen Ausbeute eher ungeeignet. Da Verbindung **8** selbst gute Flammsechutzeigenschaften aufweist und den Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Synthesen des sehr effizienten Flammsechutzmittels **10** darstellt, wurde im Verlauf dieser Arbeit eine verbesserte Synthese entwickelt, welche potentiell auch industriell anwendbar ist. Die hierzu durchgeführten Experimente werden aufgrund des Umfangs in einem eigenen Kapitel beschrieben und zu einem späteren Zeitpunkt vorgestellt (Kapitel 4.2).

Ausgehend von **8** wurde durch Deprotonierung mit Triethylamin zunächst das Triethylammoniumsalz **9** hergestellt (Schema 14).

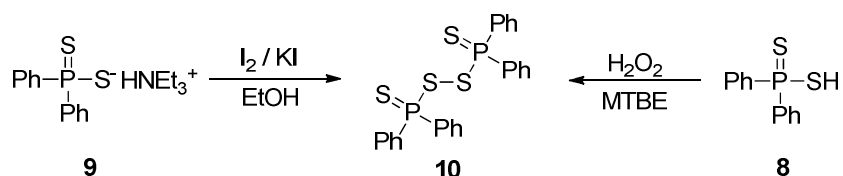


Schema 14: Synthese von **9** durch Reaktion von **8** mit Triethylamin.

Das Triethylamin wurde bei 0°C zu einer Lösung von **8** in wasserfreiem Toluol gegeben. Anschließend wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion verlief quantitativ und ohne die Entstehung von Nebenprodukten. Nach Entfernen des Toluols und überschüssigen Triethylamins im Vakuum wurde ein weißes Pulver mit einer

Ausbeute von 99,6 % erhalten ($\delta^{31}\text{P}$, $\text{CDCl}_3 = 62.6$ ppm). Eine weitere Reinigung war nicht erforderlich.

Für die Synthese von **10** wurden verschiedene literaturbekannte Wege eingeschlagen. Die oxidative Dimerisierung von Verbindung **8** mit Trichloracetonitril analog der Synthese von *Pudovik et al.* lieferte dabei auf einfache Art und Weise das gewünschte Produkt.¹²⁷ Nachteilig hierbei waren der hohe Preis des Trichloracetonitrils und die niedrige Ausbeute von 33 %. Eine effektivere Synthese stellte die Umsetzung von **9** mit I_2 und KI dar (Schema 15).¹²⁸ Das Triethylammoniumsalz **9** wurde zu diesem Zweck nicht isoliert, sondern *in situ* aus **8** freigesetzt. Die Reaktion mit I_2 erfolgte bei Raumtemperatur in Ethanol. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an reinem **10** betrug 90 % ($\delta^{31}\text{P}$, $\text{CDCl}_3 = 70.8$ ppm). Mit dieser Synthese konnte **10** problemlos in ausreichenden Mengen für die Flammschutztests in Polystyrol bereitgestellt werden. Für eine potentielle Anwendung in Polystyrol wäre dieser Weg aber aufgrund des verwendeten Iods zu teuer.



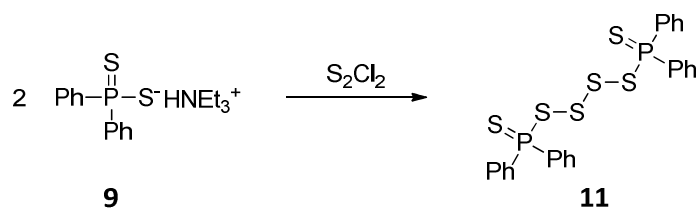
Schema 15: Synthese von **10** durch oxidative Dimerisierung von **8** oder **9**.

Alternativ gelang die Darstellung von **10** in ebenfalls sehr hohen Ausbeuten (91 %) und sehr hoher Reinheit durch Oxidation von **8** mit H_2O_2 in Methyl-*t*-butylether (MTBE) (Schema 15). Die Reagenzien wurden dabei in MTBE gelöst und bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, wobei nach kurzer Zeit das Produkt quantitativ als weißer Feststoff ausfiel. Eine Publikation dieser Synthese wird derzeit in Zusammenarbeit mit der BASF SE ausgearbeitet.

Das Tetrasulfid **11** wurde, unseres Wissens nach, bislang nicht in der Literatur beschrieben. Bei der Darstellung dieser Verbindung ergaben sich einige Schwierigkeiten. Die prinzipiell einfache Reaktion von zwei Äquivalenten **9** mit Dischwefeldichlorid (Schema 16) wurde zunächst in Toluol durchgeführt.

¹²⁷ M.G. Zimin, N. G. Zabirov, V.N. Smirnov, R.A. Cherkasov, A.N. Pudovik, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1980**, 50(1), 18-30.

¹²⁸ W. Kuchen, *Chem. Ber.* **1968**, 101(10), 3454.



Schema 16: Synthese des Tetrasulfids **11**.

Dazu wurde das Triethylammoniumsalz **9** aus der korrespondierenden Säure **8** durch Zugabe stöchiometrischer Mengen Triethylamin in wasserfreiem Toluol erzeugt und anschließend bei 0 °C das S_2Cl_2 im Verlauf einer Stunde zugetropft. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein gelblicher Feststoff erhalten (94 %), welcher aber verschiedene Nebenprodukte enthält. Abbildung 55 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts. Das Signal des gewünschten Produkts **11** erscheint bei 71.35 ppm. Durch Vergleich mit dem Spektrum einer Probe, welcher im Verhältnis 1:1 Verbindung **10** beigemischt wurde, konnte der Peak bei 70.86 ppm dem Disulfid **10** zugeordnet werden. Der Ursprung der weiteren Signale konnte nicht exakt bestimmt werden, diese entstammen aber vermutlich verwandten Spezies mit variablen Längen der Schwefelketten. Deren Entstehung ist auf ein Gleichgewicht mit elementarem Schwefel zurückzuführen, welcher aus der Schwefelkette in **11** abgeschieden werden kann. Durch erneuten Einbau in die Kette in variabler Länge ist auch die Bildung von Schwefelbrücken denkbar, welche mehr als vier Schwefelatome beinhalten. Ein solches Verhalten von Polysulfiden wurde in der Literatur bereits beschrieben.¹²⁹

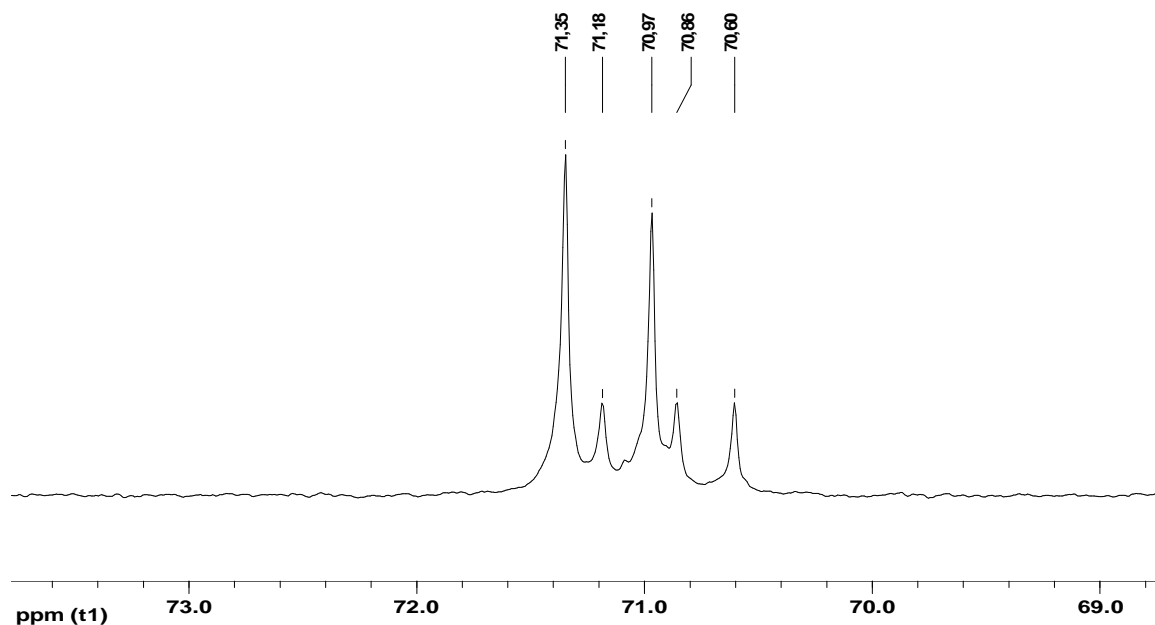


Abbildung 55: ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Reaktion von **9** mit S_2Cl_2 (CDCl_3 , 101 MHz).

¹²⁹ T.L. Pickering, K.J. Saunders, A.V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*(10), 2364-2367.

Um dieses Problem zu lösen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Durch den Wechsel des Lösungsmittels zu wasserfreiem Chloroform konnte der Anteil an **11** im Rohprodukt deutlich erhöht werden (nicht jedoch mit Diethylether oder DCM). Eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur zu $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ brachte dagegen keine Verbesserung. Zur Aufarbeitung wurde zunächst das Chloroform entfernt, da auch das während der Reaktion entstandene Triethylaminhydrochlorid hierin löslich ist und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Dann wurde filtriert und das Filtrat noch mehrmals mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und erneut das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether aufgekocht, heiß filtriert und im Vakuum getrocknet. Mit dieser Methode konnten fast alle Nebenprodukte entfernt werden. Das Produkt **11** ($\delta\text{ }^{31}\text{P}$, $\text{CDCl}_3 = 71.43\text{ ppm}$) wurde als weißes Pulver mit einer Ausbeute von 60 % gewonnen, enthielt allerdings noch ca. 3 % einer nicht identifizierten Verunreinigung (bestimmt durch ^{31}P -NMR; $\delta\text{ }^{31}\text{P}$, $\text{CDCl}_3 = 70.91\text{ ppm}$; Abbildung 56). Die Identität von **11** wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt (HR-El: berechnet ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_6$) $m/z = 561.9365$, gefunden $m/z = 561.9249$).

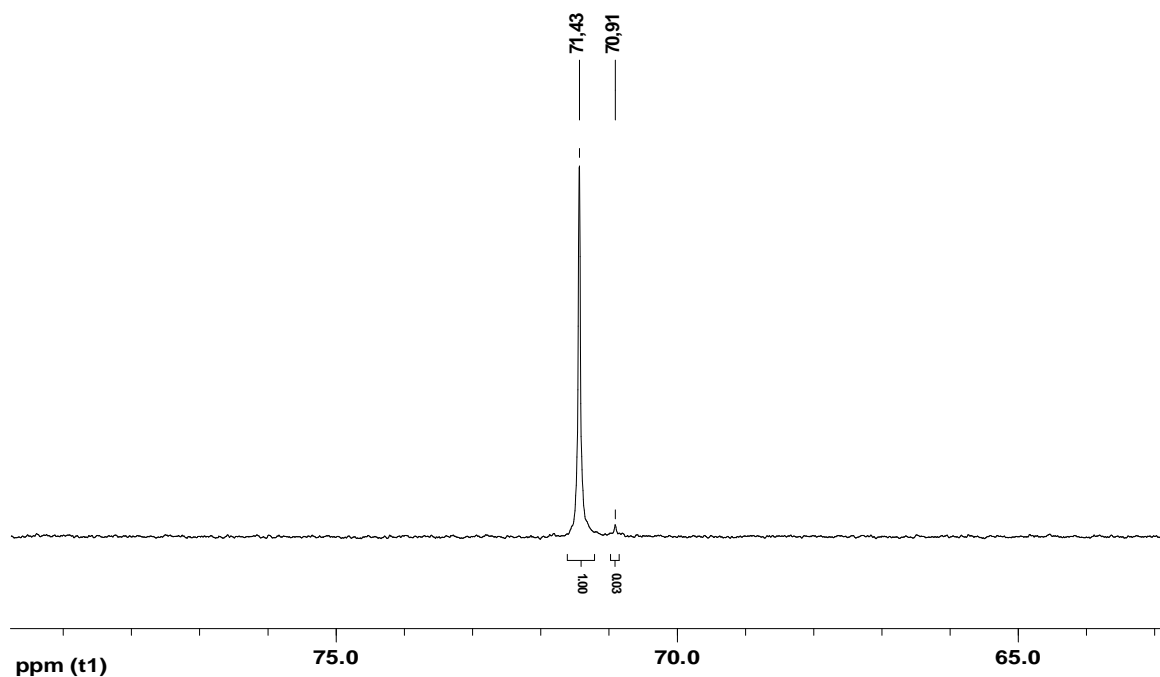
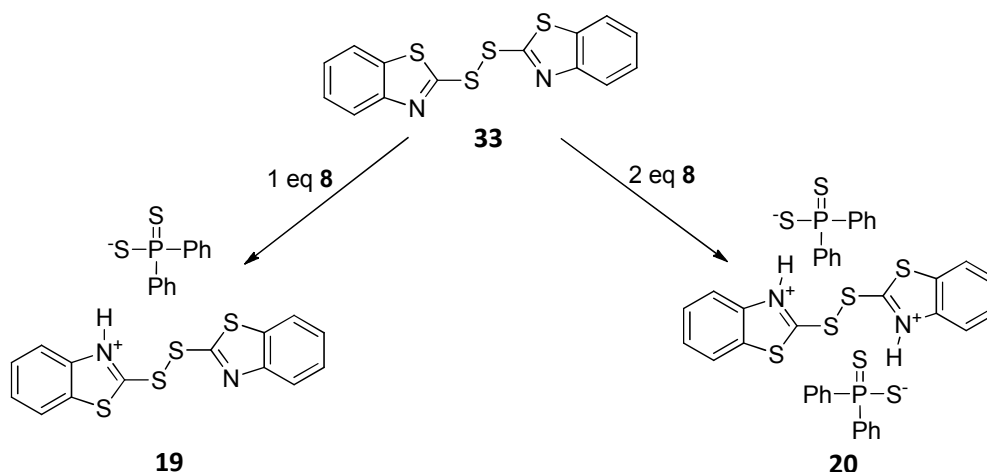


Abbildung 56: ^{31}P -NMR-Spektrum von **11** (CDCl_3 , 101 MHz).

Eine Reinigung des Rohprodukts durch Umkristallisation aus Essigester, DCM oder Acetonitril blieb ebenso erfolglos wie eine Trennung durch Säulenchromatographie, da hierbei jeweils vermehrt die bereits bekannten Nebenprodukte gebildet wurden. Diese entstanden außerdem auch während der Lagerung von **11** bei Raumtemperatur über mehrere Monate in kleinen Mengen. Die Bildung dieser Nebenprodukte stellt auch eine mögliche Ursache für die Geruchsentwicklung dar, welche bei der Herstellung von Polystyrolprüfkörpern mit Verbindung **11** beobachtet wurde (vgl. Kapitel 3.4).

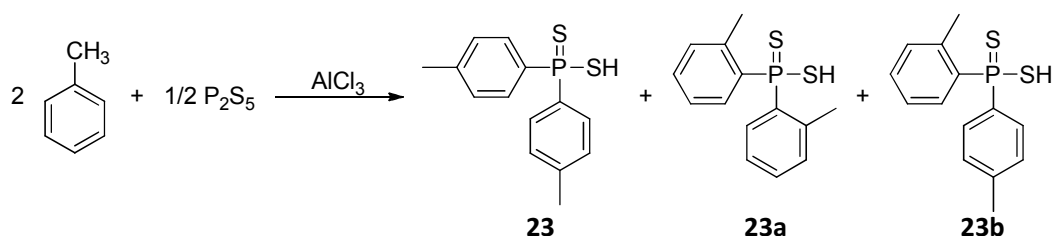
Die beiden Salze **19** und **20** wurden durch Säure-Base Reaktion von **33** mit **8** im Verhältnis 1:1 (**19**) bzw. 1:2 (**20**) synthetisiert (Schema 17). Das Disulfid **33** wurde dazu in Toluol bei 80 °C suspendiert (**33** ist unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln). Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung aus **8** in Toluol zugetropft, wobei jeweils eine klare gelb-braune Lösung entstand. Aus dieser wurden die Produkte durch Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und Waschen der Rückstände mit Ether in Form schwach gelber Pulver gewonnen. Im Gegensatz zum Edukt **33** konnten beide in CDCl_3 gelöst und NMR-spektroskopisch analysiert werden.



Schema 17: Reaktion von **33** zu den beiden Salzen **19** und **20**.

Dabei stellte sich heraus, dass **20** als eine definierte Verbindung erhalten wurde (Ausbeute 95 %; $\delta^{31\text{P}}$, CDCl_3 = 70.82 ppm), während im Fall von **19** eine Mischung aus **19** und **20** im Verhältnis 2:1 entstand (Ausbeute 44 %; $\delta^{31\text{P}}$, CDCl_3 = 69.96 (**19**), 70.81 (**20**) ppm). In beiden Fällen wurde mittels Elementaranalyse die korrekte Zusammensetzung bestätigt, außerdem konnten in den IR-Spektren der Verbindungen keine Banden für S-H-Schwingungen mehr gefunden werden.

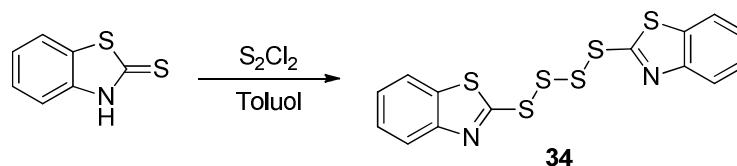
Der nächste Schritt bestand in der Synthese der Verbindung **23**. Die Durchführung dieser Reaktion erfolgte völlig analog zur Darstellung von **8**, mit dem Unterschied, dass Toluol anstelle von Benzol mit P_2S_5 und AlCl_3 umgesetzt wurde (Schema 18).



Schema 18: Synthese von **23**. Die Verbindungen **23a** und **23b** entstehen als Nebenprodukte.

Die Verbindung **23** gleicht in Habitus und Geruch der Verbindung **8** und wurde mit einer Ausbeute von 42 % gewonnen. Der Hauptpeak im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint bei 57.05 ppm und kann durch Abgleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum klar der *para*-substituierten Verbindung **23** zugeordnet werden. Eine Schulter dieses Peaks sowie ein zweites Signal bei 57.36 ppm (ca. 17 %) deuten darauf hin, dass – wie erwartet – zusätzlich die *ortho*-substituierte (**23a**) bzw. eine gemischt substituierte Verbindung (**23b**) entstanden sind. Das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrometers reicht allerdings nicht aus, um zwischen diesen beiden zu unterscheiden. Im ^1H -Spektrum sind nur die Signale des *para*-Produkts (**23**) zu sehen, welche diejenigen von **23a** und **23b** überlagern. Unabhängig von der genauen Zusammensetzung dieser drei Derivate wurde die korrekte Summenformel durch hochauflösende Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt.

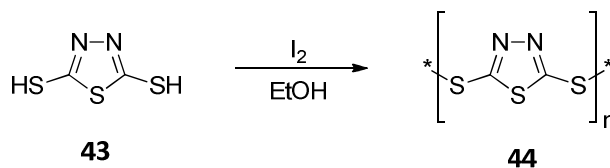
Weiterhin wurde das Tetrasulfid **34** analog der Darstellung von **11** durch Umsetzung von 2-Mercaptobenzothiazol mit Dischwefeldichlorid hergestellt (Schema 19).



Schema 19: Synthese von **34**.

Die Reaktion erfolgte in wasserfreiem Toluol, die bei der Synthese von **11** beobachteten Nebenreaktionen traten hierbei nicht auf. Stattdessen verlief die Reaktion glatt zum gewünschten Produkt **34**, welches nach Filtration in Form eines blass-gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 93 % erhalten wurde.

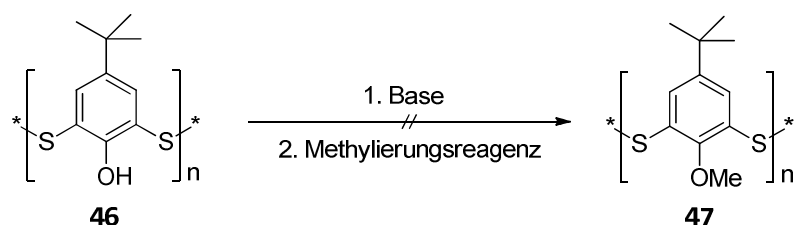
Mit der Darstellung von Verbindung **44** erfolgte die erste Synthese eines polymeren Synergisten. Das entsprechende Monomer 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol weist zwar gute Flamschutz Eigenschaften auf, zersetzt sich unter thermischer Belastung aber bereits ab 160 °C. Einen möglichen Ausgangspunkt der Zersetzung stellen die beiden SH-Gruppen dar. Daher wurde für das Polymer **44** eine verbesserte thermische Beständigkeit erwartet. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol mit Iod und Triethylamin (Schema 20) in Ethanol.



Schema 20: Oxidation von 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (**43**) zu Poly-(1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol) (**44**).

Nach beendeter Reaktion konnte das Produkt **44** abfiltriert – und nach Waschen des Rückstands mit heißem Ethanol als gelbes Pulver (Ausbeute 41 %) gewonnen werden. Auch das Polymer zeigte gute Flammsechutzeigenschaften, die thermische Stabilität der Verbindung **44** ist aber nur wenig höher als die des Monomers **43**.

Ein sehr großer Aufwand wurde zur Darstellung der polymeren Disulfid-Synergisten **65** und **66** betrieben, die Arbeiten hierzu werden in Kapitel 4.3.2 vorgestellt. An dieser Stelle sollen die Versuche zur Methylierung von kommerziellem Vultac® TB7 (**46**) beschrieben werden. Diese wurden aus zwei Gründen durchgeführt: Einerseits sollte so die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln verbessert werden, um die gemeinsame Dosierung mit Pentan in der Suspensionspolymerisation zur Herstellung von EPS zu ermöglichen. Andererseits sollte evaluiert werden, ob die freien OH-Gruppen in **46** für dessen Flammsechutzeigenschaften von Bedeutung sind oder nicht. Die Darstellung von **47** durch Deprotonierung von **46** und anschließender Methylierung gelang nicht (Schema 21).

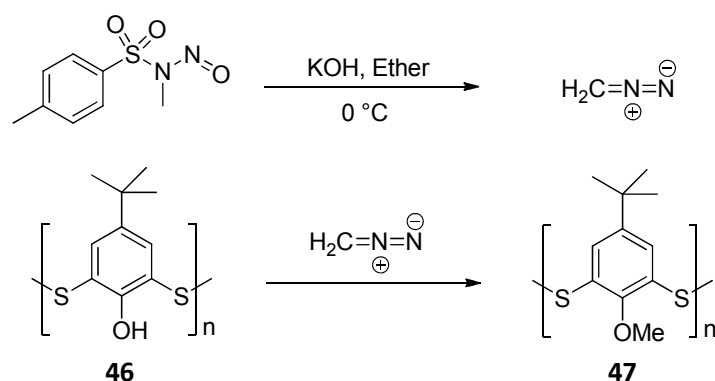


Schema 21: Mislungene Synthese von **47**.

In verschiedenen Versuchsansätzen kamen hierbei Natriumhydrid, Natriumhexamethyldisilazan, Natriumethanolat und Kaliumhydroxid als Basen sowie die Methylierungsreagenzien Methyljodid und Dimethylsulfat zum Einsatz. Mit keiner dieser Reaktionen konnte ein hoher Methylierungsgrad erreicht werden. Um dennoch einen *proof of principle* durchführen zu können, wurde ein Versuch zur Methylierung von **46** mit Diazomethan unternommen. Zu diesem Zweck wurde Diazomethan analog der Vorschrift von *Backer et al.*, durch Reaktion von *N*,4-Dimethyl-*N*-nitrosobenzol-sulfonamid mit KOH hergestellt und anschließend mit **46** umgesetzt (Schema 22).¹³⁰

Der Methylierungsgrad von so hergestelltem **47** wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zu ca. 80 % bestimmt. Dies wurde als ausreichend erachtet, um die gewünschten Erkenntnisse zu erlangen. Da **47** nicht in Pentan gelöst werden konnte, eine geringere thermische Beständigkeit als **46** aufwies und zudem keine guten Flammsechutzeigenschaften zeigte, wurden keine weiteren Versuche zur Darstellung eines reineren Produkts unternommen.

¹³⁰ Th.J. de Boer, H.J. Backer, *Organic Syntheses* 1963, 4, 250.



Schema 22: Erzeugung von Diazomethan und anschließende Methylierung von **46** zu **47**.

4.2 Reaktionen von Phosphinchloriden und Phosphonchloriden mit Schwefel und Triethylamin

Für die Diphenyldithiophosphinsäure (**8**) ist eine große Zahl verschiedener Anwendungen bekannt. Bei der Aufbereitung von nuklearen Energieträgern wird die unterschiedliche Koordinationskraft von **8** gegenüber Lanthaniden(III) und Actiniden(III) genutzt, um beispielsweise Cm(III) und Am(III) von Lanthaniden(III) abzutrennen.^{131,132,133} Verbindung **8** kommt weiterhin bei der Extraktion von Metallen der Platin-Gruppe zum Einsatz¹³⁴ sowie zur Erzeugung von Multi-Metall-Kupfer(I)-Komplexen, welche als Antioxidantien in biologischen Systemen verwendet werden¹³⁵. Außerdem dient **8** als Korrosionsinhibitor für photochemisch vernetzbare Beschichtungen,^{136,137} als Härtingsbeschleuniger für Epoxidharze¹³⁸ und als Quervernetzer für Kautschuke¹³⁹. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem die flammhemmende Wirkung von **8** beschrieben und patentiert.¹⁴⁰

Trotz dieser vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten ist in der Fachliteratur kein Weg zur Synthese von **8** bekannt, welcher auch großtechnisch wirtschaftlich beschriftet werden

¹³¹ J.R. Klaehn, D.R. Peterman, M.K. Harrup, R.D. Tillotson, T.A. Luther, J.D. Law, L.M. Daniels, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2522-2532.

¹³² Q. Xu, J. Wu, Y. Chang, L. Zhang, Y. Yang, *Radiochimica Acta* **2008**, *96*(12), 771-779.

¹³³ A. Sherif, *Schriften des Forschungszentrums Juelich, Reihe Energietechnik/Energy Technology* **2004**, *29*, i-viii, 1-198.

¹³⁴ L.L.Kabanova, S.V. Usova, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* **1974**, *29*(11), 2248-2249.

¹³⁵ N. Assavathorn, R.P. Davies, A.J.P. White, *Polyhedron* **2008**, *27*, 992-998.

¹³⁶ M. Fernandez Gonzalez, M. Hickl, A. Goethlich, G. Vandermeulen, M. Biehler, H. Bergmann, K. Roschmann, K. Menzel, *PCT Int. Appl.* **2008**, WO 2008017647, A1 20080214.

¹³⁷ L. Chromy, K. Marek, *DEFAZET – Deutsche Farben-Zeitschrift* **1978**, *32*(11), 434-437.

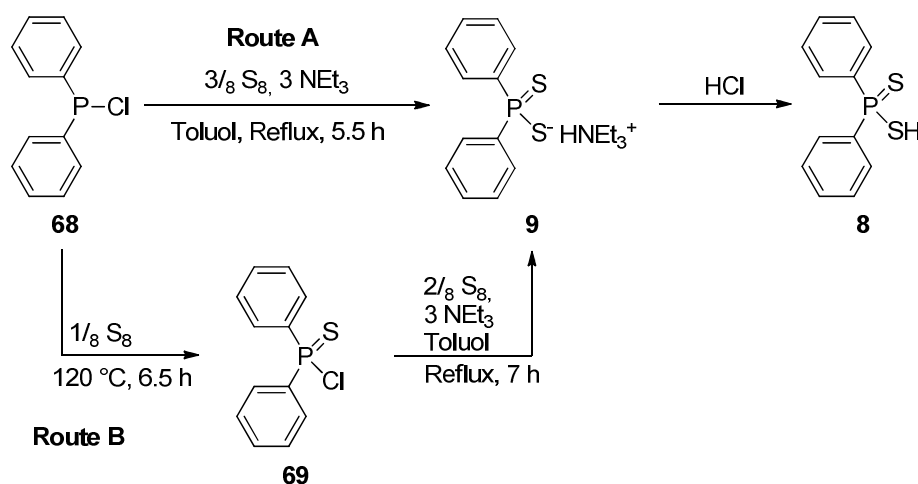
¹³⁸ Y. Minabe, Y. Kawakatsu, H. Takahashi, T. Yamaguchi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1976**, JP 51031798, A 19760318.

¹³⁹ G. Lenke, *U.S.* **1971**, US 3580894, A 19710525.

¹⁴⁰ BASF SE, *PCT Int. Appl.* **2011**, WO 2011095540, A2 20110811.

könnte. In Kapitel 4.1 wurde bereits die Notwendigkeit einer verbesserten Synthese zur Darstellung der Diphenyldithiophosphinsäure **8** begründet. Die Methode von *Higgins et al.*¹²⁶ ist nicht leistungsfähig genug, um in großtechnischem Maßstab zu einem preisgünstigen Produkt zu führen. Selbiges gilt für weitere literaturbekannte Synthesen von **8**, wie die von *Malatesta* entwickelte Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit einem *Grignard*-Reagenz¹⁴¹ oder für die Sulfidierung von Diphenylphosphin durch *Peters*¹⁴².

Um diese Nachteile zu umgehen, wurde eine neue Synthese von **8** erarbeitet, welche den gestellten Anforderungen entspricht. Dazu wurde Diphenylphosphinchlorid (**68**) mit jeweils 3 Äquivalenten Schwefel und 3 Äquivalenten Triethylamin umgesetzt (Schema 23). Bei dieser Reaktion entsteht zunächst das Triethylammoniumsalz **9**, aus welchem dann durch Zugabe von Salzsäure die Verbindung **8** freigesetzt werden kann.



Schema 23: Neue Wege zur Darstellung der Verbindungen **8** und **9**: Einstufige und zweistufige Reaktionsführung.

Zunächst wurde eine zweistufige Reaktionsführung gewählt, bei der **68** durch Reaktion mit einem Äquivalent Schwefel zu **69** umgesetzt wurde (Route B, Schema 23). Diese Reaktion verlief quantitativ und konnte sowohl in wasserfreiem Toluol unter Rückflussbedingungen, als auch lösemittelfrei bei 130 °C Ölbadtemperatur durchgeführt werden. Der Umsatz betrug jeweils 100 %, es wurden keine Nebenprodukte detektiert. Die lösemittelfreie Variante ist vorzuziehen, wenn **69** isoliert werden soll, da hier keine weitere Aufarbeitung vonnöten ist. Auf diese Weise wurden 710 g **69** auf einmal hergestellt, ohne Verluste an Ausbeute oder Reinheit. Zur weiteren Darstellung der Verbindung **9** ist es unerheblich, ob Verbindung **69** in Toluol oder lösemittelfrei erzeugt wurde. In beiden Fällen wurden nach beendeter Reaktion die zusätzlich benötigten Reagenzien ohne Aufarbeitung oder Isolation von **69** (verfolgt durch ³¹P-NMR-

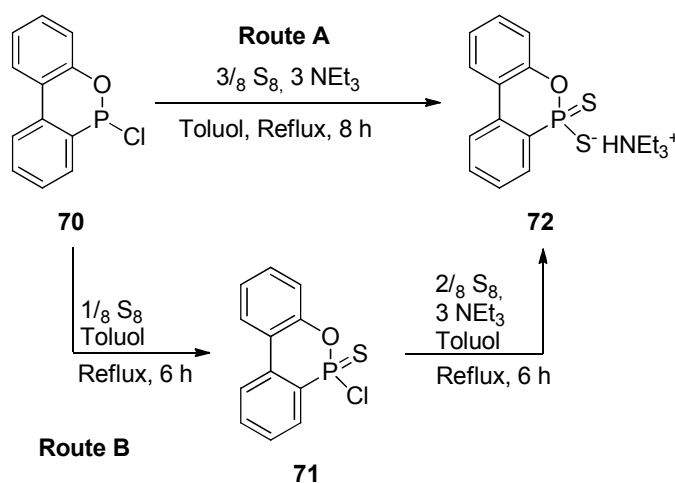
¹⁴¹ L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.* **1947**, 76, 167.

¹⁴² G. Peters, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2198.

Spektroskopie; δ (**69**, CDCl_3) = 81.6 ppm) zur Reaktionsmischung zugegeben. Nach weiteren 7 h unter Rückflussbedingungen wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie die vollständige Umsetzung von **69** zu **9** erkannt (δ (**9**, CDCl_3) = 62.6 ppm). Das Triethylammoniumsalz **9** fiel dabei aus der dunkelbraun gefärbten Reaktionsmischung größtenteils aus. Zur vollständigen Fällung wurde Wasser hinzugegeben und der Niederschlag anschließend abfiltriert, mit Wasser und Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an schwach braun gefärbtem, pulverförmigem Rohprodukt betrug 96 %, Die Reinheit wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zu >99 % bestimmt. Im größten durchgeführten Ansatz wurden auf diese Weise 380 g **9** hergestellt, ohne dass es zu Verlusten bei Ausbeute oder Reinheit kam. Das Rohprodukt konnte ohne weitere Aufarbeitung für Folgereaktionen eingesetzt werden. Durch Umkristallisation aus Wasser wurde außerdem die reine Verbindung **9** mit einer Ausbeute von 67 % erhalten.

Anstelle einer zweistufigen Reaktionsführung, welche über **69** als Zwischenprodukt verläuft, kann die Umsetzung von **68** zu **9** auch in einer Eintopfreaktion erfolgen. Hierzu wurden sämtliche Reagenzien von Beginn an zugegeben und in wasserfreiem Toluol unter Rückflussbedingungen erhitzt (Route A, Schema 23). Besonders auffällig dabei war, dass die Reaktion bereits nach 5.5 h beendet war. Im Vergleich zur zweistufigen Prozessführung ist diese Variante also um 8 h verkürzt und somit wesentlich effizienter. Bei Aufarbeitung, Ausbeute und Reinheit gab es jeweils keine Veränderungen.

Die bisher erfolgten Versuche zum *Up-scaling* der Reaktion deuten eine potentielle industrielle Anwendbarkeit bereits an. Reproduzierbare Ergebnisse mit hohen Ausbeuten und hoher Reinheit wurden in verschiedenen Maßstäben erhalten. Zudem sind die Edukte preisgünstig und die Reaktion ohne großen Aufwand durchführbar.



Schema 24: Synthese des Triethylammoniumsalzes **72**: Die Reaktion kann in einer oder in zwei Stufen geführt werden.

In unserer Arbeitsgruppe wurde auch die zweistufige Reaktion von Verbindung **70** zum Triethylammoniumsalz **72** (Route B, Schema 24) untersucht und publiziert.¹⁴³ Die Durchführung erfolgte dabei völlig analog zur zweistufigen Darstellung von **9**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterführende Untersuchungen zu dieser Reaktion durchgeführt. Dabei wurde – ebenfalls analog zur Darstellung von **9** – eine einstufige Reaktionsführung angewandt. Auch in diesem Fall wurden so deutliche Verbesserungen hinsichtlich Aufwand und Reaktionszeit erzielt. Die Ursachen für dieses Verhalten konnten bisher nicht aufgeklärt werden. Regelmäßige Reaktionskontrollen führten aber zum Nachweis eines erstaunlichen Verlaufs der Reaktion (Abbildung 57).

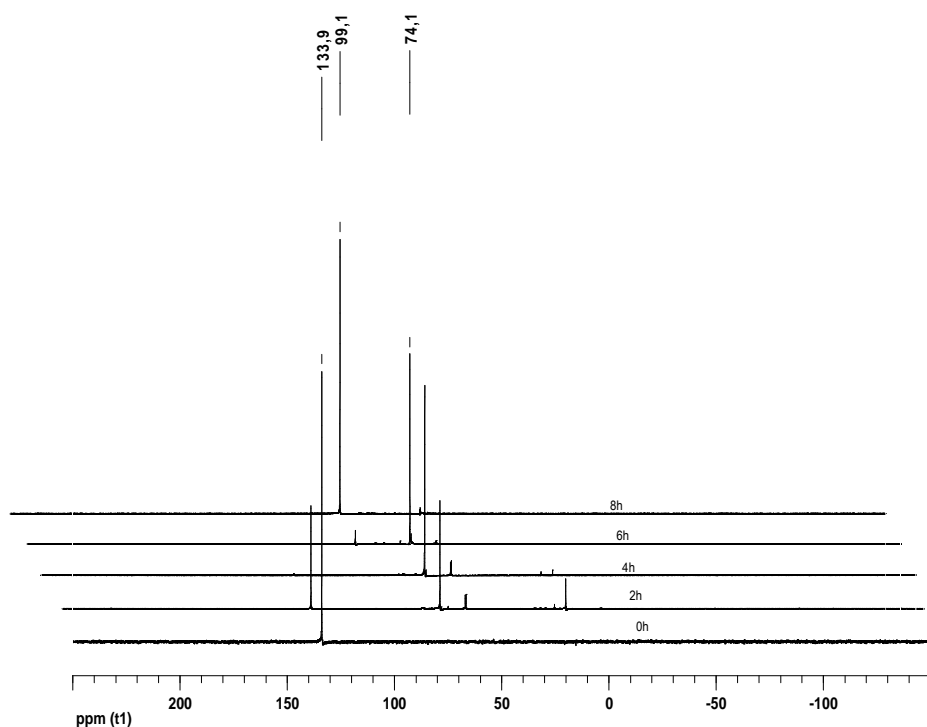


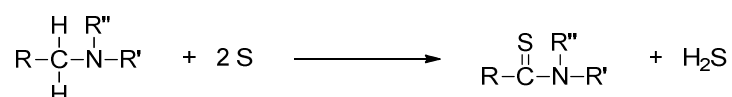
Abbildung 57: Fortschritt der Reaktion von **70** (0 h) zu **72** nach 2, 4, 6 und 8 h, überwacht durch ³¹P-NMR-Spektroskopie (CDCl₃, 101 MHz).

Zu diesem Zweck wurde jeweils nach 2, 4, 6 und 8 h ein ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aufgenommen. Dabei hat sich gezeigt, dass im Verlauf der Reaktion Verbindung **70** (δ (CDCl₃) = 134.2 ppm) zunächst vollständig zu Verbindung **71** (δ (CDCl₃) = 74.1 ppm) umgesetzt wurde bevor die weitere Umsetzung zum Triethylammoniumsalz **72** begann. Während dieser Umwandlung wurden intermediär verschiedene Phosphorspezies detektiert (δ (CDCl₃) = 15.5, 61.9, 62.3 ppm), welche letztendlich aber sämtlich zu **72** abreagierten. Die Signale des Edukts **70** wurden dabei bereits nach 4 h bei Rückflusstemperatur nicht mehr detektiert, die Umsetzung zu **71** war aber erst nach ca.

¹⁴³ M. Rakotomalala, M. Ciesielski, O. Walter, M. Doering, *ARKIVOC* **2012**, accepted.

5 h vollständig. Anschließend begann die Bildung von **72** (δ (CDCl₃) = 99.1 ppm), welche nach insgesamt 8 h beendet war.

Eine mögliche Isolierung der oben beschriebenen Intermediate sowie weitere mechanistische Untersuchungen standen nicht im Fokus diese Arbeit. Aus der Literatur ist allerdings bekannt, dass die Reaktion von Aminen und Schwefel zur Bildung von Hydrogensulfiden führt.^{144,145,146} Von *Levesque* wurde dabei auch die allgemeine Umsetzung von sekundären und tertiären Aminen mit Schwefel zu Thioamiden und Schwefelwasserstoff erkannt (Schema 25).¹⁴⁵



Schema 25: Bildung von Thioamiden durch Reaktion von Schwefel mit sekundären oder tertiären Aminen.

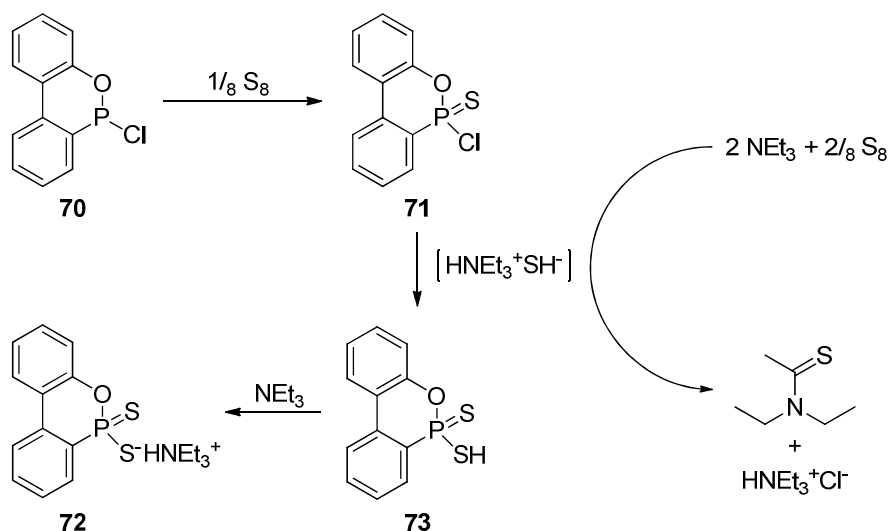
Weiterhin wurde in diesem Zusammenhang von *Moore* und *Saville* der Einsatz von Hydrogensulfiden als Sulfidierungsreagenzien bei der Thionierung von Olefinen beschrieben.¹⁴⁶ Bei der Reaktion von Verbindung **70** zu **72** ist ausreichend Triethylamin anwesend, um möglicherweise entstandenen Schwefelwasserstoff abzufangen. Da mit Hilfe eines Blasenzählers außerdem eine Gasentwicklung ausgeschlossen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass auch hier die *in situ* Bildung von Hydrogensulfid einen Schlüsselschritt darstellt. Dieses könnte dann in einer nukleophilen Substitution das Chloratom in Verbindung **71** verdrängen. Ein entsprechender Vorschlag für die Sequenz der Reaktion ist in Schema 26 abgebildet.

In weiteren Versuchen wurde beim Einsatz von nur zwei Äquivalenten Triethylamin kein unterschiedlicher Verlauf der Reaktion beobachtet. Dies lässt sich dennoch mit dem vorgeschlagenen Schema vereinen, da auch die Basizität des Thioamids ausreichend hoch ist, um die Säure **73** zu deprotonieren. Wenn allerdings nur ein Äquivalent Triethylamin eingesetzt wurde, stoppte die Reaktion, nachdem 50 % von **71** umgesetzt waren. Dies stellt einen weiteren Hinweis für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Ablaufs dar. Es wurden auch ¹H-NMR-Spektren der Mutterlauge nach Filtration des Produkts durchgeführt. Da hier aber verschiedene Nebenprodukte vorlagen, konnte das vermutlich entstandene Thioamid nicht eindeutig identifiziert werden. Auch ein Versuch der destillativen Isolierung schlug fehl. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktionssequenz wurden nicht unternommen.

¹⁴⁴ O. Wallach, *Liebig's Annalen* **1890**, 259, 300-309.

¹⁴⁵ C.L. Levesque, US 2560296/**1951**.

¹⁴⁶ C.G. Moore, R.W. Saville, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2082-2089.



Schema 26: Vorgeschlagene Reaktionssequenz für die Umsetzung von **70** zu **72** mittels Schwefel und Triethylamin.

4.3 Synthesen von polymeren Disulfid-Synergisten

4.3.1 Analyse der kommerziellen Verbindungen Vultac® TB7 und Vultac® 3

In Kapitel 3.4 wurde bereits angedeutet, dass es sich bei den kommerziell erhältlichen Verbindungen **46** und **50** (Abbildung 58) nicht um Disulfide handelt, denen sich eine definierte Struktur zuordnen lässt, sondern jeweils um komplizierte Mischungen aus verschiedenen Substanzen.

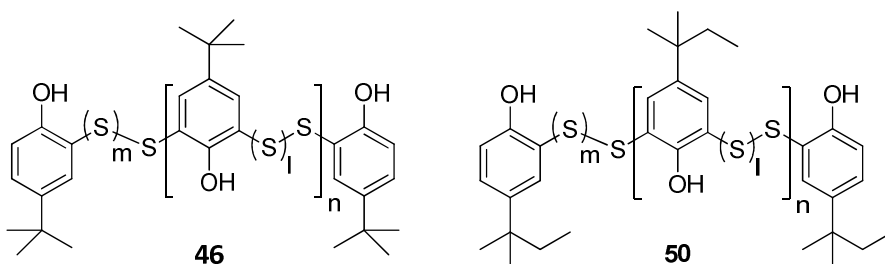


Abbildung 58: Die Verbindungen **46** und **50**.

Erste Hinweise darauf wurden durch eine Geruchsentwicklung erhalten, welche beim Verarbeiten der Substanzen bei 200 °C im Extruder auftrat. Dieses Verhalten ließ sich nicht mit der gemessenen thermischen Stabilität ($T_d(1\%) = 232\text{ °C}$) vereinbaren. Zwar besteht die Möglichkeit einer Zersetzung, welche ohne Masseverlust stattfindet, dabei sollten aber nicht-flüchtige Zersetzungsprodukte entstehen, welche nicht zu einer Geruchsentwicklung beitragen sollten. Es kam daher die Vermutung auf, dass zumindest ein kleiner Prozentsatz des kommerziellen Produkts aus niedermolekularen Bestandteilen besteht, welche eine mögliche Ursache für den auftretenden Geruch

darstellen. In der folgenden Passage ist ein Auszug aus dem Originalpatent zur Synthese der kommerziellen Verbindungen **46** und **50** gezeigt, welche bestätigt, dass es sich um Substanzgemische handelt:

“The exact structure of these compounds is not known; it is believed that they are complex mixtures of polysulfides...”¹⁴⁷

Aufgrund der hervorragenden Flammsechutzeigenschaften und des nur sehr geringen Weichmachereffekts von **46** und **50** wurden große Anstrengungen unternommen, um die eine geruchsfreie Verbindung zu generieren. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Optimierung der Synthesen der kommerziellen Verbindungen **46** und **50** sowie mit neuen Synthesen zur Darstellung von ähnlichen Substanzen, welchen sich eine definierte Struktur zuordnen lässt.

Der erste Schritt bestand dabei in der Analyse des kommerziellen Vultac® TB7 (**46**) mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. In Abbildung 59 sind die ¹H-NMR-Spektren von *t*-Butylphenol und **46** gezeigt. Besonders anhand der Signale der OH- und Aryl-Protonen ist deutlich erkennbar, dass hier ein Substanzgemisch vorliegt. Im Bereich der OH-Signale sind anstelle eines einzelnen, möglicherweise verbreiterten Peaks, mindestens sieben Peaks identifizierbar. Auch für die Aryl-Protonen wurde ein einziges – aufgrund der polymeren Natur von **46** – verbreitertes Signal erwartet. Stattdessen ist eine Bande zu sehen, welche den kompletten Bereich von 6.7-7.7 ppm abdeckt. Einzelne Peaks, welche aus dieser Bande herausragen, sind auf verschiedene Substanzen zurückzuführen.

Die Gründe für die Entstehung eines solchen Substanzgemischs sind auf die Synthese zurückzuführen. Das kommerzielle Produkt **46** wird durch Umsetzung von *t*-Butylphenol mit Dischwefeldichlorid bei Temperaturen von 160 °C erzeugt (Schema 27). Durch Zusatz von geringen Mengen Dichlorethan wird dabei ein Sublimieren des *t*-Butylphenols vermieden. Die hohen Temperaturen sind notwendig, damit die Reaktionsmischung auch bei fortschreitender Polymerisation rührbar bleibt.

¹⁴⁷ Fairfield Chemical Company, US3968062, 1974.

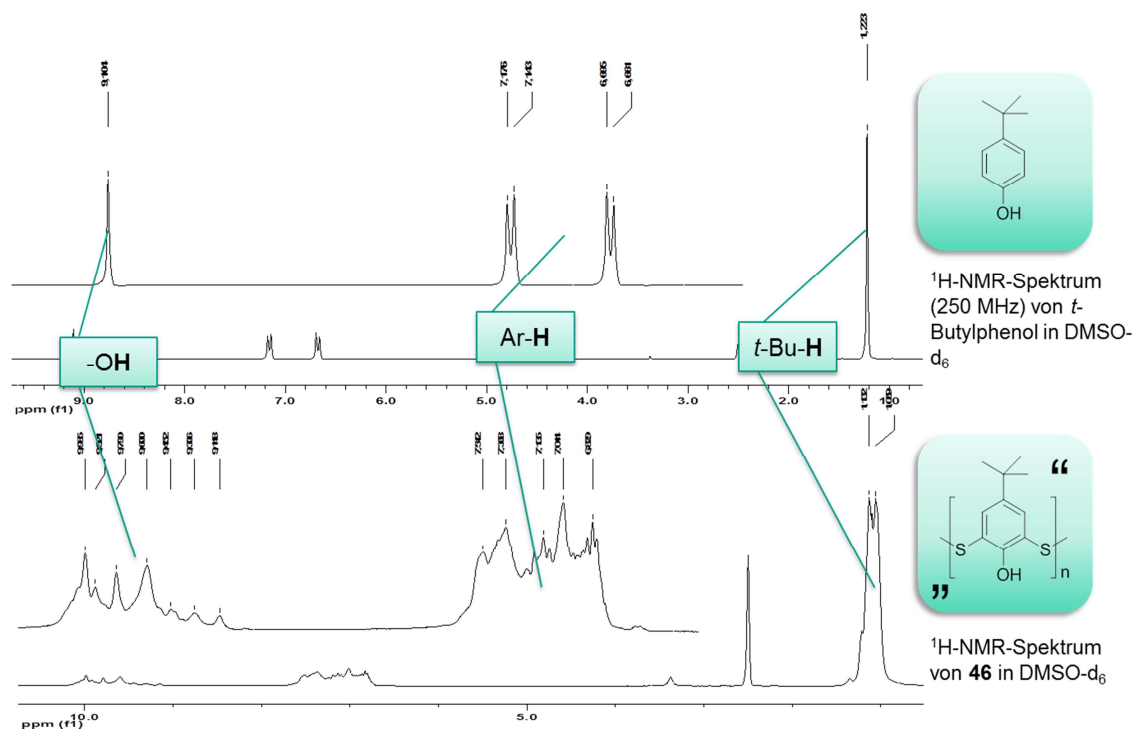
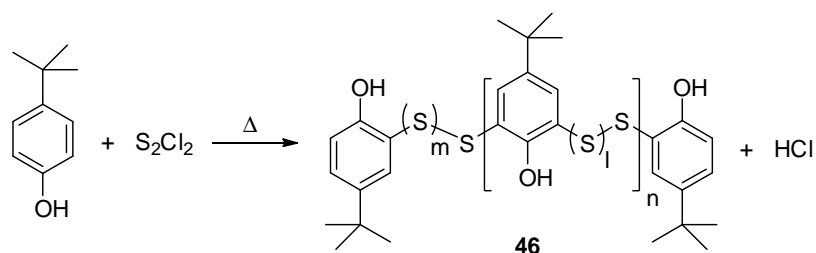
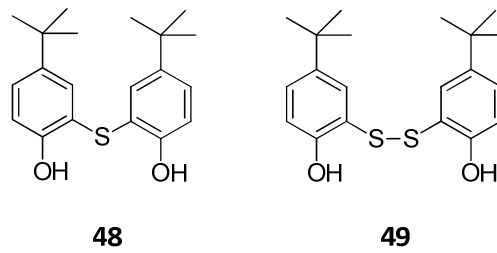
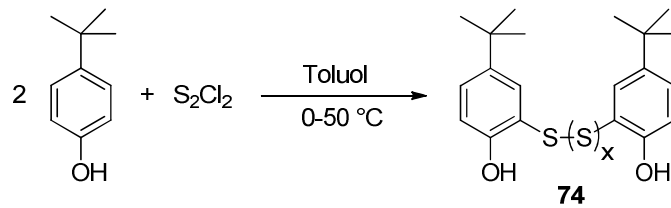


Abbildung 59: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von t -Butylphenol und **46** (250 MHz, DMSO-d_6). Die in Anführungszeichen gesetzte Struktur zeigt die ursprünglich erwartete Form von **46**, welche aber keineswegs tatsächlich vorliegt.

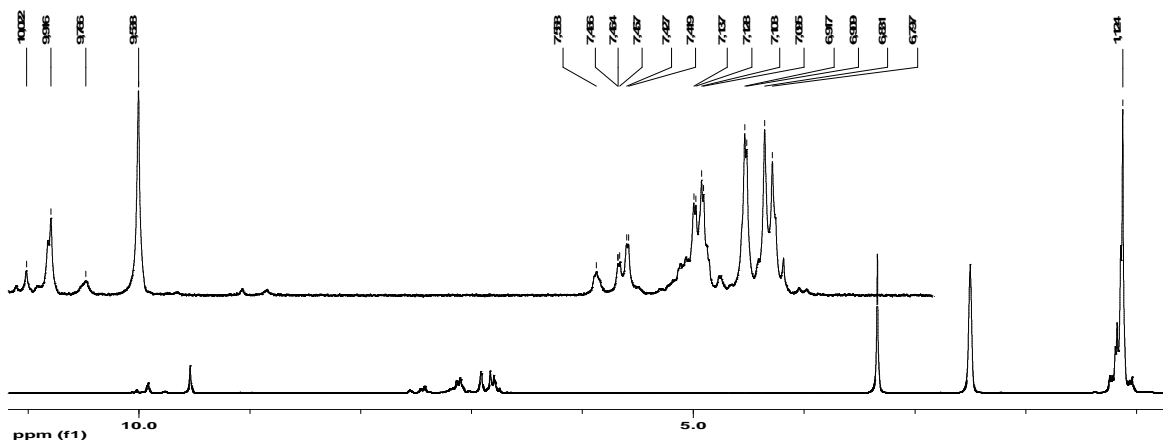


Schema 27: Synthese von kommerziell erhältlichem **46**. Wie im Folgenden analysiert wird, ist die Anzahl der repetitiven Einheit variabel ($n \sim 0-20$). Die Anzahl der Schwefelatome in den Seitenketten ist ebenfalls undefiniert ($m, l \sim 0-5$).

Dabei werden große Mengen an HCl -Gas freigesetzt. Es bestand daher der Verdacht, dass dieses, in Kombination mit den hohen Temperaturen, durch Entschwefelungen und Disproportionierungen die Länge der Schwefelbrücken zwischen den einzelnen t -Butylphenoleinheiten beeinflusst. Um dies zu überprüfen wurden zunächst die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **46** zugeordnet. Zu diesem Zweck wurden die entsprechenden dimeren Verbindungen **48** und **49** (Abbildung 60) synthetisiert, da die zugehörigen Spektren einfacher auszuwerten waren. Zwei Äquivalente t -Butylphenol wurden mit Dischwefeldichlorid in Toluol umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde von 0°C zu Beginn auf 50°C gegen Ende der Reaktion erwärmt. Nach Entfernen des Toluols im Vakuum wurde eine gelbe, sehr viskose Flüssigkeit erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes **74** ist in Abbildung 61 dargestellt.

Abbildung 60: Die Verbindungen **48** und **49**.

Schema 28: Synthese dimerer *t*-Butylphenole (**74a-e**), welche über unterschiedlich lange Schwefelbrücken verbunden sind; $x = 0,1,2,\dots$.

Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemischs **74**; 250 MHz, DMSO-d_6 .

Die Signale des Rohprodukts **74** im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 61) liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Signale der Verbindung **46** (Abbildung 59). Es ist deutlich zu sehen, dass es sich auch bei **74** um ein Substanzgemisch handelt. Die Peaks sind allerdings besser aufgelöst, da keine polymeren Bestandteile im Rohprodukt enthalten sind. Es wurde außerdem ein EI^+ -Massenspektrum von **74** aufgenommen. Dabei wurden die Massen von dimeren *t*-Butylphenoleinheiten detektiert, welche über Schwefelbrücken von 1-5 Schwefelatomen miteinander verbunden sind (**74a-e**, Abbildung 62). Dies bestätigte nun zunächst die ursprüngliche Vermutung, nach der die Entstehung eines Produktgemischs zumindest teilweise auf Disproportionierungen der S_2 -Brücken zurückzuführen ist.

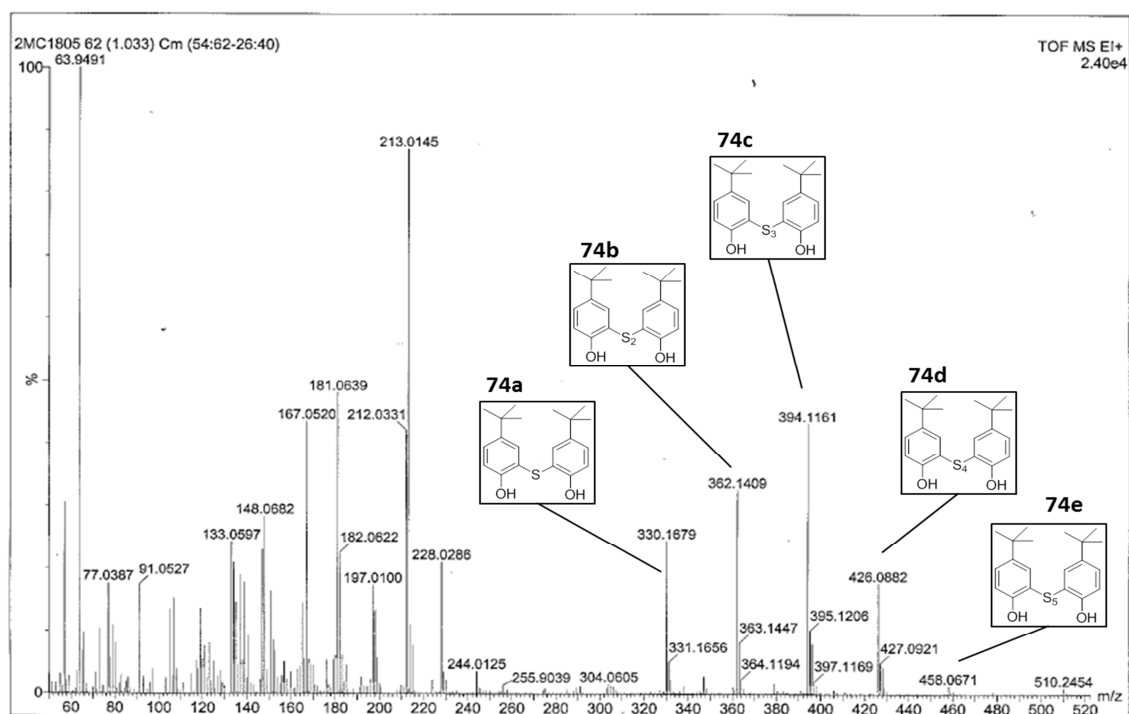


Abbildung 62: EI⁺-Massenspektrum des Produktgemischs **74a-e**. Es wurden die Massen von Verbindungen mit $x = 0-4$ detektiert.

Mittels Säulenchromatographie konnten aus dem Rohprodukt **74** drei Fraktionen voneinander getrennt werden. Dazu wurde als feste Phase eine Mischung aus 50 % Kieselgel der Körnchengröße 0.063-0.2 mm und 50 % Kieselgel der Körnchengröße 0.063 mm eingesetzt. Die Produkte wurden zunächst mit einem Gemisch aus 4 Teilen Pentan und einem Teil DCM eluiert. Die Polarität des Laufmittels wurde nach und nach erhöht, bis zuletzt mit reinem DCM eluiert wurde. Die erste auf diese Weise erhaltene Fraktion bestand hauptsächlich aus elementarem Schwefel (EA: gefunden S 84.05 %, MS [M]⁺: $m/z = 256$). Die zweite Fraktion enthielt die Verbindungen **74b-e** (gelbe, sehr viskose Flüssigkeit, ca. 40 %), die etwas polarere monoschwefelverbrückte Verbindung **74a/48** wurde als dritte Fraktion gewonnen (weißes Pulver, ca. 40 %). In Abbildung 63 sind die zugehörigen ¹H-NMR-Spektren gezeigt.

Die Zuordnung der Verbindungen **74a-e** zu den verschiedenen Fraktionen erfolgte durch Massenspektrometrie. Im EI⁺-Spektrum der 2. Fraktion wurden die Massen der Verbindungen **74b-e** gefunden ($m/z = 362, 394, 426, 458$), während der Peak bei $m/z = 330$ (**74a/48**) gänzlich fehlte. Dieser Peak wurde stattdessen im EI⁺-Spektrum der 3. Fraktion als einziges der relevanten Signale detektiert.

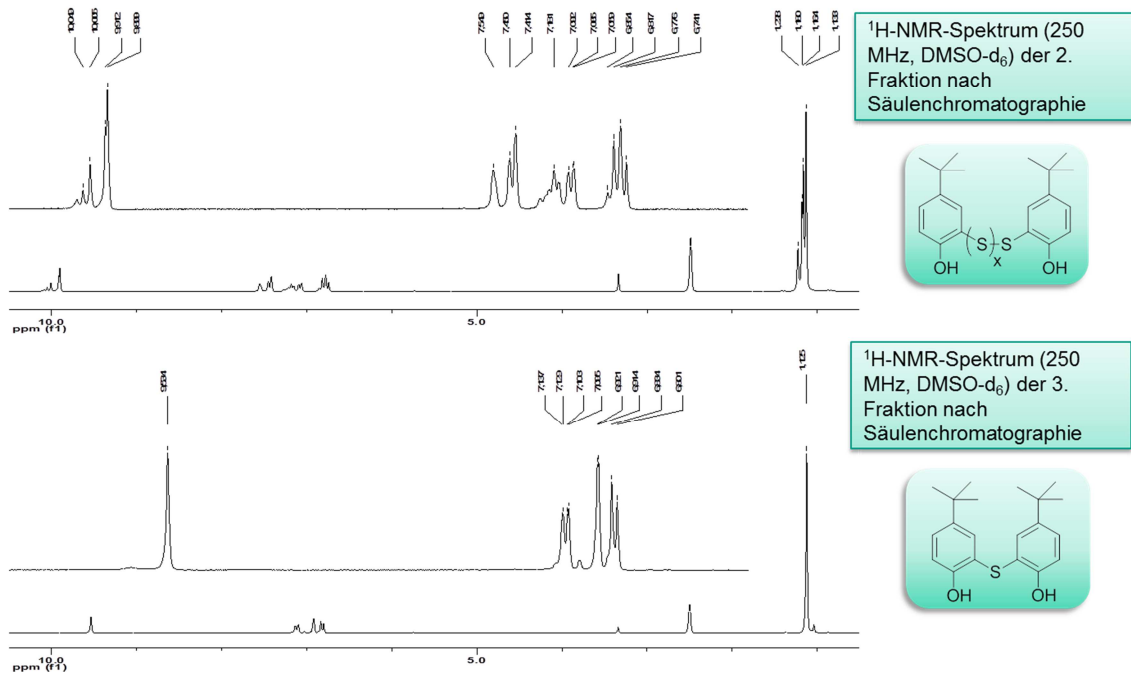


Abbildung 63: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Säulenchromatographisch getrennten Fraktionen 2 (**74b-e**) und 3 (**74a**); x = 1,2,3,...

Das Disulfid **74b/49** wurde zu einem späteren Zeitpunkt außerdem durch eine gezielte Synthese hergestellt, durch Destillation gereinigt und mittels Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 64) und NMR-Spektroskopie (Abbildung 65) eindeutig charakterisiert.

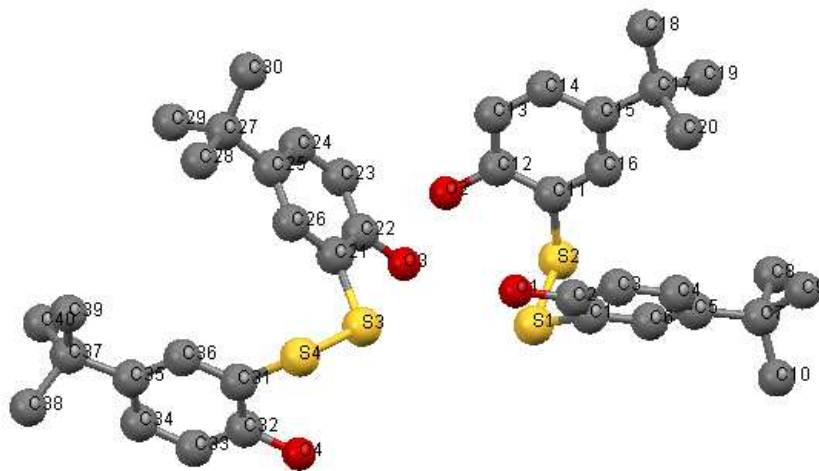


Abbildung 64: Kristallstruktur von Verbindung **49**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Da die Peaks der dimeren Verbindungen **74a-e** und der kommerziellen Verbindung **46** dieselben Bereiche chemischer Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum abdecken, konnte somit eine grobe Zuordnung der Peaks im Spektrum von **46** vorgenommen werden (Abbildung 66).

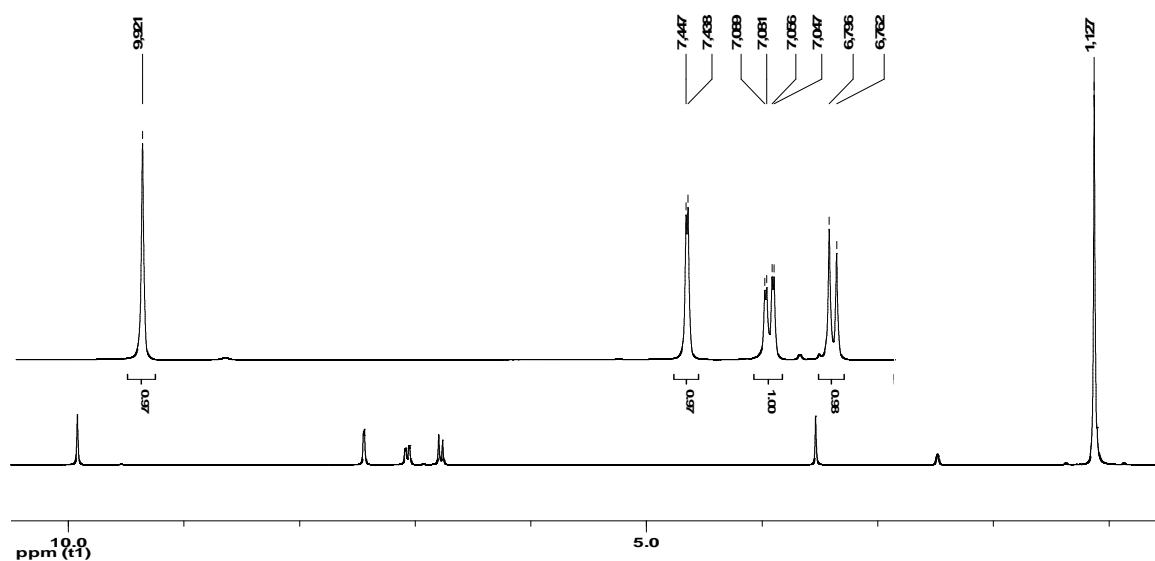


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 250 MHz) der Verbindung **49**.

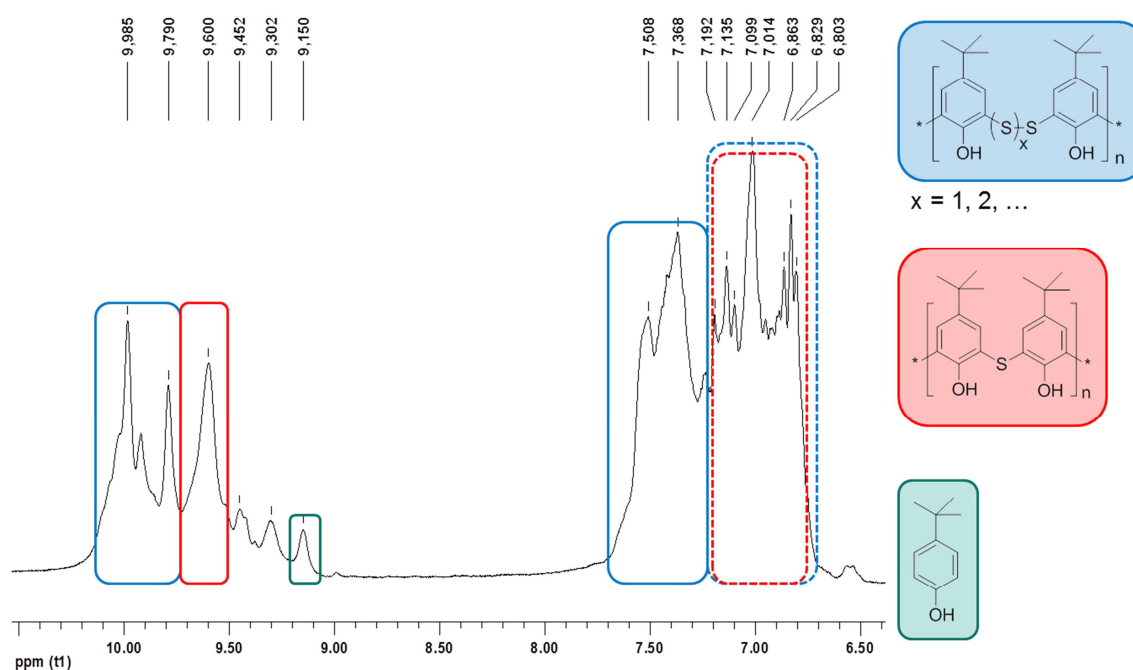


Abbildung 66: Grobe Zuordnung der Peaks im ^1H -NMR-Spektrum von **46** zu unterschiedlich verknüpften *t*-Butylphenoleinheiten.

Die Signale bei 9.30 und 9.45 ppm konnten bisher nicht zugeordnet werden. Durch Dotieren einer Probe von **46** mit *t*-Butylphenol konnte aber der Peak bei 9.15 ppm als OH-Peak des Edukts identifiziert werden. Die Verbreiterungen und Überlagerungen der einzelnen Peaks sind einerseits auf die polymere Natur von **46** zurückzuführen. Andererseits ist davon auszugehen, dass die beobachteten Disproportionierungen der S_2 -Brücken nicht regelmäßig stattfinden und somit in den Polymerketten jeweils unterschiedlich verbrückte *t*-Butylphenoleinheiten vorliegen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass mit physikalischen Trennmethoden keine entscheidende Wirkung

erreicht werden konnte. Eine Umfällung von **46** aus Diethylether und Pentan führte dementsprechend nur zu einer minimalen Verringerung der Integrale der Peaks im ^1H -NMR-Spektrum, welche einfach schwefelverbrückten *t*-Butylphenoleinheiten zugeordnet werden können. Eine GPC-Analyse von **46** hat außerdem gezeigt, dass die mittlere Kettenlänge ungefähr 8-10 *t*-Butylphenoleinheiten beträgt, wobei beispielsweise auch dimere und trimere Moleküle enthalten sind. Der beobachtete Effekt bei der Umfällung ist daher vermutlich darauf zurückzuführen, dass diese besser löslichen, kurzkettigen Bestandteile in Lösung blieben.

Da aus der Literatur bereits bekannt ist, dass $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ als saurer Katalysator zu Entschwefelungen von S_2 -Ketten führen kann,¹⁴⁸ wurde die in Schema 28 gezeigte Dimerisierungsreaktion ein weiteres Mal unter Zugabe dieses Reagenzes wiederholt. Bei diesen Bedingungen führte die Synthese verstärkt zur Bildung des monoschwefelverbrückten Derivats **74a/48**. Dies stellt einen Hinweis darauf dar, dass die beobachteten Disproportionierungen durch eine saure Umgebung begünstigt werden.

Mit den Verbindungen **74b/49**, dem Gemisch **74b-e** sowie der Verbindung **74a/48** wurden außerdem Flammstests durchgeführt. Die Ergebnisse wurden bereits in Kapitel 3.4 beschrieben. An dieser Stelle sei aber noch einmal darauf hingewiesen, dass mit dem Monosulfid **74a/48** keine guten Ergebnisse erzielt wurden. Alle Verbindungen, sowohl **74a/48**, das Gemisch **74b-e** als auch **74b/49** waren aber völlig geruchsfrei.

Die hier beschriebenen Erkenntnisse zur kommerziellen Verbindung **46** lassen sich auch auf die kommerzielle Verbindung **50** übertragen und wurden durch ähnliche Untersuchungen bestätigt. Aus diesen Ergebnissen wurden nun folgende Schlüsse gezogen:

- Eine Reinigung der kommerziellen Verbindungen **46** und **50** durch physikalische Trennmethode führt nicht zu einer entscheidenden Verbesserung. Eine solche kann nur über eine neue oder optimierte Synthese erreicht werden.
- Die harschen Bedingungen bei der Synthese der kommerziellen Produkte führen zu einer Vielzahl an Nebenprodukten. Gefunden wurden hierbei elementarer Schwefel, unterschiedlich verbrückte *t*-Butylphenoleinheiten, kurzkettige Bestandteile und Reste der Edukte. Denkbar sind weiterhin kernchlorierte Aromaten.
- Eine neue Synthese sollte unter milden, basischen Bedingungen stattfinden, um die Bildung von Nebenprodukten allgemein und besonders die Disproportionierung der S_2 -Brücken zu vermeiden. Dadurch sollten einerseits die Entstehung von Schwefel als potentielle Ursache für entstehende Gerüche,

¹⁴⁸ K. Marcseková, C. Loos, F. Rominger, S. Doye, *Synlett* **2007**, (16), 2564.

- andererseits die Entstehung von monoschwefelverbrückten Bestandteilen, aufgrund deren schlechter Flammschutzwirkung unterbunden werden.
- Um die Geruchsfreiheit während der Extrusion zu gewährleisten sollte die thermische Stabilität verbessert werden. Abgesehen von der Flammschutzwirkung wurde diese als wichtigstes Kriterium für ein verbessertes Produkt angesehen.

4.3.2 Neue Wege der Darstellung von Poly-(4-(*t*-butyl)-2,6-dithioylphenol) und Poly-(2,6-dithioyl-4-(*t*-pentyl)phenol)

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Synthesewege vorgestellt, welche zu Substanzgemischen ähnlich den kommerziellen Verbindungen **46** und **50** führen. Die Zusammensetzungen und Eigenschaften dieser neu synthetisierten Verbindungen unterscheiden sich allerdings untereinander und von **46** und **50**, daher werden im Folgenden zur Differenzierung zusätzliche Indices (**a**, **b**, **c** u.s.w.) verwendet. Weiterhin werden Synthesen für entsprechende Verbindungen mit definierter Verknüpfung der Atome gezeigt. Diese erhalten eigene Nummern (**65**, **66**).

Auf der Suche nach einer neuen Methode zur Darstellung von **46** wurde zunächst die kommerzielle Synthese im Labor nachgestellt (Kapitel 4.3.1, Schema 27). Dabei wurde mit hoher Ausbeute (99 %) ein Produkt erhalten, welches sich weder in Habitus und Geruch, noch spektroskopisch von **46** unterscheiden ließ. In weiteren Ansätzen wurden nun verschiedene Parameter variiert, wie die Temperatur oder die Geschwindigkeit der Zugabe des Dischwefeldichlorids. Durch sehr langsames Zutropfen bei einer Temperatur von 130 °C zu Beginn der Reaktion, welche dann sukzessive mit steigender Viskosität der Reaktionsmischung erhöht wurde, konnte eine Verbindung (**46a**) erhalten werden, welche eine um 19 °C gesteigerte thermische Stabilität ($T_d(1\%) = 251\text{ °C}$) aufwies. Spektroskopisch war aber auch hier kein Unterschied zu erkennen. Bei einem Versuch wurde invers gearbeitet, d.h. das Dischwefeldichlorid wurde vorgelegt und *t*-Butylphenol in Dichlorethan wurde zugetropft. Dieses Vorgehen brachte aber keine Verbesserung. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur deutlich verringert, um so Disproportionierungen der Schwefelbrücken zu vermeiden. Dies ließ sich nur bewerkstelligen, wenn ausreichend Lösungsmittel verwendet wurde, um das entstehende Produkt zu lösen. Die Reaktion wurde jeweils in Chloroform und Toluol durchgeführt, beginnend bei einer Temperatur von 0 °C welche im Verlauf der Reaktion auf 50 °C gesteigert wurde. Beide Produkte zeigten allerdings wiederum keine Verbesserungen gegenüber dem kommerziellen **46**. Dies deutet darauf hin, dass vornehmlich das bei der Reaktion freigesetzte HCl-Gas für die Disproportionierungen verantwortlich ist.

Aus diesen ersten Versuchen wurde erkannt, dass eine Steigerung der thermischen Stabilität prinzipiell möglich ist. Es hat sich allerdings auch gezeigt, dass es nicht ausreichend ist, die Reaktion unter milderen Bedingungen durchzuführen. Von diesem Punkt an wurden nun zwei verschiedene Wege verfolgt:

- **Route A:** Als *proof of principle* wurden vergleichsweise aufwendige Methoden angewandt, um saubere Polymere mit definierter Verknüpfung der Atome zu erhalten (**65**, **66**, Abbildung 67). Diese wurde als Bezugspunkt für die maximal erreichbare thermische Stabilität und die spektroskopischen Merkmale verwendet.
- **Route B:** In einer industriell relevanten Herangehensweise wurden nur solche Methoden angewandt, welche potentiell in den großtechnischen Maßstab übertragbar sind. Besonders durch den Einsatz von basischen Lösungsmitteln wurden hier große Fortschritte gegenüber den kommerziellen Verbindungen **46** und **50** erzielt.

Bei der Beschreibung der beiden Methoden kommt es im Folgenden zu Überschneidungen, da die Arbeiten parallel zueinander durchgeführt wurden.

Route A:

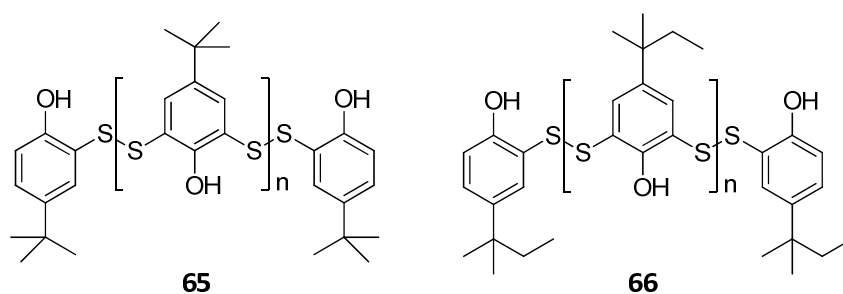


Abbildung 67: Strukturen der reinen polymeren Disulfide Poly-(4-(t-butyl)-2,6-dithiophenol) (**65**) und Poly-(2,6-dithiophenol-4-(t-pentyl)phenol) (**66**).

Eine einfache Variation der bislang bekannten Synthesewege erschien nicht praktikabel, um ein wirklich reines und genau definiertes Polymer zu erzeugen. Wie sich während der Versuche der Route B gezeigt hat, kommt es selbst bei Einsatz von Basen und sehr niedrigen Temperaturen noch zu Disproportionierungen der S₂-Brücken, wenn auch in deutlich geringerem Ausmaß als bei der kommerziell verwendeten Synthese. Stattdessen wurde ein Ansatz gewählt, bei dem als Monomere nicht *t*-Alkylphenole sondern die entsprechenden Mercaptane (**75-78**, Abbildung 68) eingesetzt wurden.

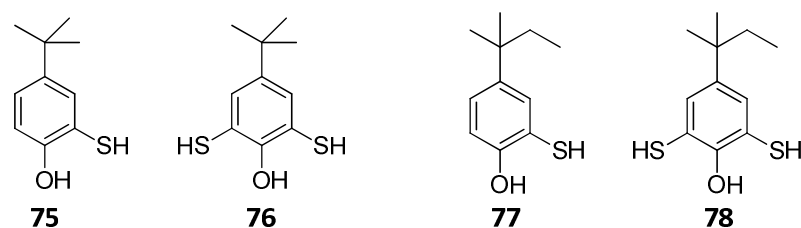
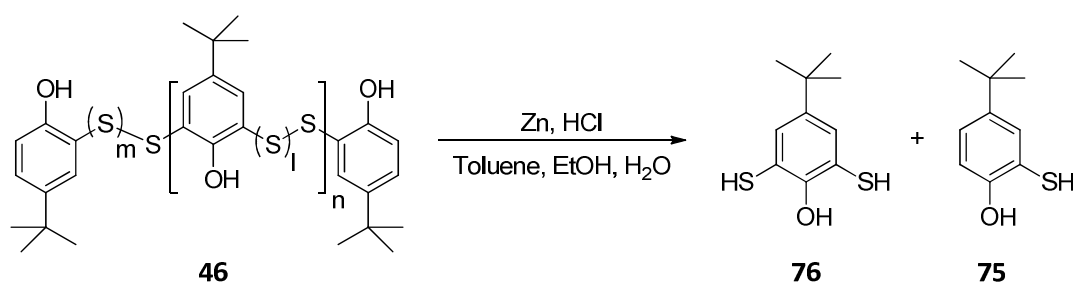


Abbildung 68: Die Mercaptane 4-(*t*-Butyl)-2-mercaptophenol (**75**), 4-(*t*-Butyl)-2,6-dimercaptophenol (**76**), 2-Mercapto-4-(*t*-pentyl)phenol (**77**) und 2,6-Dimercapto-4-(*t*-pentyl)phenol (**78**) wurden als Ausgangssubstanzen für die Darstellung der reinen Polymere **65** und **66** eingesetzt.

Die Darstellung der Verbindungen **75-78** erfolgte durch Reduktion von Substanzgemischen, beispielsweise **46f** bzw. **50b** aus Route B, mit Zink und Salzsäure (Schema 29). Diese wiesen einen Monosulfidanteil von ca. 10-20 % auf (mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt) und wurden anstelle der kommerziellen Verbindungen **46** und **50** eingesetzt, um die Ausbeuten zu steigern. Die Ausgangsstoffe wurden zunächst in einem Gemisch aus gleichen Teilen Toluol und Ethanol gelöst. Bei der anschließenden Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure entstand eine Suspension, welche sich mit fortschreitender Reaktion zu einer Emulsion umwandelte. Bei der Reaktion wurden Di- und Polysulfidbrücken zu Mercaptogruppen reduziert, während Monosulfidbrücken nicht angegriffen wurden. „Überschüssige“ Schwefelatome aus elementarem Schwefel oder Polysulfidbrücken reagierten dabei zu Schwefelwasserstoff. Nach beendeter Reaktion wurde die organische Phase von der wässrigen abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rohprodukt wurde so eine viskose, gelbe Flüssigkeit erhalten, in welcher neben den gewünschten Produkten auch der monosulfidverbrückte Teil des Edukts vorlag.



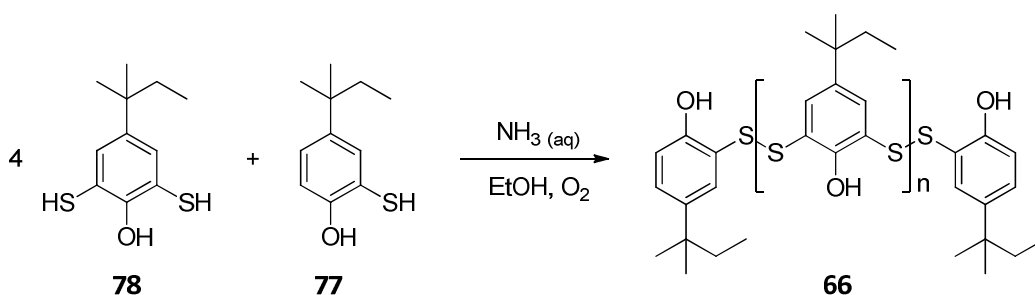
Schema 29: Synthese der Mercaptane **75** und **76** durch Reduktion von **46** mit Zn/HCl. Auf analoge Weise gelang die Darstellung von **77** und **78** aus **50**.

Die Isolierung der Mercaptane erfolgte durch fraktionierende Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne. Auf diese Weise konnten die Verbindungen **75**, **76** und **77** in reiner Form gewonnen werden. Im Dimercaptan **78** waren auch nach wiederholter fraktionierender Destillation noch Spuren des Monomercaptans **77** gelöst. Alle vier Mercaptane sind farblose, ölige Flüssigkeiten und äußerst oxidationsempfindlich. Nach bereits kurzem Kontakt mit Luftsauerstoff tritt rasch eine Gelbfärbung ein, welche auf die Entstehung von Dimeren, bzw. im Fall der Dimercaptane auf die Entstehung

längerkettiger Kupplungsprodukte zurückzuführen ist. Dieselbe Reaktion tritt ein, wenn die Verbindungen in DMSO gelöst werden, daher wurden die NMR-Spektren in CDCl_3 aufgenommen.

Alternativ zur fraktionierenden Destillation wurden die Mercaptan-Paare **75/76** bzw. **77/78** gemeinsam aus dem jeweiligen Rohprodukt destilliert, um anschließend ohne getrennte Isolierung direkt zu dem entsprechenden Polymer **65** oder **66** reoxidiert zu werden. Bei diesem Vorgehen war das Verhältnis der beiden Edukte bei der Oxidation allerdings durch die Zusammensetzung bzw. Kettenlänge des ursprünglichen Ausgangsstoffes **46f** bzw. **50b** bereits vorgegeben. So wurden beispielsweise **75** und **76** im Verhältnis 1:4 aus **46f** erhalten. Die mittlere Kettenlänge in Verbindung **46f** betrug somit $n = 8$.

Die Reoxidation erfolgte durch Luftsauerstoff. Dazu wurden die Mercaptane in Ethanol gelöst und unter Zugabe von Ammoniakwasser vier Tage lang an der Luft gerührt (Schema 30). Die Polymere **65** und **66** fielen aus der Reaktionsmischung aus und konnten durch Filtration gewonnen werden. Die Löslichkeit der Verbindungen ist stark von der Kettenlänge abhängig. Kurzkettige Moleküle (n wurde nicht genau bestimmt) sind in Ethanol löslich und wurden im Filtrat gefunden. Die mittlere Kettenlänge des Rückstands wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch Vergleich der Integrale der repetitiven Einheit und der Endgruppen zu $n = 18$ (**65**) bzw. $n = 22$ (**66**) bestimmt. Daraus wurde geschlossen, dass die Dimercaptane **76** und **78** schneller reagieren als die entsprechenden Monomercaptane. Tatsächlich wurde auch im Filtrat jeweils überschüssiges **75** bzw. **77** gefunden, was diese These bestätigt.



Schema 30: Oxidation der Mercaptane **77** und **78** zu Poly-(2,6-dithioyl-4-(t-pentyl)phenol) (**66**). Auf analoge Weise gelang die Darstellung von **65** aus **75** und **76**.

Die Produkte **65** und **66** wurden jeweils als schwach gelbe, geruchslose Pulver erhalten. Im Vergleich zu den kommerziellen Verbindungen **46** und **50** bzw. auch zu entsprechenden Substanzgemischen mit anderer Zusammensetzung (z.B. **46f**), welche beispielsweise gut in CDCl_3 , DMSO und Ethanol löslich sind, wiesen diese eine deutlich geringere Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auf. NMR-Spektren konnten daher nur in THF-d_8 mit guter Auflösung aufgenommen werden (Abbildung 69, Abbildung 70).

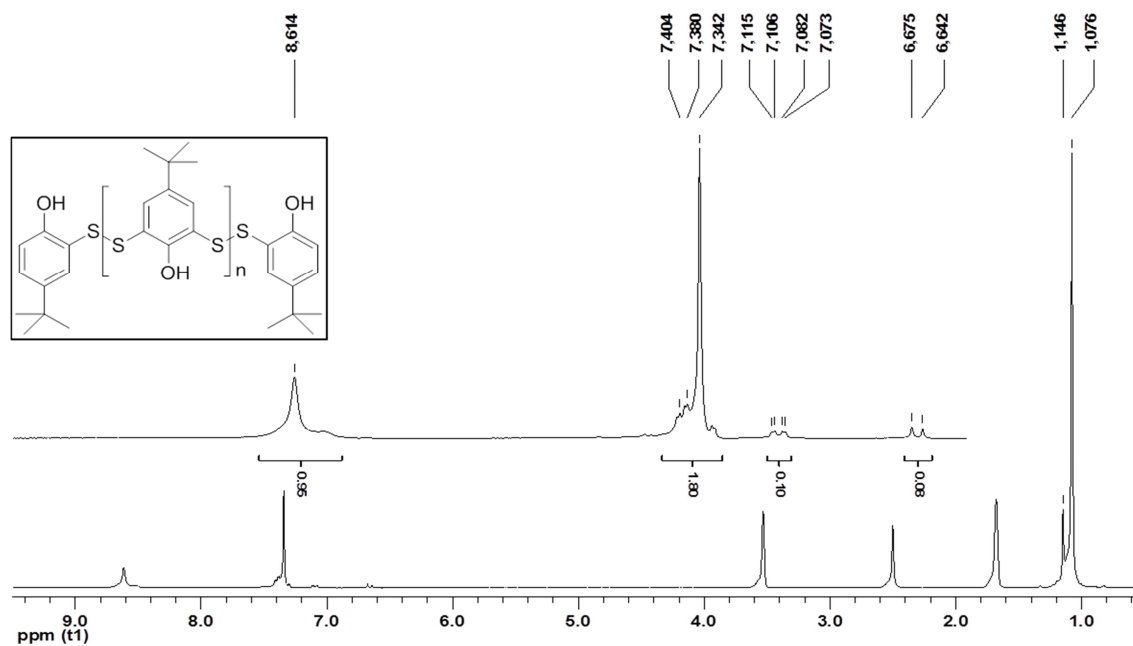


Abbildung 69: ^1H -NMR-Spektrum von **65** (250 MHz, THF- d_8).

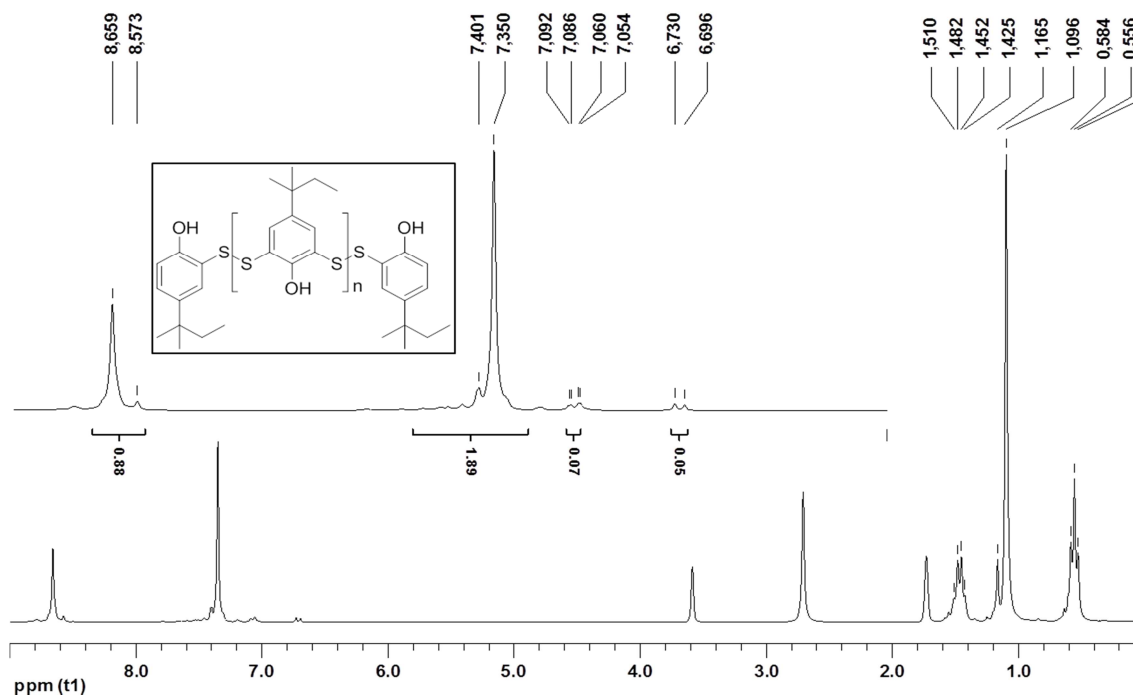


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum von **66** (250 MHz, THF- d_8).

In beiden Spektren sind jeweils nur noch ein Peak für die Aryl-Protonen bzw. die OH-Protonen der repetitiven Einheit zu sehen. Die Signale bei 6.71, 7.15, 7.45, 8.53 ppm (**65**, Abbildung 69) und 6.71, 7.07, 7.40, 8.57 ppm (**66**, Abbildung 70) lassen sich den *t*-Alkylphenylgruppen an den Kettenenden zuordnen.

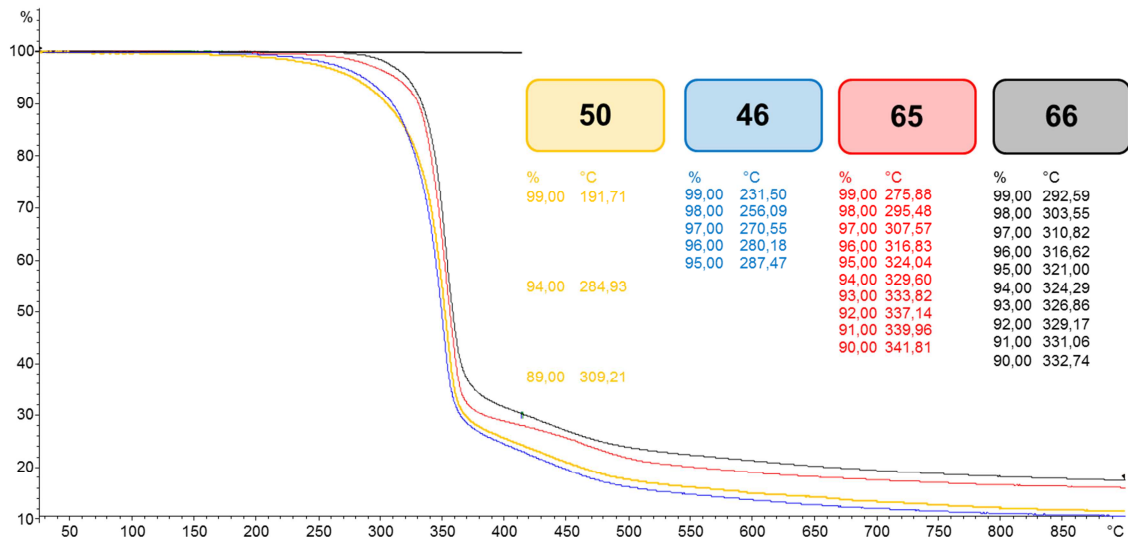


Abbildung 71: Vergleich der TGA-Kurven von **46**, **50**, **65** und **66**.

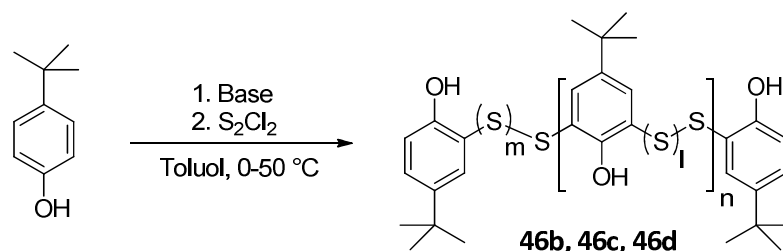
In Abbildung 71 ist ein Vergleich der TGA-Kurven der Verbindungen **46**, **50**, **65** und **66** dargestellt. Die reinen Polymere sind dabei wesentlich beständiger als die kommerziellen Verbindungen. So wurden die T_d (1%)-Werte zu 276 °C (**65**) und 293 °C (**66**) bestimmt. Dieser letzte Wert liegt über 100 °C höher als der Wert für **50** (T_d (1%) = 192 °C). Eine flache Schulter in der Kurve von **50** deutet allerdings daraufhin, dass hier ein Anteil leichtflüchtiger Substanzen enthalten war. Nachdem diese sich verflüchtigt haben verläuft die weitere Kurve ähnlich der von Verbindung **46**.

Die Werte von 276 °C und 293 °C wurden als Bezugspunkt für die maximal erreichbare thermische Stabilität der in Route B entwickelten Produkte betrachtet. Es ist zwar nicht ausgeschlossen, dass durch längere Ketten eine nochmals gesteigerte Stabilität möglich wäre, solche wurden aber bei der Umsetzung von *t*-Alkylphenolen mit Dischwefeldichlorid in keinem der Fälle (Route B) erreicht.

Route B:

Aufgrund der vielen einzelnen Schritte und der jeweils langen Reaktionszeiten, bei geringer Gesamtausbeute, ließe sich mit dem in Route A beschriebenen Verfahren im großtechnischen Maßstab kein – für den Einsatz in Polystyrolschäumen – ausreichend preisgünstiges Produkt erzeugen. Daher sollte in einer zweiten Herangehensweise eine verbesserte Variante der kommerziellen Synthese entwickelt werden. Hierbei wurden verschiedene Basen eingesetzt, um das bei der Reaktion freiwerdende HCl-Gas abzufangen und so Disproportionierungen der S_2 -Brücken zu unterdrücken. Das Ziel waren Produkte, welche deutlich weniger Nebenprodukte als die kommerziellen Verbindungen enthalten sollten, bei gleichzeitig verbesserter thermischer Beständigkeit.

Zu diesem Zweck wurden den Reaktionsmischungen nun zunächst verschiedene Basen zugesetzt (Schema 31). Bei der Verwendung von Natriumhydroxid wurde in einem vorgelagerten Reaktionsschritt das *t*-Butylphenolat in Methanol erzeugt. Nach der Trocknung im Vakuum wurde dieses dann als Pulver in Toluol aufgeschlämmt und die Reaktion wie gewohnt bei 0-50 °C durchgeführt.



Schema 31: Durch den Einsatz von Basen wurde entstehendes HCl-Gas abgefangen. Es wurden **46b** mit NaOH, **46c** mit NEt_3 und **46d** mit Methylimidazol hergestellt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **46b** wurden zwar weniger Nebenprodukte gefunden, das Verhältnis zwischen den verschiedenen langen Schwefelbrücken konnte aber nicht entscheidend verbessert werden, da die vorgeschaltete Deprotonierung nur zum Abfangen von insgesamt einem Äquivalent HCl führt, während bei der Umsetzung jeweils zwei Moleküle HCl pro repetitiver Einheit *t*-Butylphenol freigesetzt werden.

Von den Basen Triethylamin und Methylimidazol konnten aufgrund der guten Löslichkeit in Toluol jeweils 2 Äquivalente, bezogen auf *t*-Butylphenol eingesetzt werden. Dabei wurden in einer Eintopfreaktion erst *t*-Butylphenol und Base in Toluol vorgelegt und anschließend das Dischwefeldichlorid zugegeben. Diese Art der Reaktionsführung führte allerdings zu einem erhöhten Anteil an polyschwefelverbrückten *t*-Butyleinheiten in den jeweiligen Produkten **46c** und **46d**. Eine mögliche Erklärung hierfür sind Nebenreaktionen der Basen mit Dischwefeldichlorid, welche zu Polyschwefeldichloriden S_nCl_2 führen. Tatsächlich wurde bei diesen Reaktionen überschüssiges *t*-Butylphenol im Rohprodukt gefunden, welches durch Sublimation zurückgewonnen werden konnte.

In weiteren Versuchen wurden daher mildere Reagenzien eingesetzt, welche einerseits schwächere Basen, andererseits aber auch schwächere Nukleophile sind. Hierfür kamen primär moderat basische Lösungsmittel in Frage. Versuche wurden mit THF, Acetonitril, Diethylether, Dibutylether, Dioxan, Dimethylformamid und Tetramethylharnstoff (TMU) durchgeführt (Abbildung 72).

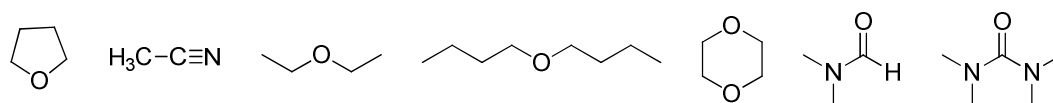
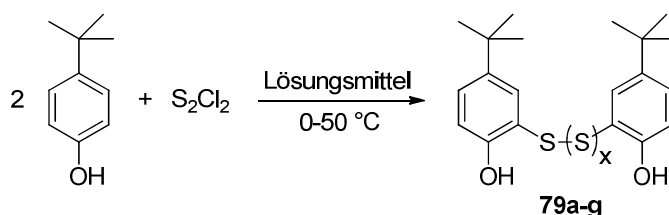


Abbildung 72: Einige Lösungsmittel mit der Fähigkeit HCl-Gas *in situ* abzufangen: THF, Acetonitril, Diethylether, Dibutylether, Dioxan, DMF und Tetramethylharnstoff (TMU).

Diese sind zwar nicht in der Lage *t*-Alkylphenole vor der eigentlichen Reaktion zu deprotonieren, können aber das entstehende HCl-Gas *in situ* in Form von Etheraten bzw. Hydrochloriden abfangen. In Schema 32 ist die allgemeine Reaktionsgleichung gezeigt.



Schema 32: Allgemeines Schema der Reaktion von *t*-Butylphenol zu den unterschiedlich schwefelverbrückten Dimeren **79a-g** unter Verwendung moderat basischer Lösungsmittel ($x = 0,1,2,\dots$); Lösungsmittel: Diethylether, Dibutylether, THF, Dioxan, Acetonitril, DMF, Tetramethylharnstoff (TMU).

Um den Effekt der Lösungsmittel zu beobachten wurden in Testreaktionen zunächst die Dimere **79a-g** erzeugt, da diese leichter spektroskopisch analysierbar waren. In keinem der Fälle wurde eine Gasentwicklung beobachtet (mittels Blasenähler). Dies bestätigte die generelle Anwendbarkeit des Prinzips. Nach beendeter Reaktion konnten die Lösungsmittel incl. der HCl-Addukte durch Erhitzen im Vakuum entfernt werden. Lediglich im Fall des Acetonitrils musste eine wässrige Aufarbeitung vorgenommen werden, da das entsprechende HCl-Addukt eine zu hohe thermische Beständigkeit bzw. zu geringe Flüchtigkeit aufwies. Bei allen Reaktionen wurden die Edukte nahezu vollständig umgesetzt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **79a-g** offenbarten einen deutlichen Effekt der Lösungsmittel. Der Disproportionierungsgrad wurde jeweils durch Vergleich der Integrale der OH-Signale der entstandenen Monosulfide (Schema 32, $x = 0$) mit dem Gesamtintegral der OH-Signale bestimmt, da diese als einzige ohne Überlagerung integriert werden konnten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Vergleich der Anteile an monosulfidverbrückten Dimeren in den Produkten **74** und **79a-g**, welche durch Disproportionierungen entstanden sind. *Die Anteile wurden über die Integrale der OH-Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt (250 MHz, DMSO-d_6).

Lösungsmittel	Produkt-Nr.	Anteil Monosulfid*
TMU	79a	2 %
DMF	79b	4 %
Dioxan	79c	11 %
Diethylether	79d	12 %
Acetonitril	79e	19 %
Dibutylether	79f	20 %
THF	79g	28 %
Toluol	74	50 %

Die besten Werte wurden durch den Einsatz von DMF und TMU erzielt. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 73 die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **74** (in Toluol hergestellt) und **79b** (in DMF hergestellt) gezeigt.

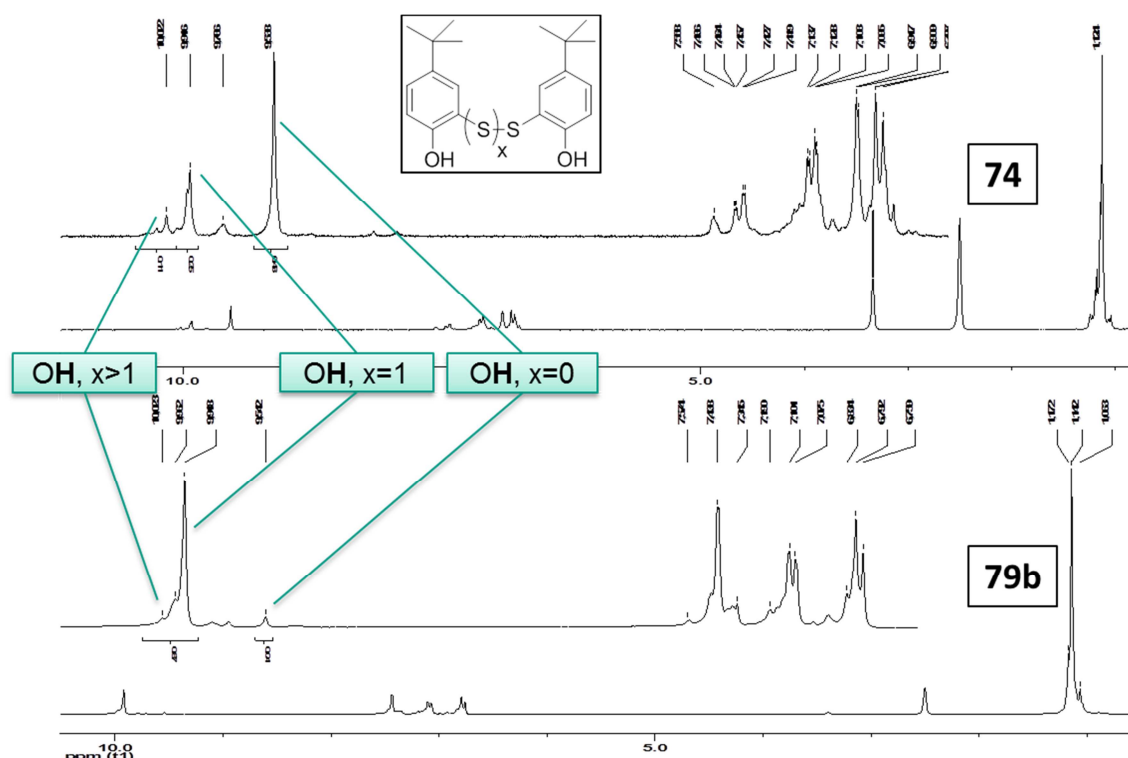
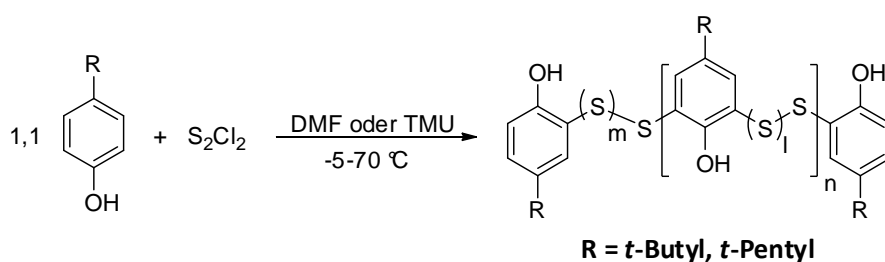


Abbildung 73: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (250 MHz, DMSO-d_6) der Verbindungen **74** (oben) und **79b** (unten). Der Einsatz von DMF als Lösungsmittel bei der Synthese von **79b** führt zu einem stark verringerten Disproportionierungsgrad der Sulfidbrücken.



Schema 33: Darstellung der Oligomere **46e** und **46f** ($R = t$ -Butyl) sowie **50a** und **50b** ($R = t$ -Pentyl) durch Einsatz der basischen Lösungsmittel DMF oder TMU; der Monosulfidanteil ($m, l = 0$) wurde so gegenüber **46** und **50** verringert.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden im weiteren Verlauf der Arbeiten DMF und TMU verwendet, um die auf t -Butylphenol und t -Pentylphenol basierenden Polymere **46e**, **46f**, **50a** und **50b** zu synthetisieren. Dazu wurden die t -Alkylphenole bei -5 °C in DMF oder TMU vorgelegt und im Verhältnis 1,1:1 mit Dischwefeldichlorid umgesetzt (Schema 33). Im Verlauf der Reaktionen wurde die Temperatur auf 70 °C erhöht, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Die Selektivität bezüglich der Erzeugung von Dischwefelbrücken fiel bei diesen Reaktionen etwas niedriger aus, als bei den

entsprechenden dimeren Verbindungen. Der Monosulfidanteil lag zwischen 10-20 %. In Tabelle 29 sind die einzelnen Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 29: Vergleich der Anteile an monosulfidverbückten *t*-Alkylphenoleinheiten in den Produkten **46e**, **46f**, **50a** und **50b**, welche durch Disproportionierungen entstanden sind. *Die Anteile wurden über die Integrale der OH-Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt (250 MHz, DMSO-d_6).

Lösungsmittel	Produkt-Nr.	<i>t</i> -Alkylrest	Anteil Monosulfid*
DMF	46e	<i>t</i> -Butyl	20 %
TMU	46f	<i>t</i> -Butyl	10 %
DMF	50a	<i>t</i> -Pentyl	10 %
TMU	50b	<i>t</i> -Pentyl	10 %
–	46	<i>t</i> -Butyl	50 %
–	50	<i>t</i> -Pentyl	50 %

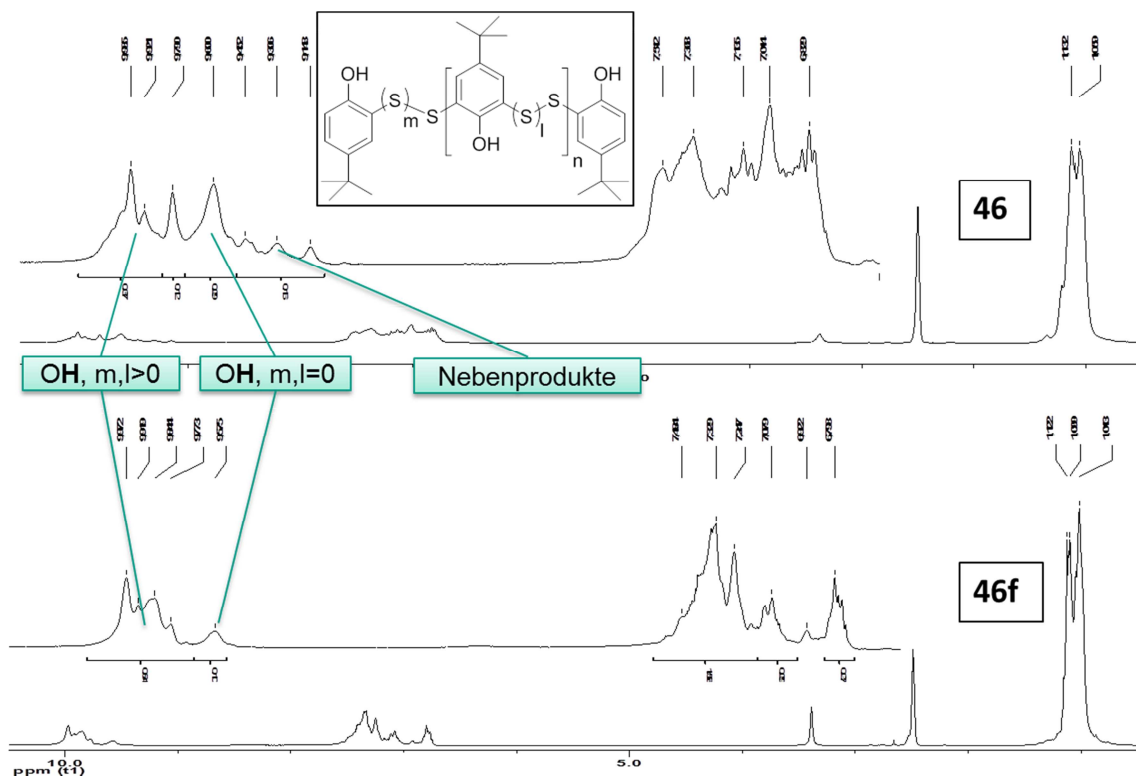


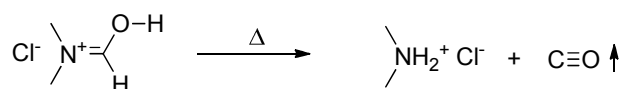
Abbildung 74: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (250 MHz, DMSO-d_6) der Verbindungen **46** (oben) und **46f** (unten). Der Einsatz von DMF als Lösungsmittel bei der Synthese von **46f** führt zu einem stark verringerten Disproportionierungsgrad der Sulfidbrücken.

Die Bestimmung des Disproportionierungsgrads erfolgte – wie bei den Dimeren – mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Durch die Verbreiterung der Signale in den Polymeren und die zusätzlichen Peaks durch asymmetrisch substituierte *t*-Alkyleinheiten konnten die jeweiligen Werte jedoch nur mit etwas geringerer Genauigkeit ermittelt werden. Zu Vergleichszwecken sind außerdem die Monosulfidanteile der kommerziellen Verbindungen **46** und **50** angegeben. Gegenüber diesen konnte eine wesentliche

Verbesserung erreicht werden. Abbildung 74 zeigt exemplarisch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **46** und **46f**. Neben dem verringerten Monosulfidanteil sind im Spektrum von **46f** außerdem weder die Signale des Edukts bei 9.15 ppm noch der Nebenprodukte bei 9.31 und 9.45 ppm zu sehen.

Bei den Reaktionen wurden die Produkte in quantitativen Ausbeuten erhalten. Als Nebenprodukte fielen jeweils stöchiometrische Mengen der Hydrochloride von DMF bzw. TMU an. Die thermischen Stabilitäten der Verbindungen **46e**, **46f**, **50a** und **50b** sind vor allem von der Aufarbeitung der Rohprodukte abhängig. Hier hat sich die thermische Zersetzung bzw. Abdestillation der Hydrochloride bei gleichzeitiger Destillation der Lösungsmittel als unzuverlässig erwiesen. Um die letzten Reste dieser Verbindungen zu entfernen mussten die Rohprodukte im Vakuum bis auf 200 °C erhitzt werden. Die so gewonnenen Produkte wiesen einen unangenehmen Eigengeruch auf und führten zu starker Geruchsentwicklung bei Extrusionsversuchen des Kooperationspartners.

Untersuchungen ergaben, dass in den Substanzen noch Spuren sauer reagierender Substanzen, insbesondere von Dimethylammoniumchlorid, enthalten waren. Letzteres kann aus den Hydrochloriden von DMF und TMU durch thermische Decarboxylierung entstehen (Schema 34).¹⁴⁹ Das so entstandene Dimethylammoniumchlorid kann nun seinerseits wieder zu Disproportionierungen der Schwefelbrücken führen.



Schema 34: Thermische Decarboxylierung des DMF-Hydrochlorids zu Dimethylammoniumchlorid.

Um eine solche Zersetzung zu vermeiden wurden die Hydrochloride bei weiteren Versuchen vor der thermischen Behandlung abgetrennt. Verschiedene Methoden kamen hierzu zum Einsatz. Eine Möglichkeit bestand darin, die Produkte nach beendeter Reaktion durch Zugabe von Wasser auszufällen. Die Lösungsmittel und Hydrochloride gingen dabei in die wässrige Phase über, während die Produkte als hochviskose, gelbe Flüssigkeiten ausgeschieden wurden. Diese enthielten allerdings noch Reste von DMF, Wasser und DMF-Hydrochlorid, welche sich auch durch mehrmaliges Waschen mit Wasser nicht vollends beseitigen ließen. Da es sich hierbei jedoch nur um geringe Mengen handelte, führte die thermische Behandlung im Vakuum im Labormaßstab dennoch zu geruchsfreien Produkten. Im technischen Maßstab und bei Extrusionsversuchen des Kooperationspartners traten allerdings wieder Gerüche auf, wenn auch in wesentlich geringerem Ausmaß als zuvor. Bei einigen Ansätzen wurde beim Waschen mit Wasser eine Spur H_2O_2 zugegeben, um möglicherweise entstandene freie SH-Gruppen zu oxidieren, welche sonst ebenfalls eine potentielle Ursache für

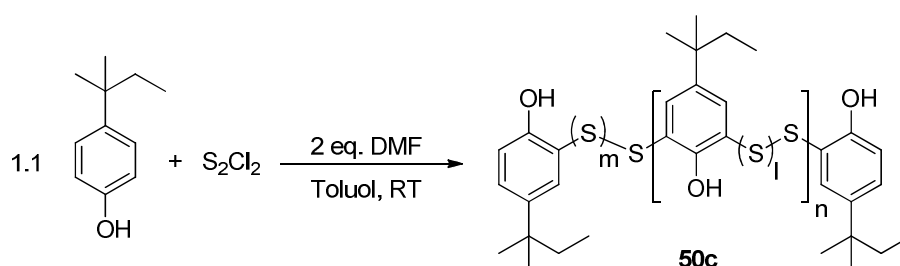
¹⁴⁹ L.F. de Buyck, *Janssen Chim. Acta* **1988**, 6(3), 24-31.

Geruchsentwicklungen darstellen könnten. Ob dadurch aber tatsächlich ein Effekt erzielt wurde, konnte nicht endgültig geklärt werden.

Die thermischen Stabilitäten der Produkte **46e**, **46f**, **50a** und **50b** lagen zwischen $T_d(1\%) = 252\text{ °C}$ und $T_d(1\%) = 263\text{ °C}$. In diesem Bereich ließen sich die Werte jedoch reproduzieren. Kurioserweise wurden sowohl der niedrigste, als auch der höchste Wert für Verbindung **50b** erhalten. Insgesamt erwies sich die Reinigung durch Ausfällung der Produkte aus der Lösung in DMF oder TMU als nicht effizient genug. Es konnte aber anhand der Versuche abgeleitet werden, dass durchschnittlich für die von **50** abgeleiteten Polymere die besseren Ergebnisse erzielt wurden. Das deckt sich auch mit den Erkenntnissen aus Route A. Im Folgenden wurde der Fokus daher auf die Optimierung der Synthese von **50** gelegt. Zusätzlich wurde durch den Kooperationspartner die Vorgabe gemacht, auf Tetramethylharnstoff zu verzichten, da dieser deutlich teurer ist als DMF.

Als weitere Option wurde eine Aufarbeitung durch Waschen einer Lösung der Produkte in Toluol mit Wasser in Betracht gezogen. Dabei sollte ein nachträglicher Reinigungsschritt, also nach der wässrigen Abtrennung des DMF und DMF-Hydrochlorids vermieden werden, da dies in einem industriellen Prozess zusätzliche Kosten verursachen würde. Eine direkte Zugabe von Toluol zu der Reaktionsmischung nach beendeter Reaktion erwies sich ebenfalls als unzweckmäßig. Das DMF löste sich dabei im Toluol und ließ sich daraus nur unter großem Aufwand mit Wasser extrahieren.

Stattdessen wurde ein Versuch unternommen, *t*-Pentylphenol in Toluol mit Dischwefeldichlorid umzusetzen, unter Zugabe stöchiometrischer Mengen DMF (bezogen auf das entstehende HCl-Gas, Schema 35).



Schema 35: Darstellung von **50c** durch Reaktion von *t*-Pentylphenol mit Dischwefeldichlorid in Toluol. Zwei Äquivalente DMF (bezogen auf S_2Cl_2) wurden zugegeben um das entstehende HCl-Gas abzufangen.

Das Dischwefeldichlorid wurde erst bei 0 °C , dann in einem weiteren Ansatz bei Raumtemperatur zugeben. In beiden Fällen wurde die Reaktionsmischung im weiteren Verlauf der Umsetzung bis auf 70 °C erhitzt. Nachbeendeter Reaktion wurde auf ca. 40 °C abgekühlt. Dabei entstanden zwei Phasen, bestehend aus Toluol und **50c** bzw. aus DMF-Hydrochlorid. Diese konnten im Scheidetrichter voneinander getrennt werden, da das DMF-Hydrochlorid bei dieser Temperatur flüssig ist. Die Toluol-Phase wurde noch

drei Mal mit Wasser extrahiert, wobei beim dritten Mal etwas Natriumhydrogencarbonat zugegeben wurde. Anschließend wurde über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Toluol im Vakuum entfernt. Um letzte Reste von Toluol und möglicherweise enthaltenen, flüchtigen Verunreinigungen bzw. Dimeren oder kurzkettigen Bestandteilen zu entfernen, wurde das bereits trockene Produkt noch eine Stunde bei $220\text{ }^\circ\text{C}$ und $<10^{-1}$ mbar gerührt. Die hohen Temperaturen führten diesmal aber nicht zu Geruchsentwicklungen, da kein Dimethylammoniumchlorid im Produkt enthalten war. Auf diese Weise wurde **50c** in guter Ausbeute (84 %) als gelbes Pulver erhalten. Das Produkt war im Labormaßstab absolut geruchsfrei, die thermische Beständigkeit wurde zu T_d (1%) = $271\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Bemerkenswerterweise betrug der gemessene Monosulfidanteil von **50c** (mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Abbildung 75) ca. 25 % und lag damit deutlich höher als bei den Verbindungen **46f**, **50a** und **50b**. Es sind zusätzlich wieder die Signale von Nebenprodukten bei 9.11, 9.26 und 9.39 ppm zu sehen, welche bereits im Spektrum der kommerziellen Verbindung **50** beobachtet wurden. Diese sind offensichtlich nicht allein entscheidend für eine Senkung der thermischen Stabilität bzw. eine Geruchsentwicklung. Unklar ist, ob die Bildung der Nebenprodukte auf die höheren Temperaturen bei der Reaktion oder die Lösungsmittelzusammensetzung zurückzuführen ist.

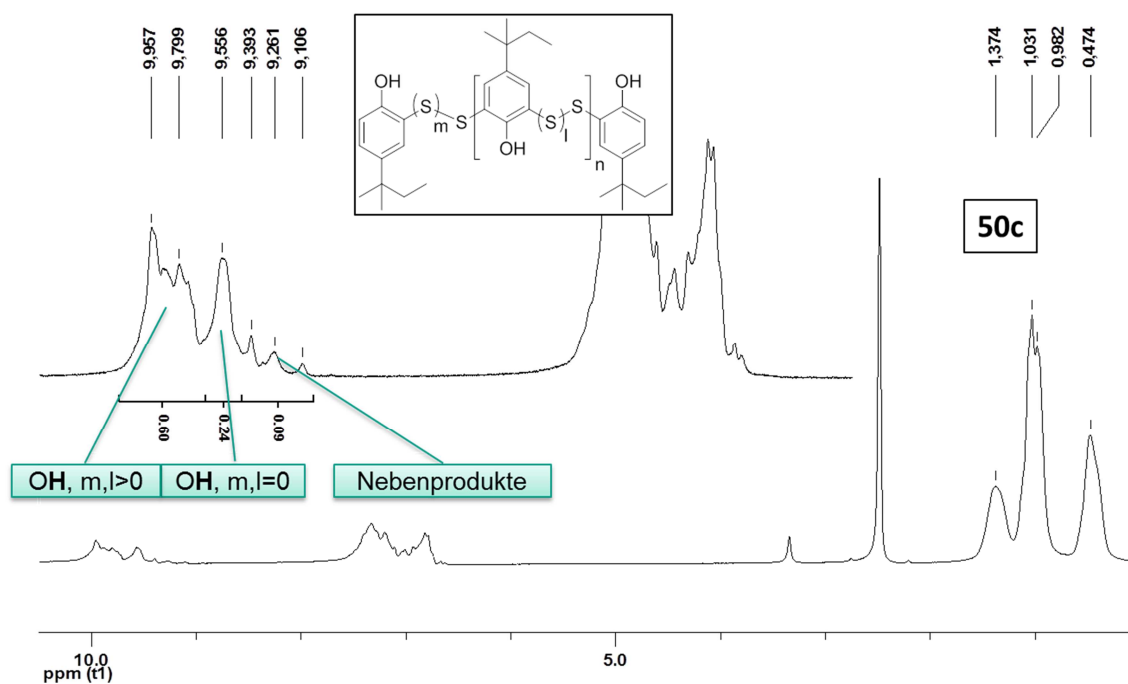


Abbildung 75: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, DMSO-d_6) der Verbindung **50c**.

Trotz des höheren Disproportionierungsgrades und der zusätzlichen Nebenprodukte – im Vergleich mit **50b** – wurde die bisher höchste thermische Stabilität bei Versuchen der Route B erhalten, bei gleichzeitiger völliger Geruchsfreiheit des Produktes. Es kann daher angenommen werden, dass ein wesentlicher Beitrag zu diesen beiden Attributen in der

Beseitigung von Säurespuren besteht, bevor das Produkt einer thermischen Behandlung unterzogen wird.

Mit Verbindung **50c** wurde eine thermische Stabilität erreicht, welche schon nahe an den als optimal angesehenen Werten aus Route A liegt. Zur Verdeutlichung werden in Abbildung 76 noch einmal die TGA-Kurven der kommerziellen Produkte **46** und **50**, eines typischen Ansatzes welcher durch Ausfällung aufgearbeitet wurde (**46e**) und der Verbindungen **50c** und **66** verglichen.

Von **50c** wird nun erwartet, dass auch bei Extrusionsversuchen keine Gerüche mehr entstehen. Die Synthese war im Labormaßstab reproduzierbar. Um ein möglichst preisgünstiges Verfahren zu entwickeln, wurde dabei auf die Verwendung günstiger Edukte und auf eine milde und wenig aufwändige Syntheseführung geachtet. Durch Zugabe von Wasser zum DMF-Hydrochlorid und anschließende fraktionierende Destillation können zudem das DMF zurückgewonnen werden und Salzsäure als Nebenprodukt erhalten werden. Die Übertragung auf den großtechnischen Maßstab wird beim Kooperationspartner untersucht.

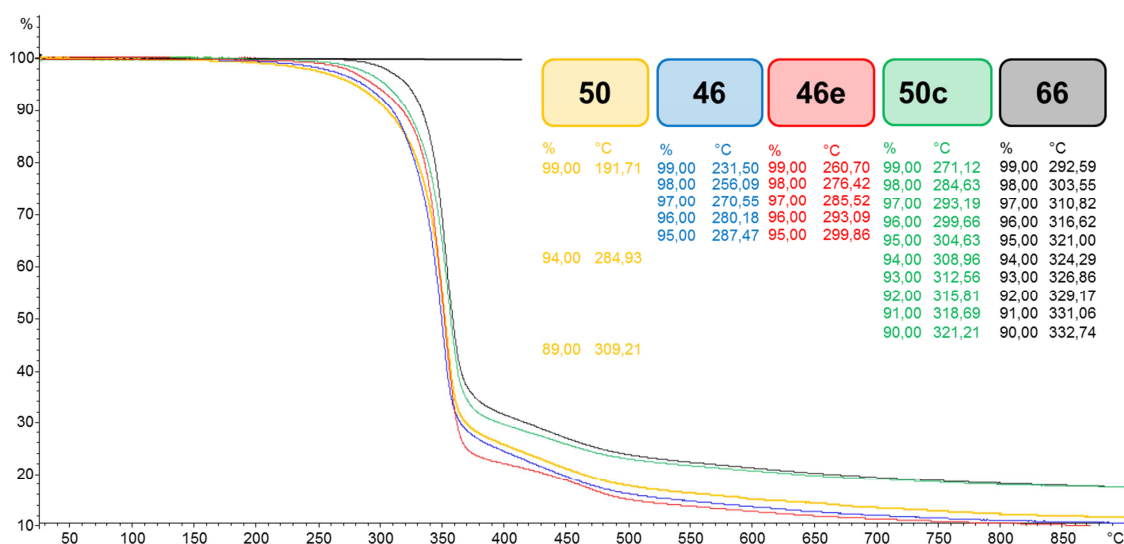


Abbildung 76: Vergleich der TGA-Kurven der Verbindungen **46**, **46e**, **50**, **50c** und **66**.

5. KAPITEL: Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Substanzklassen hinsichtlich ihrer Eignung für den halogenfreien Flammenschutz von Polystyrolschaumkörpern überprüft. In diesem Zusammenhang wurden besonders phosphorbasierte Verbindungen als Flammenschutzmittel getestet, während beispielsweise Disulfide aber auch Ester, Carbonate, Diazoverbindungen und Peroxide als Synergisten eingesetzt wurden. Die Substanzen wurden entweder eigens synthetisiert, aus kommerziellen Quellen bezogen oder durch den Kooperationspartner bereitgestellt. Das Ziel dieser Arbeit war das Auffinden eines Additivs oder einer Additiv-Kombination, durch welche das aktuell verwendete Flammenschutzmittel (HBCD) in Polystyrolschäumen effektiv und halogenfrei ersetzt werden kann. Dazu musste eine Vielzahl von Anforderungen berücksichtigt werden. Abgesehen von einer hohen Flammschutzeffizienz, sind hier vor allem ein niedriger Preis, absolute Geruchsfreiheit und minimale Weichmachereigenschaften zu nennen. Besondere Anforderungen wurden durch die Prozesse bei der Herstellung von XPS und EPS vorgegeben. Speziell für den Einsatz in XPS wird beispielsweise eine hohe thermische Beständigkeit benötigt, während Schwefelverbindungen nicht für EPS verwendet werden können, da sie in die radikalische Polymerisation bei dessen Herstellung eingreifen.

Die generelle Eignung einer Verbindung als Flammenschutzmittel oder Synergist wurde mit Hilfe von einfach durchführbaren Brandtests in Block-Polystyrolprüfkörpern ermittelt. Gegenüber der Herstellung von Schaumkörpern konnte so Zeit gespart werden, was ein breites Screening an Verbindungen ermöglichte. Auf diese Weise wurden über 70 Verbindungen in mehr als 350 verschiedenen Zusammensetzungen getestet. Die Additive bzw. Additiv-Kombinationen mit den besten Testergebnissen wurden anschließend in Polystyrolschäume eingearbeitet und anhand von genormten Brandtests bewertet.

Das Flammschutz-Screening in festem Polystyrol hat zunächst die schon bekannte, hohe synergistische Effizienz von elementarem Schwefel in Kombination mit verschiedenen Phosphorkomponenten bestätigt. Diese ist praktisch unabhängig von der chemischen Umgebung am Phosphoratom. Eine Ausnahme hierzu stellen polymere Phosphorverbindungen dar, welche die Phosphoratome im Polymer-Rückgrat enthalten: Diese Verbindungen zeigten weder in Kombination mit Schwefel noch mit sonstigen Synergisten eine ausreichende Flammschutzwirkung in Polystyrol. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass im Vergleich zu molekularen Phosphorverbindungen eine zusätzliche Bindung gebrochen werden muss, um aktive Phosphorspezies zu generieren. Dies offenbart sich auch in der (zu) hohen thermischen Stabilität der getesteten, phosphorhaltigen Polymere.

Weiterhin wurden schwefelbasierte organische Verbindungen – besonders Disulfide – auf potentielle synergistische Wirkung mit phosphorbasierten Flammschutzmitteln untersucht. Dabei wurde die prinzipielle Eignung dieser Substanzklasse festgestellt, die synergistische Wirkung liegt jedoch nicht in demselben Umfang vor, wie diejenige von elementarem Schwefel. Mit bestimmten Kombinationen an Flammschutzmittel und Synergist konnten allerdings hervorragende Flammschutzeigenschaften bei verhältnismäßig niedrigen Gesamtbeladungen erreicht werden. Neben der tatsächlichen Flammschutzeffizienz wurde bei allen getesteten Verbindungen besonders die Verträglichkeit der Additive mit den Materialeigenschaften und den Anforderungen der Produktion von XPS und/oder EPS untersucht. Hier zeichneten sich polymere Disulfidsynergisten aus, welche in Polystyrol nur eine sehr geringe plastifizierende Wirkung haben. Andere Verbindungen wurden dagegen trotz guter Flammschutzergebnisse nicht weiter untersucht, da sie eine oder mehrere der zusätzlichen Bedingungen nicht erfüllen konnten. In Tabelle 30 sind sechs Kombinationen an Flammschutzmitteln und Synergisten aufgeführt, welche potentiell für den Einsatz in XPS geeignet sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in drei Patenten geschützt (vgl. S. IX, Publikationen).

Tabelle 30: Übersicht über die erfolgreichsten getesteten Flammschutzmittel-Mischungen in Polystyrolschäumen.

FR	S	Methode	ρ [g/l]	Gew.-% FR	Gew.-% S	B2-Test
10	–	A	28,1	5	–	B2
10	33	A	27,1	1,5	4	B2
10	46	B	18,5	2,5	4	B2
17	10	A	16,0	2,5	2,5	B2
17	33	B	29,3	2,5	5	B2
17	46	B	14,9	2,5	5	B2

Keine der gezeigten Kombinationen kann für EPS verwendet werden, da jeweils Schwefelverbindungen enthalten sind. Aus diesem Grund wurden mit Estern, Carbonaten, Diazoverbindungen und Peroxiden weitere Substanzklassen hinsichtlich einer synergistischen Wirkung getestet. Lediglich mit Letzteren wurden beim Screening in festem Polystyrol gute Ergebnisse erhalten. Anders als bei den Disulfiden, wurden diese jedoch nicht durch die Tests an entsprechenden Schaumkörpern bestätigt. Eine anwendbare Lösung für EPS wurde daher nicht gefunden.

Während des Screenings galt den mechanistischen Hintergründen des Synergismus zwischen phosphorbasierten Flammschutzmitteln und Disulfid-Synergisten ein besonderes Interesse. TD-MS-Messungen lieferten Hinweise darauf, dass dieser nicht durch eine chemische Interaktion zwischen Flammschutzmittel und Polystyrolmatrix zustande kommt. Stattdessen wird angenommen, dass unter thermischer Belastung

Fragmente der Disulfid-Synergisten entstehen, welche mit der Matrix reagieren und so zu einem beschleunigten Abbau dieser führen. Durch Abtropfen nicht-brennenden Materials werden dann der Flamme Hitze und Treibstoff entzogen. Durch die aufgeweichte Matrix kann zudem die phosphorhaltige Komponente leichter an die Oberfläche des Polymers gelangen und dort aktiv in den Flammenschutz eingreifen.

Die Kombination der Flammschutztests mit den Ergebnissen der TD-MS-, TGA- und DSC-Analytik brachte folgende Merkmale zu Tage, welche essentiell für effektiven, halogenfreien Flammenschutz in Polystyrolschaum sind:

- Mindestens eine Komponente, welche S_2 - bzw. S_x -Brücken ($x > 2$) enthält. Diese sorgt für den beschleunigten Abbau der Matrix und setzt S_2 -Fragmente in die Gasphase frei, welche möglicherweise eine eigene Gasphasenwirkung zeigen oder zu SO_2 oxidiert werden können.
- Mindestens eine Phosphorverbindung, welche in der Lage ist gasphasenaktive Teilchen wie PO, PO_2 oder PS zu generieren. Auffällig ist, dass selbst bei vermeintlich festphasenaktiven Phosphorverbindungen wie Phosphaten (z.B. Verbindung **17**) PS/ PO_2 -Fragmente in der Gasphase detektiert wurden. Eine *char*-Bildung wurde dagegen nicht beobachtet.
- Die Zersetzungspunkte T_d der Flammschutzadditive müssen in einem engen Bereich liegen (220-300 °C). Bei zu niedrigem T_d findet eine Zersetzung oder Reaktion bereits bei der Extrusion statt. Bei zu hohem T_d werden potentiell aktive Teilchen erst gebildet, wenn ein Brand bereits zu weit entwickelt ist, um noch effektiv eingedämmt zu werden.

Die Flammschutz- und TD-MS-Ergebnisse sind Gegenstand zweier wissenschaftlicher Artikel zu halogenfreiem Flammenschutz von Polystyrol, welche aktuell bearbeitet werden. Basierend auf den guten Ergebnissen in Polystyrol, wurden einige Schwefelverbindungen innerhalb unserer Arbeitsgruppe zusätzlich als Synergisten in Epoxidharzen getestet. Auch diese Ergebnisse werden aktuell in einem wissenschaftlichen Artikel zusammengefasst.

Nach dem Abschluss des Flammschutz-Screenings in festem und geschäumtem Polystyrol bestand Optimierungsbedarf bei den Synthesen der vielversprechenden Verbindungen **10**, **46** und **50**. Die zum damaligen Zeitpunkt bekannten Synthesen der Verbindung **10** bzw. der Vorstufen **8** und **9** waren zu aufwendig, um preisgünstig in den großtechnischen Maßstab übertragen werden zu können. Es wurde daher ein Verfahren entwickelt nach welchem das Triethylammoniumsalz **9** in einer Eintopfreaktion aus den preisgünstigen Edukten Diphenylchlorphosphin, Schwefel und Triethylamin mit hohen Ausbeuten gewonnen werden kann. Gegenüber literaturbekannten Synthesen dieser Verbindung zeichnet sich die neue Methode durch kürzere Reaktionszeiten, eine geringere Menge an Nebenprodukten bzw. Abfall, eine einfachere Aufarbeitung und

höhere Ausbeuten aus. Zu diesen Arbeiten wurde gemeinsam mit dem Kooperationspartner eine Publikation erstellt und im *Journal of Organic Chemistry* eingereicht (vgl. S. IX, Publikationen).

Die kommerziell erhältlichen polymeren Disulfide **46** und **50** zeigten hervorragende Eigenschaften als Synergisten (**50** wurde in Schaumkörpern beim Kooperationspartner untersucht), führten aber bei Extrusionsversuchen zu einer Geruchsbildung. Analytische Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich jeweils nicht um definierte Verbindungen, sondern um Substanzgemische handelt. Verschiedene Bestandteile wurden als mögliche Ursachen für die Geruchsbildung identifiziert: Flüchtige, niedermolekulare Komponenten, elementarer Schwefel, freie Mercaptogruppen und Spuren bzw. Reste sauer reagierender Verbindungen aus dem Herstellungsprozess. Die Synthesen der Verbindungen **46** und **50** wurden daher optimiert. Als wichtigste Erfolgskriterien hierfür wurden die thermische Stabilität und der Geruch der Verbindungen in reiner Form und nach der Extrusion (Kooperationspartner) überprüft. Zwei Herangehensweisen kamen zur Optimierung zum Einsatz. Einerseits wurden die reinen Polymere **65** und **66** mit definierter Verknüpfung der Atome hergestellt. Dazu wurden zunächst die monomeren Bausteine **75-78** durch Reduktion der Polymere **46f** bzw. **50b** synthetisiert und anschließend mit Luftsauerstoff reoxidiert. Das Verfahren ist insgesamt zu aufwendig, um preisgünstig großtechnisch angewandt zu werden, die Produkte wurden aber als Bezugspunkt für die maximal erreichbare thermische Stabilität (**66**, $T_d(1\%) = 293\text{ °C}$) und die spektroskopischen Merkmale benötigt.

Andererseits wurden in einer industriell relevanten Herangehensweise nur solche Methoden angewandt, welche potentiell in den großtechnischen Maßstab übertragbar sind. So wurde mit Hilfe von basischen Lösungsmitteln wie DMF oder TMU das bei der Synthese freiwerdende HCl-Gas *in situ* abgefangen, um Disproportionierungen der S_2 -Brücken zu vermeiden. Durch wässrige Aufarbeitung mit NaHCO_3 und H_2O_2 wurden letzte Spuren von Säuren und evtl. vorliegenden Mercaptogruppen beseitigt. Schlussendlich wurde durch thermische Behandlung im Vakuum sichergestellt, dass keine flüchtigen Bestandteile mehr enthalten waren. Das so gewonnene Produkt **50c** ($T_d(1\%) = 232\text{ °C}$) wies im Labormaßstab keinerlei Eigengeruch mehr auf und war thermisch deutlich beständiger, als das kommerzielle Pendant **50** ($T_d(1\%) = 192\text{ °C}$). Zu diesen Synthesen wurden zwei weitere Anmeldungen auf Erfinderschutz eingereicht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen einige Möglichkeiten für halogenfreien Flammenschutz in XPS auf. Die tatsächliche Anwendbarkeit und die benötigten Beladungen können aber nur in „realen“ Tests, d.h. unter industriellen Bedingungen endgültig beurteilt werden. Erst in diesem Szenario werden sämtliche Einzelheiten der Produktion berücksichtigt, wie beispielsweise Temperaturspitzen und Verweilzeiten im Extruder, der Einfluss weiterer Additive oder eine zusätzliche thermische Belastung bei der Konfektionierung der Schäume mittels Heißdrahtschnitt.

Zudem besteht die Möglichkeit alternative Syntheserouten der Verbindungen **65** und **66** zu entwickeln, um die reinen Polymere industriell verwenden zu können. Der entscheidende Punkt ist hierbei die Synthese der Mercaptane **75-78**. Um diese zu gewinnen wäre beispielsweise eine Sulfochlorierung der *t*-Alkylphenole mit Chlorsulfonsäure gefolgt von einer katalytischen Hydrierung denkbar.

Eine große Herausforderung stellt weiterhin der halogenfreie Flammschutz von EPS dar, welches mittels Suspensionspolymerisation hergestellt wird. Bisher wurden keine geeigneten Synergisten gefunden. Die Anwendbarkeit der getesteten Phosphorverbindungen scheiterte an einem zu hohen Preis, an zu hoher thermischer Stabilität, zu starken Weichmachereigenschaften oder zu geringer Flammschutzwirkung. Um bei der Suche nach Flammschutzmitteln und Synergisten, durch welche sich diese Probleme umgehen lassen, bzw. welche den Produktionsbedingungen standhalten ein zielgerichtetes Vorgehen zu ermöglichen, ist auch ein detailliertes Verständnis der mechanistischen Vorgänge und die genaue Kenntnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erforderlich. Es besteht daher ein großer Bedarf nach weiteren Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

6. KAPITEL: Experimenteller Teil

6.1 Chemikalien und Reaktionen

Wenn nicht anders angegeben, wurden sämtliche Chemikalien, Lösungsmittel und trockene Lösungsmittel aus kommerziellen Quellen bezogen (Sigma Aldrich, Merck, ABCR, VWR, TCI, Arkema) und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Diphenylphosphinchlorid, Polystyrol 158k, EPS, Tetraphenyldiphosphin-monoxid (**1**), 1-Ethoxy-1,2,2-triphenyldiphosphin-1-oxid (**2**), 1,1,2,2-Tetraphenyl-2-thioxodiphosphin-oxid (**4**), 1,1,2,2-Tetraphenyl-diphosphin-1,2-disulfid (**5**), ISTP (**17**) und Poly-(6-oxohexahydrofuro[3,2-*b*]furan-3-yl-phenylphosphat) (**28**) wurden durch die Firma BASF SE zur Verfügung gestellt.

Zur Verfügung gestellt wurden weiterhin: DOPO (**12**) und Ukanol FR 80™ (**27**) durch die Firma Schill + Seilacher, Fyrolflex® RDP (**25**) durch die Firma Supresta sowie Exolit® PK 5060 (**26**) durch die Firma Clariant.

Freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden außerdem die Verbindungen **13-16** durch Dr. Michael Ciesielski und **18, 21, 22** und **24** durch Dr. Sebastian Wagner.

Wenn nicht anders angegeben, wurden sämtliche Reaktionen in ausgeheizten Glasapparaturen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Standard-Apparaturen waren mit Magnetrühren, Rückflusskühlern und Thermometern ausgestattet.

6.2 Analysemethoden

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Analytical BZH 250/52-Spektrometer (¹H-NMR: 250 MHz, ¹³C-NMR: 62 MHz, ³¹P-NMR: 101 MHz) bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden CDCl₃, DMSO-d₆ und THF-d₈ verwendet. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben. Als interner Standard wurden die Restprotonensignale der Lösungsmittel (7.26 ppm für CDCl₃, 2.54 ppm für DMSO-d₆ und 1.73 ppm für THF-d₈) verwendet. Die ¹H-NMR-Spektren wurden phosphor-gekoppelt gemessen, ¹³C-NMR-Spektren wurden protonen-entkoppelt und phosphor-gekoppelt gemessen, ³¹P-NMR-Spektren wurden phosphor-entkoppelt gemessen. Die Spin-Spin-Kopplungen wurden mit den Abkürzungen s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), und m (Multipllett) bezeichnet, die Kopplungskonstanten *J* wurden in Hz angegeben.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen (T_g) wurden mit einem dynamischen Differenzkalorimeter (engl. Differential Scanning Calorimeter, DSC) der Firma Mettler-Toledo (Modell: DSC 822) bestimmt. Gemessen wurde bei einer Heizrate von 10 °C/min bzw. 30 °C/min für Glasübergangstemperaturen unter Stickstoff-Atmosphäre.¹⁵⁰ Es wurden jeweils 20 mg einer Probe in Aluminiumtiegel eingesetzt.

FT-IR-Spektren (IR)

Die IR-Spektren wurden auf einem Varian 660-IR aufgenommen. Zur Bezeichnung der Peaks wurden die Abkürzungen vs (sehr stark), s (stark), m (medium), w (schwach), vw (sehr schwach) und b (breit) verwendet. Es wurden jeweils charakteristische Peaks auf Basis der angegebenen Literatur zugeordnet.¹⁵¹

Massenspektrometrie (MS, HR-MS)

Massenspektren (MS) und hochauflösende Massenspektren (HR-MS) wurden auf einem MicroMass GCT (time off light (TOF); Elektronenstoßionisation (EI): 70 eV) und auf einem Bruker microTOF (Nano ESI Offline) aufgenommen.

Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen wurden auf einem Vario EL III der Elementar Analysensystem GmbH und einem TruSpecCHN der Firma LECO durchgeführt. Der Schwefelgehalt der Mercaptane **75**, **76** und **77** wurde nach Mikrowellenaufschluss ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) mit einem Varian ICP-OES Vista Pro gemessen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden auf einem Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 unter Stickstoff-Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt.^{152,153} Für jede gemessene Verbindungen wurde diejenige Temperatur angegeben, bei der 1% Masseverlust detektiert wurde: T_d (1%).

Röntgenstrukturanalyse (XRD)

Die Kristallstruktur der Verbindung **49** wurde auf einem Siemens SMART-1000-CCD-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$, Graphit-Monochromator) bei 200 K bestimmt, unter Anwendung von Lorentz- und Polarisationskorrektur. Die

¹⁵⁰ Deutsches Institut für Normung e.V. DIN IEC 60695; Beuth Verlag: Berlin **1999**.

¹⁵¹ L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*; Wiley-Interscience: New York, USA, **2000**.

¹⁵² Deutsches Institut für Normung e.V. DIN IEC 51005; Beuth Verlag: Berlin **2005**.

¹⁵³ Deutsches Institut für Normung e.V. DIN IEC 51006; Beuth Verlag: Berlin **2005**.

experimentelle Absorptionskorrektur wurde mit SADABS durchgeführt.¹⁵⁴ Zur Auswertung der Strukturlösung und Verfeinerung wurde SHELX 97 verwendet.¹⁵⁵

Brandschutztests

Die Durchführung der Brandschutztests erfolgte in einer UL94-Brandtestkammer der Firma ATLAS (Modell: Brandtestkammer HVUL 2). Die Einstufung der Polystyrolschaumkörper in die Baustoffklassen B2 und B3 erfolgte gemäß DIN 4102 Teil 1.

Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TD-MS)

Für die TD-MS-Messungen wurde eine Apparatur bestehend aus Probenpatrone, Heizwendel, Thermoelement, Drehschieber-Vorpumpe, Turbomolekularpumpe, Manometer und Quadrupol-Massenspektrometer (HAL IV RGA 201 der Firma HIDEN Analyticals Ltd., UK) verwendet.

6.3 Herstellung der Polystyrol-Prüfkörper

6.3.1 Herstellung fester Polystyrol-Prüfkörper

Für den Einsatz in der UL94-Vertikalbrandprüfung wurden pro Probe jeweils 4 Polystyrol-Prüfkörper erzeugt. Dazu wurden variable Anteile an Additiven (kumuliert 5-10 %) mit Polystyrolgranulat gemischt (90-95 %), so dass insgesamt 25 g Probenmischung entstanden. Die genauen Zusammensetzungen sind den Tabellen 4-26 in Kapitel 3.4 zu entnehmen. Die Mischungen wurden 30 s lang mit flüssigem Stickstoff gekühlt und dann mit einer Labormühle (IKA A10) vermahlen. Anschließend wurden die Mischungen in zwei Aluminiumschalen (100 x 64 mm, je 12 g) gefüllt, mit Gewichten abgedeckt und in einem Heißluftofen bei einer Temperatur zwischen 160-230 °C innerhalb von 15-25 Minuten zu Polystyrolplatten verschmolzen. Üblicherweise wurde eine Temperatur von 190 °C eingestellt, diese wurde aber im Bedarfsfall, entsprechend der Zersetzungstemperaturen der eingesetzten Additive, angepasst. So entstanden je zwei Platten mit einer Dicke von ca. 4 mm, welche dann mit einer Bandsäge zu insgesamt 4 Prüfkörpern (70 x 13 mm) zurechtgeschnitten wurden.

¹⁵⁴ SADABS: Siemens area detector absorption correction programme, Siemens, 1997.

¹⁵⁵ G. Sheldrick; SHELX-97: University of Gottingen, Germany, 1997. (<http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>).

6.3.2 Herstellung von Polystyrol-Schaumkörpern

Compoundierung von EPS

Für die Herstellung von Polystyrol-Schaumkörpern wurden die Additive (kumuliert 5-10 %) und EPS (95-90 %) durch einfaches Schütteln in einer verschlossenen PET-Flasche vorgemischt und anschließend nach zwei verschiedenen Methoden (Methode A und B, Kapitel 3.2.3) compoundiert.

Bei Methode A wurden die Mischungen in gasdicht verschließbare Metallrohre gefüllt und bei 180-200 °C im Heißluftofen für 25 min zusammen gesintert. Es wurden 30 g Additiv/EPS-Mischung pro zwei Metallrohre benötigt. Anschließend wurden die Rohre 10 min mit Eiswasser abgeschreckt und weitere 10 min in flüssigem Stickstoff eingefroren. Danach konnten den Rohren Polystyrolstangen entnommen werden, ohne dass dabei das enthaltene Pentan entwich. Die Rohre wurden mit einer Labormühle (IKA A10) unter Zugabe von flüssigem Stickstoff vorsichtig zerkleinert (höchstens 10 s) und aus dem Granulat mit Hilfe von Sieben die Fraktion mit einer Größe zwischen 1-3 mm abgetrennt.

Bei Methode B wurden die Mischungen mit einem Laborextruder homogen miteinander verschmolzen. Es wurde ein Extruder der Firma Thermofischer Scientific (Prism Eurolab 16) verwendet, welcher mit einem Feeder, einer eigens konstruierten Runddüse (2 mm Durchmesser) mit angekoppeltem Eisbad (Methode B, Kapitel 3.2.3) und einer Pelletiermaschine (Standard Granulator, Tischmodell) ausgerüstet war. Die technischen Spezifikationen können Tabelle 31 entnommen werden.

Tabelle 31: Technische Spezifikationen des verwendeten Extruders.

Spezifikationen Prism Eurolab 16	Werte
Verfahrenslänge [L/D]	25:1
Trommel-Durchmesser [mm]	16
Schnecken-Durchmesser [mm]	15.6
Kanal-Tiefe [mm]	3.3
Achsabstand [mm]	12.5
Verhältnis Achse/Radius	1.56
Maximale Drehzahl [U/min]	500
Leistung bei maximaler Drehzahl [kW]	1.25
Drehmoment pro Achse [Nm]	12
Drehmoment/Achse ³ [Nm/cm ³]	6.1
Heizzonen	6
Heizleistung [W]	5x350
Heizleistung Düse [W]	250

Es wurden variable Mengen Material (75-150 g) eingesetzt, wobei aber mindestens 75 g pro Probe benötigt wurden. Die Extrusion erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Die sechs individuellen Heizbereiche wurden separat angesteuert, dabei wurden die Temperaturen an die verwendeten Additive angepasst. Beispielsweise wurden Peroxide bei den niedrigsten möglichen Temperaturen verarbeitet, während sonst möglichst hohe Temperaturen verwendet wurden, um ein realistisches Szenario eines industriellen Prozesses nachzustellen. In Tabelle 32 sind exemplarisch zwei Temperaturprofile gezeigt.

Tabelle 32: Zwei der verwendeten Temperaturprofile. Oben: Profil mit den niedrigsten möglichen Temperaturen; unten: Profil mit den höchsten möglichen Temperaturen.

Verbindung	Düse	Zone 5	Zone 4	Zone 3	Zone 2	Zone 1
62	125 °C	130 °C	140 °C	140 °C	130 °C	120 °C
46	130 °C	160 °C	180 °C	200 °C	180 °C	160 °C

Verschiedene Proben wurden mit einem farbigen Polymermarker voneinander getrennt, so dass ein kontinuierlicher Betrieb möglich war. Die Öffnung der Düse lag unterhalb der Wasseroberfläche, so dass die Polymerschmelze beim Austrag aus dem Extruder direkt abgeschreckt wurde. Anschließend wurde der Strang in der Granuliermaschine zu Pellets von ca. 1 mm³ Volumen zerkleinert.

Herstellung der Schaumkörper

Um ein mögliches Entweichen von Pentan zu vermeiden wurde das Material unmittelbar nach der Compoundierung weiter verarbeitet. Es waren fünf Schritte notwendig, bevor die Schaumkörper für den Einsatz in Brandtests bereit waren: Vorschäumen – Zwischenlagerung – Nachschäumen – Lagerung – Konfektionierung.

Vorschäumen: In einem umgebauten Schnellkochtopf, welcher mit einem Thermometer, einem Manometer, einem Überdruckventil und einem manuellen Ventil ausgestattet war, wurden 50 ml Wasser bei geschlossenem Deckel zum Sieden gebracht. Dazu wurde eine Heizplatte bei voller Leistung verwendet. Bei 100 °C wurde ein Sieb eingesetzt, auf dem in loser Schüttung 15-25 g des Probengranulats verteilt waren. Der Deckel sowie das manuelle Ventil wurden geschlossen und eine Stoppuhr gestartet. Nach ca. 90 s wurde erneut eine Temperatur von 100 °C erreicht, wobei sich das Überdruckventil selbstständig schloss. Ab diesem Zeitpunkt stieg der Druck im Reaktionsgefäß, wodurch die Temperatur über 100 °C anstieg. Durch gezieltes Öffnen des manuellen Ventils konnten Druck und Temperatur (in Abhängigkeit voneinander) eingestellt werden. Der Druck lag bei allen Versuchen zwischen 1,2 und 1,3 bar. Die Temperatur wurde an die Qualität des Granulats, besonders mit Hinblick auf die Weichmachereigenschaften der Additive angepasst und zwischen 101-105 °C eingestellt. Abhängig davon wurde auch die

Zeit gewählt, die das Material bei dieser Temperatur behandelt wurde (180-240 s, je stärkere Weichmacher die Additive, desto niedriger wurden die Temperaturen und Zeiten gewählt). Nach dieser Zeit wurde die Heizplatte ausgeschaltet und der Druck im Reaktionsgefäß innerhalb von 15 s abgelassen. Der Deckel wurde einen Spalt breit geöffnet, bis das Thermometer eine Temperatur von 60 °C anzeigte, dann wurde das Sieb mit dem aufgeschäumten Material entnommen. Das strikte Einhalten eines genau abgestimmten Zeit/Temperatur-Programms war notwendig und musste für jedes Additiv empirisch bestimmt werden, da die Schaumpartikel sonst teilweise einfielen.

Zwischenlagerung: Nach dem Vorschäumen herrscht in den Schaumpartikeln ein Unterdruck, der durch kondensierendes Pentan verursacht wird. Daher wurden die Schaumpartikel für 24-48 h zwischengelagert. Während dieser Zeit erfolgte durch Diffusion ein Druckausgleich mit der Umgebungsluft.

Nachschäumen: Beim Nachschäumen wurde zunächst dieselbe Prozedur, wie beim Vorschäumen verwendet. Allerdings wurden die Schaumpartikel nicht in loser Schüttung sondern in geschlossenen, porösen Metallbehältern (200 x 100 x 30 mm) eingesetzt. Die Zugabe erfolgte, nachdem das Wasser im Topf siedete. Die Proben wurden dann für 180-240 s bei 102-107 °C nachgeschäumt. Anschließend wurde die Heizplatte ausgeschaltet, innerhalb von 15 s über das manuelle Ventil der Druck abgelassen und über selbiges Ventil dann mit einer Membranpumpe ein schwacher Unterdruck erzeugt. Nach ca. 5-6 Minuten wurde so eine Innentemperatur von 60 °C erreicht, der Deckel wurde geöffnet und der Schaumkörper entnommen. Auch hier wurde für jedes Additiv ein Individuelles Temperatur/Zeit-Programm benötigt.

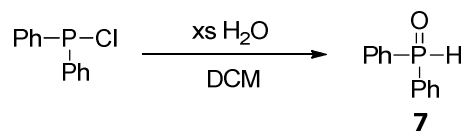
Lagerung: Um die fertigen Schaumkörper zu trocknen und letzte Reste an Pentan zu entfernen wurden diese 1-2 Wochen bei 60 °C in einem Trockenschrank gelagert.

Konfektionierung: Nach der Lagerung wurden die Schaumkörper mit einer Bandsäge auf die benötigten Maße (190 x 90 x 20 mm) zurechtgeschnitten und konnten anschließend den Brandtests unterzogen werden.

6.4 Synthesen

6.4.1 Diphenylphosphinoxid

Die Darstellung von Diphenylphosphinoxid (**7**) gelang analog einer Vorschrift von *Knochel et al.*, durch Hydrolyse von Diphenylphosphinchlorid (Schema 36).¹²²



Schema 36: Darstellung von **7**.

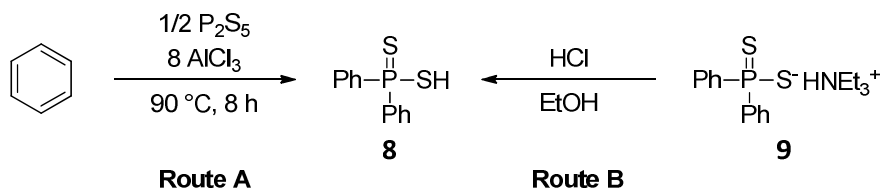
Durchführung

Diphenylphosphinchlorid (99.50 g, 0.45 mol) wurde in DCM (300 ml) vorgelegt und die entstandene Lösung mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde Wasser (100 ml) zugegeben, dann das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung 15 h bei 50 °C (Ölbadtemperatur) gerührt. Anschließend wurde auf RT abgekühlt, gesättigte Kochsalzlösung (200 ml) zugegeben und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde noch drei Mal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das DCM im Vakuum entfernt. Auf diese Weise wurde Verbindung **7** (80.84 g, 0.40 mol, 89 %) in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Smp. 56 °C; ³¹P-NMR: δ (CDCl₃) = 22.6 ppm; ¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 7.46-7.53 (m, 6H), 7.70 (dd, *J* = 13.6 Hz, *J* = 6.9 Hz, 4H), 8.04 (d, *J*_{PH} = 480.5 Hz, 1H) ppm; **HR-EI**: berechnet (C₁₂H₁₁OP) *m/z* = 202.0548, gefunden *m/z* = 202.0468.

6.4.2 Diphenyldithiophosphinsäure

Die Darstellung von Diphenyldithiophosphinsäure (**8**) gelang einerseits mit Hilfe der bekannten Synthese von *Higgins et al.*,¹²⁶ andererseits durch Umsetzung des Triethylammoniumsalzes **9** mit Salzsäure (Schema 37). Letzteres wurde in einer neu entwickelten Synthese gewonnen (Kapitel 4.2).



Schema 37: Darstellung von **8**.

Durchführung

Route A: P_4S_{10} (0.2 mol, 88.91 g) wurde in trockenem Benzol (400 ml) vorgelegt und auf 50 °C erwärmt. Innerhalb von 10 min wurde portionsweise $AlCl_3$ (1.6 mol, 213.35 g) zugegeben, wobei die Temperatur auf 58 °C anstieg. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 90 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt und unter Rückfluss 8 h gerührt. Das Ölbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht auf RT abkühlen gelassen. Dann wurde sie vorsichtig in Eiswasser gegossen, um das überschüssige $AlCl_3$ zu hydrolysieren. Es wurde Toluol (200 ml) zugegeben, die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rohprodukt wurde ein viskoses grünes Öl (79.20 g, 79 %) erhalten. Dieses wurde in 10 %-iger Natronlauge gelöst, drei Mal mit Toluol extrahiert und anschließend durch Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 2 gebracht. Dabei fiel das Produkt als amorphe, grüne Masse aus. Diese wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und anschließend zweifach aus Isopropanol umkristallisiert, wobei bis -20 °C abgekühlt wurde (Eisfach). Auf diese Weise wurden farblose Kristalle der reinen Verbindung **8** (53.11 g, 0.21 mol, 53 %) erhalten.

Route B: Verbindung **9** (8.40 g, 23.9 mmol) wurde bei 80 °C in Ethanol (40 ml) gelöst und anschließend bei dieser Temperatur konzentrierte Salzsäure (50 ml) zugegeben. Dabei fiel ein bräunlicher Niederschlag aus. Die entstehende Suspension wurde noch 5 min nachgerührt. Dann wurde gesättigte Kochsalzlösung (50 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung mit einem Eisbad auf 5 °C gekühlt. Die Mischung wurde filtriert und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden 5.73 g (22.7 mmol, 95 %) eines braunen Pulvers erhalten. Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde der Gehalt an Verbindung **8** im Rohprodukt bereits zu 99 % bestimmt. Durch Umkristallisation aus Isopropanol wurde die reine Verbindung **8** (4.69 g, 18 mmol, 79 %) in Form farbloser Kristalle erhalten.

Smp. 58 °C; ^{31}P -NMR: δ ($CDCl_3$) = 56.6 ppm; 1H -NMR: δ ($CDCl_3$) = 2.88 (s, 1H), 7.43-7.55 (m, 6H), 7.91-8.01 (dd, J = 15.0 Hz, J = 8.1 Hz, 4H) ppm; ^{13}C -NMR: δ ($CDCl_3$) = 128.5 (d, J_{PC} = 13.7 Hz, 4C), 130.9 (d, J_{PC} = 11.9 Hz, 4C), 131.9 (d, J_{PC} = 3.3 Hz, 2C), 135.4 (d, J_{PC} = 85.8 Hz, 2C) ppm; **EA:** berechnet C 57.58 %, H 4.43 %, P 12.37 %, S 25.62 %; gefunden C 57.42 %, H 4.68 % P 12.31 %, S 25.56 %; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3046 (vw), 2527 (w), 2317 (b), 1443 (s), 1309 (w), 1097 (s), 1172 (s), 708 (s), 689 (s), 683 (s), 542 (s) cm^{-1} ; **HR-EI:** berechnet ($C_{12}H_{11}PS_2$) m/z = 250.0040, gefunden m/z = 250.0036.

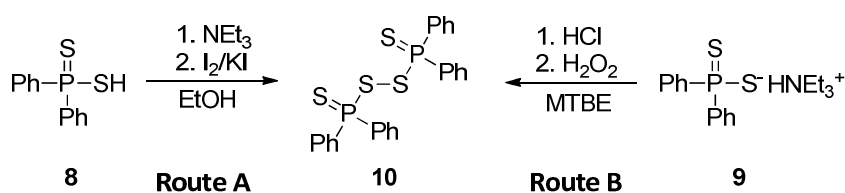
Umsetzung von 69 zu 9: Die Durchführung erfolgte analog der Route C, mit dem Unterschied, dass Verbindung **69** in Toluol vorgelegt wurde. Es wurden **69** (406.67 g, 1.61 mol), Schwefel (103.50 g, 3.23 mol), Triethylamin (488.70 g, 4.83 mol) und wasserfreies Toluol (350 ml) eingesetzt. Als Rohprodukt wurde ein braunes Pulver (543.29 g, 1.55 mol, 96 %) erhalten, aus dem nach Umkristallisation aus Wasser die reine Verbindung **9** in Form eines weißen Pulvers (385.63 g, 1.09 mol, 68 %) gewonnen wurde.

Route C: Zu einer Lösung aus Verbindung **68** (20.00 g, 90.7 mmol) in wasserfreiem Toluol (120 ml) wurden nacheinander je drei Äquivalente Schwefel (8.72 g, 272.0 mmol) und Triethylamin (27.52 g, 272.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 120 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt und unter Rückfluss 5.5 h gerührt. Dabei entstand zunächst eine gelbe Lösung, welche sich im Verlauf der Reaktion zu einer dunkelbraunen Suspension wandelte. Anschließend wurde das Ölbad entfernt und die Reaktionsmischung mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von Wasser (100 ml) wurde filtriert, der Rückstand mit kaltem Wasser und kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Rohprodukt wurde ein schwach braunes, Pulver (30.54 g, 86.9 mmol, 96 %) erhalten, dessen spektroskopisch bestimmte Reinheit >99% (³¹P-NMR) betrug. Durch Umkristallisation aus Wasser wurde die reine Verbindung **9** als weißes Pulver (21.36 g, 60.8 mmol, 67 %) erhalten.

Smp. 109 °C; **³¹P-NMR:** δ (CDCl₃) = 62.6 ppm; **¹H-NMR:** δ (CDCl₃) = 1.29 (t, ³J = 7.3 Hz, 9H), 3.22 (m, 6H), 7.26-7.33 (m, 6H), 8.12 (dd, J = 13.8 Hz, J = 6.0 Hz, 4H), 10.17 (s, 1H) ppm; **¹³C-NMR:** δ (CDCl₃) = 8.3 (s, 3C), 45.7 (s, 3C), 127.4 (d, J_{PC} = 12.6 Hz, 4C), 129.0 (d, J_{PC} = 3 Hz, 2C), 130.4 (d, J_{PC} = 11.4 Hz, 4C), 143.4 (d, J_{PC} = 80.3 Hz, 2C) ppm; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 2975 (m), 2683 (w), 1628 (w), 1472 (m), 1436 (m), 1388 (w), 1350 (w), 1305 (w), 1173 (w), 1092 (s), 1012 (w), 751 (m), 701 (s), 657 (s), 614 (m), 565 (s) cm⁻¹; **EA:** berechnet C 61.5 %, H 7.4 %, N 4.0 %, S 18.2 %, gefunden C 60.8 %, H 7.2 % N 3.7 %, S 18.1 %; **HR-EI:** berechnet (C₁₂H₁₀PS₂): 248.9957, gefunden: 248.9962.

6.4.4 Bis(diphenylphosphinothioyl)disulfid

Die Darstellung von Bis(diphenylphosphinothioyl)disulfid (**10**, Schema 39) gelang durch Oxidation von Verbindung **9** mit I₂ in Ethanol (Route A) und durch Oxidation von Verbindung **8** durch H₂O₂ in MTBE (Route B).



Schema 39: Darstellungen von **10**.

Durchführung

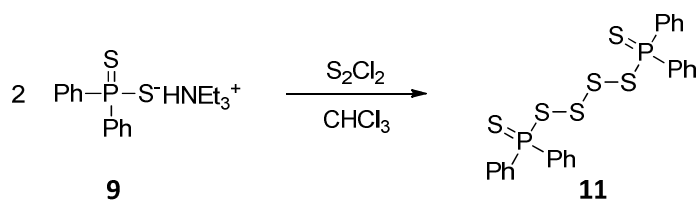
Route A: Zu einer Lösung aus Verbindung **8** (5.01 g, 20.0 mmol) in Ethanol (30 ml) wurden nacheinander Triethylamin (2.08 g, 20.5 mmol) und Kaliumiodid (1.66 g, 10.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 50 °C gerührt. Dann wurde bei dieser Temperatur Iod (2.54 g, 10 mmol) portionsweise zugegeben, wobei sich ein Niederschlag bildete. Es wurde weitere 1.5 h gerührt, dann auf RT abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Ethanol und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurde Verbindung **10** (4.48 g, 8.9 mmol, 90 %) in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Route B: Verbindung **9** (10.00 g, 28.4 mmol) wurde in Wasser (50 ml) bei 50 °C suspendiert. Es wurden Isopropanol (5 ml), MTBE (50 ml) und Salzsäure (2,8 g, 28.4 mmol, 37 %-ig) zugegeben. Dabei entstand ein Zweiphasensystem, wobei sich Verbindung **9** löste und als Verbindung **8** in die organische Phase überging. Die Heizung wurde entfernt und noch 30 min bei RT gerührt, dann wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase verworfen und die organische Phase mit einem Eisbad auf 2 °C gekühlt. Zu letzterer wurde anschließend innerhalb von 15 min H₂O₂ (0.48 g, 14.2 mmol, 30 %-ig in Wasser) getropft. Dabei entstand ein weißer Niederschlag. Die entstandene Suspension wurde noch 1 h bei 2 °C gerührt, dann wurde filtriert und der Rückstand mit kaltem MTBE gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurde Verbindung **10** (6.35, 12.7 mmol 90 %) in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Smp. 145 °C; ³¹P-NMR: δ (CDCl₃) = 69.5 ppm; ¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 7.32-7.48 (m, 12H), 7.76-7.85 (dd, *J* = 14.3 Hz, *J* = 7.0 Hz, 8H) ppm; ¹³C-NMR: δ (CDCl₃) = 128.4 (d, *J*_{PC} = 13.8 Hz, 4C), 131.9 (d, *J*_{PC} = 11.6 Hz, 4C), 132.2 (d, *J*_{PC} = 3.1 Hz, 2C), 132.8 (d, *J*_{PC} = 70.0 Hz, 2C) ppm; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 1583 (w), 1478 (m), 1435 (s), 1314 (w), 1097 (s), 997 (w), 745 (s), 723 (s), 688 (m), 650 (s), 513 (vs) cm⁻¹; **HR-EI:** berechnet (C₂₄H₂₀P₂S₄) m/z = 497.9923, gefunden m/z = 497.9968.

6.4.5 Bis(diphenylphosphinothioyl)tetrasulfid

Die Darstellung von Bis(diphenylphosphinothioyl)tetrasulfid (**11**) gelang durch Umsetzung von Verbindung **9** mit Dischwefeldichlorid (Schema 40).



Schema 40: Darstellung von **11**.

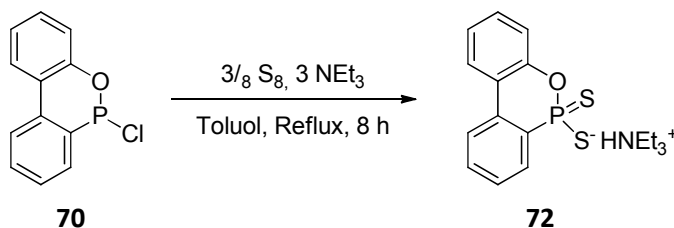
Durchführung

Verbindung **9** (14.06 g, 40.0 mmol) wurde in wasserfreiem Chloroform (50 ml) gelöst und mit einem Kühlbad (Eis/Kochsalz) auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung von Dischwefeldichlorid (2.70 g, 20.0 mmol) in wasserfreiem Chloroform (50 ml) innerhalb 1 h zugetropft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung noch 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Chloroform im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und drei Mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dann in Diethylether suspendiert und es wurde 15 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde erneut filtriert und der Ether im Vakuum entfernt. Als Rückstand wurde Verbindung **11** (6.78 g, 12.05 mmol, 60 %) in Form eines weißen Pulvers erhalten. Spektroskopisch wurde eine geringe Menge eines nicht identifizierten Nebenprodukts (ca. 3 %, $^{31}\text{P-NMR}$, $\delta = 70.91\text{ ppm}$) detektiert, welches sich nicht entfernen ließ.

Smp. $132\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^{31}\text{P-NMR}$: δ (CDCl_3) = 71.4 ppm; $^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.44-7.58 (m, 12H), 7.82-7.90 (dd, $J = 13.5\text{ Hz}$, $J = 7.7\text{ Hz}$, 8H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: δ (CDCl_3) = 128.5 (d, $J_{\text{PC}} = 13.7\text{ Hz}$, 4C), 130.9 (d, $J_{\text{PC}} = 11.9\text{ Hz}$, 4C), 131.9 (d, $J_{\text{PC}} = 3.3\text{ Hz}$, 2C), 135.4 (d, $J_{\text{PC}} = 85.8\text{ Hz}$, 2C) ppm; **IR**: $\tilde{\nu} = 3047$ (w), 1477 (w), 1435 (s), 1307 (w), 1096 (s), 997 (w), 720 (s), 689 (s), 651 (s), 521 (s) cm^{-1} ; **HR-EI**: berechnet ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_6$) $m/z = 561.9365$, gefunden $m/z = 561.9249$.

6.4.6 Triethylammonium-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine-6-thiolat-6-sulfid

Die Darstellung von Triethylammonium-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxaphosphinine-6-thiolat-6-sulfid (**72**) gelang durch Umsetzung von **70** mit Schwefel und Triethylamin (Schema 41), analog der Synthese von **9** (Route C, Kapitel 6.4.3).



Schema 41: Darstellung von **72**.

Durchführung

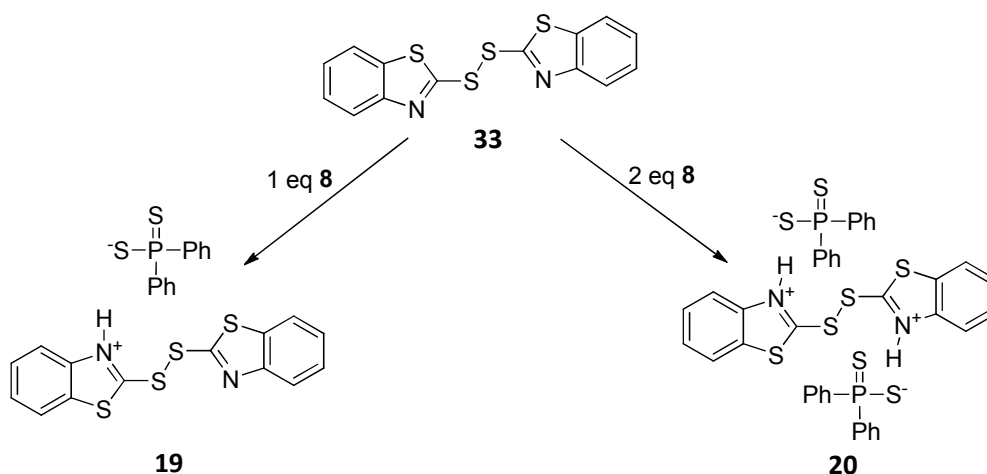
Zu einer Lösung aus Verbindung **70** (65.73 g, 280.2 mmol) in wasserfreiem Toluol (300 ml) wurden nacheinander je drei Äquivalente Schwefel (26.95 g, 840.5 mmol) und

Triethylamin (85.05 g, 840.5 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 120 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt und unter Rückfluss 8 h gerührt. Dabei entstand zunächst eine gelbe Lösung, welche sich im Verlauf der Reaktion zu einer dunkelbraunen Suspension wandelte. Anschließend wurde das Ölbad entfernt und die Reaktion mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nach Zerstoßen der entstandenen Feststoffbrocken wurde die Mischung filtriert, der Rückstand mit kaltem Wasser und kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Verbindung **72** (89.37 g, 244.5 mmol 87 %) wurde als schwach braunes, Pulver erhalten.

Smp. 128-130 °C; **³¹P-NMR:** δ (CDCl₃) = 99.2 ppm; **¹H-NMR:** δ (CDCl₃) = 1.36 (t, J = 7.3 Hz, 9H), 3.22 (m, 6H), 7.11-7.19 (m, 2H), 7.27-7.32 (m, 1H), 7.38-7.47 (m, 2H), 7.72-7.77 (m, 1H), 7.83-7.86 (m, 1H), 8.07 (dd, J = 15.5 Hz, J = 7.0 Hz, 1H), 9.69 (s, 1H) ppm; **¹³C-NMR:** δ (CDCl₃) = 8.5 (s, 3C), 46.0 (s, 3C), 120.7 (d, J_{PC} = 5.3 Hz, 1C), 123.2 (s, 1C), 123.4 (s, 1C), 124.6 (d, J_{PC} = 12.8 Hz, 1C), 124.9 (d, J_{PC} = 1.4 Hz, 1C), 127.9 (d, J_{PC} = 14.6 Hz, 1C), 128.3 (d, J_{PC} = 13.8 Hz, 1C), 129.3 (s, 1C), 130.1 (d, J_{PC} = 2.7 Hz, 1C), 132.1 (d, J_{PC} = 5.5 Hz, 1C), 138.7 (d, J_{PC} = 103.4 Hz, 1C), 150.9 (d, J_{PC} = 10.3 Hz, 1C) ppm, **HR-EI:** berechnet (C₁₂H₉OS₂P) m/z = 263.9832, gefunden m/z = 263.9836.

6.4.7 2-(Benzo[*d*]thiazol-2-yl-di-sulfanyl)benzo[*d*]thiazol-3-ium-diphenylphosphinodithioat und 2,2'-Disulfandiylbis(benzo[*d*]thiazol-3-ium)-bis-(diphenylphosphinodithioat)

Die Darstellung der beiden Salze 2-(Benzo[*d*]thiazol-2-yl-di-sulfanyl)benzo[*d*]thiazol-3-ium-diphenylphosphinodithioat (**19**) und 2,2'-Disulfandiylbis(benzo[*d*]thiazol-3-ium)-bis(diphenylphosphinodithioat) (**20**) gelang durch Säure-Base-Reaktion von Verbindung **33** mit Verbindung **8** (Schema 42), im Verhältnis 1:1 (**19**) bzw. 2:1 (**20**).



Schema 42: Darstellungen der Verbindungen **19** und **20**.

Durchführung

Darstellung von 19: Verbindung **33** (4.65 g, 14.0 mmol) wurde in wasserfreiem Toluol (100 ml) vorgelegt und die entstandene Suspension auf 80 °C geheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung aus Verbindung **8** (3.50 g, 14.0 mmol) in wasserfreiem Toluol (30 ml) innerhalb von 15 min zugetropft. Dabei bildete sich eine klare, gelb-braune Lösung. Diese wurde nach Ausschalten der Heizung noch 2 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelb-braune Rückstand wurde mit Diethylether aufgeschlämmt, dann wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurde ein beigefarbenes Pulver (3.62 g, 6.2 mmol, 44 %) erhalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden die Verbindungen **19** und **20** im Verhältnis 2:1 detektiert.

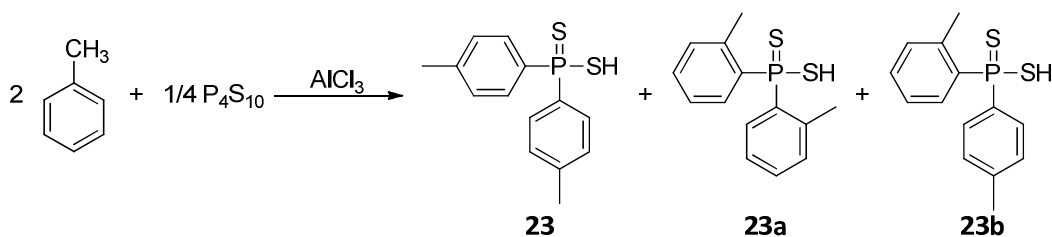
Smp. 102 °C; ^{31}P -NMR: δ (CDCl_3) = 70.0 (**19**), 70.8 (**20**) ppm; ^1H -NMR: δ (CDCl_3) = 7.43 (m, 10H), 7.68 (m, 1H), 7.80 (m, 3H), 7.95 (m, 4H) ppm; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3041 (w), 1468 (s), 1429 (s), 1312 (w), 1275 (w), 1238 (w), 1095 (m), 1006 (s), 757 (s), 724 (s), 687 (m), 650 (m), 503 (m) cm^{-1} ; **EA:** berechnet C 53.58 %, H 3.29 %, N 4.81 %, S 33.01 %; gefunden C 54.07 %, H 3.24 %, N 3.86 %, S 32.15 %.

Darstellung von 20: Die Darstellung von **20** erfolgte analog der Darstellung von **19** durch Umsetzung von zwei Äquivalenten **8** (4.52 g, 18.0 mmol) mit **33** (3.00 g, 9.0 mmol) in Toluol (50 ml). Verbindung **20** (7.13 g, 8.6 mmol, 95 %) wurde dabei als beigefarbener Feststoff erhalten.

Smp. 123 °C; ^{31}P -NMR: δ (CDCl_3) = 70.8 ppm; ^1H -NMR: δ (CDCl_3) = 7.35-7.45 (m, 18H), 7.77-7.86 (m, 10H), 11.87 (s, 2H) ppm; ^{13}C -NMR: δ (CDCl_3) = 112.2 (s, 2C), 121.2 (s, 2C), 124.6 (s, 2C), 127.1 (s, 2C), 128.4 (d, J_{PC} = 13.8 Hz, 8C), 129.8 (s, 2C), 131.9 (d, J_{PC} = 11.6 Hz, 8C), 132.2 (d, J_{PC} = 3.1 Hz, 4C), 133.3 (s, 2C), 140.1 (s, 4C), 190.6 (s, 2C) ppm; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3044 (m), 2892 (w), 2839 (w), 1582 (w), 1497 (m), 1427 (s), 1320 (m), 1283 (w), 1245 (w), 1095 (s), 1034 (s), 751 (s), 722 (s), 686 (s), 650 (s), 503 (s) cm^{-1} ; **EA:** berechnet C 54.78 %, H 3.63 %, N 3.36 %, S 30.79 %; gefunden C 54.88 %, H 3.68 %, N 3.31 %, S 31.04 %.

6.4.8 Di-*p*-tolylidithiophosphinsäure

Die Synthese von Di-*p*-tolylidithiophosphinsäure (**23**) gelang, analog der Synthese von *Higgins et al.*, durch Umsetzung von Toluol mit P_4S_{10} in Gegenwart von AlCl_3 (Schema 43).¹²⁶ Wie erwartet entstanden dabei auch geringe Mengen der ortho-substituierten Verbindung **23a** sowie der gemischt ortho- und para-substituierten Verbindung **23b**.



Schema 43: Darstellung von **23**. Die Verbindungen **23a** und **23b** entstanden als Nebenprodukte.

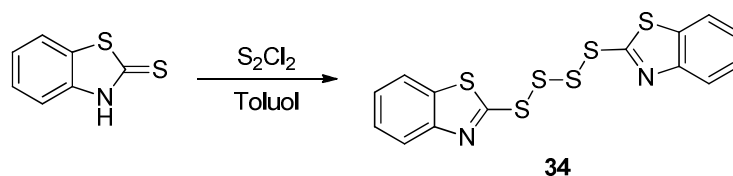
Durchführung

Die Durchführung erfolgte völlig analog der Synthese von Verbindung **8** (Kapitel 6.4.2, Route A), mit dem Unterschied, dass Toluol als Reagenz und Lösungsmittel eingesetzt wurde, anstelle von Benzol. Es wurden wasserfreies Toluol (200 ml), P_4S_{10} (44.46 g, 0.1 mol) und $AlCl_3$ (26.38 g, 0.2 mol) eingesetzt. Verbindung **23** (46.71 g, 1.68 mol, 42 %) wurde in Form eines weißen Pulvers erhalten. Spektroskopisch (^{31}P -NMR) wurde der Anteil der Verbindungen **23a** und **23b** zu ca. 17 % bestimmt.

Smp. 73 °C; ^{31}P -NMR: δ ($CDCl_3$) = 57.05 (**23**), 57.36 (**23a** oder **23b**) ppm; 1H -NMR: δ ($CDCl_3$) = 2.40 (s, 6H) 2.58 (s, 1H), 7.25-7.30 (m, 4H), 7.84 (dd, $J = 14.7$ Hz, $J = 8.2$ Hz, 4H) ppm; ^{13}C -NMR: δ ($CDCl_3$) = 21.42 (s, 2C), 129.2 (d, $J_{PC} = 14.2$ Hz, 4C), 130.9 (d, $J_{PC} = 12.3$ Hz, 4C), 132.4 (d, $J_{PC} = 88.3$ Hz, 2C), 142.5 (d, $J_{PC} = 3.3$ Hz, 2C) ppm; **IR**: $\tilde{\nu} = 2915$ (vw), 2384 (b), 2304 (b), 1596 (m), 1493 (m), 1396 (m), 1307 (m), 1185 (w), 1096 (s), 802 (m), 686 (s), 607 (m), 524 (s) cm^{-1} ; **HR-EI**: berechnet ($C_{14}H_{15}PS_2$) $m/z = 278.0353$, gefunden $m/z = 278.0352$; **EA**: berechnet C 60.40 %, H 5.43 %, S 23.04 %, gefunden C 59.83 %, H 5.13 %, S 22.60 %.

6.4.9 Bis(benzothiazolyl)tetrasulfid

Die Darstellung von Bis(benzothiazolyl)tetrasulfid (**34**) gelang durch Umsetzung von 2-Mercaptobenzothiazol mit Dischwefeldichlorid (Schema 44).



Schema 44: Darstellung von **34**.

Durchführung

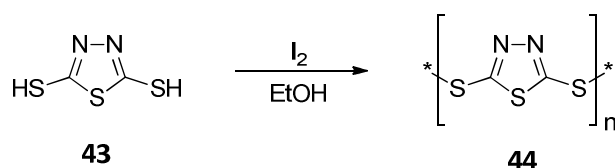
2-Mercaptobenzothiazol (8.36 g, 50.0 mmol) wurde bei RT in wasserfreiem Toluol (200 ml) vorgelegt. Dabei entstand eine orangefarbene Suspension, zu welcher eine Lösung

aus Dischwefeldichlorid (3.38 g, 25.0 mmol) in 50 ml wasserfreiem Toluol getropft wurde. Die Suspension färbte sich daraufhin intensiv gelb. Es wurde noch 3 h bei RT gerührt, dann wurde filtriert, der Rückstand mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurde Verbindung **34** (9.22 g, 23.3 mmol, 93 %) in Form eines gelben Pulvers erhalten.

Smp. 94 °C; **¹H-NMR:** δ (CDCl₃) = 7.36 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 8.1 Hz, 1H) ppm; **¹³C-NMR:** δ (CDCl₃) = 121.19 (s, 1C), 121.49-121.75 (m, 3C), 125.18 (s, 1C), 126.55 (s, 1C), 135.56 (s, 1C) ppm; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 1559 (w), 1468 (s), 1426 (s), 1312 (w), 1237 (w), 1080 (w), 1004 (m), 765 (m), 754 (s), 724 (s), 508 (vw) cm⁻¹; **EA:** berechnet C 42.40 %, H 2.03 %, N 7.06 %, S 48.51 %; gefunden C 41.86 %, H 2.16 %, N 6.87 %, S 49.98 %.

6.4.10 Poly-(1,3,4-thiadiazol-2,5-dithiol)

Die Darstellung von Poly-(1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol) (**44**) gelang durch Oxidation von **43** mit I₂ (Schema 45).



Schema 45: Darstellung von **44**.

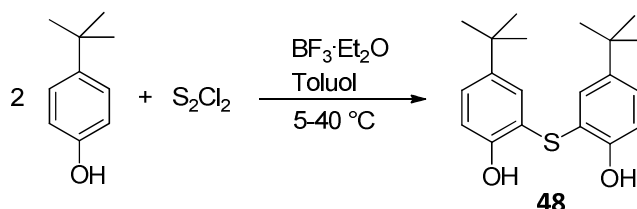
Durchführung

Verbindung **43** (20,00 g, 133.0 mmol) wurde in absolutem Ethanol (150 ml) bei RT vorgelegt. Zu der gelben, etwas trüben Lösung wurde Triethylamin (15.18 g, 150.0 mmol) innerhalb von 5 min zugegeben, woraufhin eine klare, orangefarbene Lösung entstand. Es wurde noch 30 min gerührt, dann I₂ (33.76 g, 133.0 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt, wobei die Zielverbindung ausfiel. Anschließend wurde filtriert, der Rückstand mit heißem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurde Verbindung **44** (8.21 g, 41 %) in Form eines gelben Pulvers gewonnen. Das Produkt erwies sich als unlöslich in allen üblichen deuterierten Lösungsmitteln, es konnte daher kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Smp. 145 °C; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 16272 (vw), 1379 (s), 1058 (m), 1046 (s), 747 (w), 717 (w), 652 (w), 523 (w) cm⁻¹; **EA:** berechnet (C₂N₂S₃) C 16.21 %, N 18.90 %, S 64.90 %; gefunden C 16.54 %, N 18.85 %, S 64.92 %.

6.4.11 2,2'-Thiobis-(4-(*t*-butyl)phenol)

Die Darstellung von 2,2'-Thiobis-(4-(*t*-butyl)phenol) (**48**) gelang durch Umsetzung von *t*-Butylphenol mit Dischwefeldichlorid, analog einer literaturbekannten Synthese.¹⁵⁶ Durch Zugabe katalytischer Mengen Bortrifluorid-Diethyletherat wurde zudem die Ausbeute der Zielverbindung gesteigert.¹⁴⁸



Schema 46: Darstellung von **48**.

Durchführung

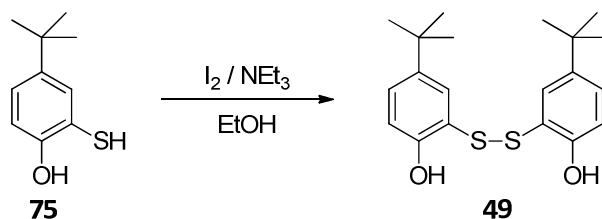
Zu einer Lösung aus *t*-Butylphenol (22.50 g, 150.0 mmol) in wasserfreiem Toluol (100 ml) wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.43 g, 3.1 mmol) zugegeben und die Mischung mit einem Eisbad auf 5 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde innerhalb 1 h Dischwefeldichlorid (9.80 g, 72.6 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 20 h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf RT erhöht wurde. Anschließend wurde weitere 3 h bei 40 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Als Rückstand wurde ein gelber Feststoff erhalten, welcher zu ca. 75 % aus der Zielverbindung bestand (¹H-NMR), als Nebenprodukte sind vorwiegend Dimere mit längeren Schwefelbrücken entstanden. Durch Zweifache Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde die reine Verbindung **48** (12.48 g, 37.8 mmol, 52 %) in Form eines blass gelben Feststoffs erhalten.

Smp. 101 °C; **¹H-NMR:** δ (CDCl_3) = 1.12 (s, 18H), 6.82 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.11 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H), 9.54 (s, 2H) ppm; **HR-EI:** berechnet $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}]^+$ $m/z = 330.1654$, gefunden $m/z = 330.1651$.

¹⁵⁶ L.I. Brezhneva, T.N. Vasilevskaya, V.N. Andrievskii, I.E. Maksimov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1981**, 17, 1930-1934.

6.4.12 2,2'-Di-(4-(t-butyl)phenol)disulfid

Die Darstellung von 2,2'-Di-(4-(t-butyl)phenol)disulfide (**49**) gelang durch Oxidation von **75** (Kapitel 6.4.14) mit I_2 (Schema 47).



Schema 47: Darstellung von **49**.

Durchführung

Zu einer Lösung aus Verbindung **75** (68.95 g, 378.6 mmol) in Ethanol (300 ml) wurde bei RT Triethylamin (38.31 g, 378.6 mmol) gegeben. Anschließend wurde portionsweise I_2 (48.05 g, 189.3 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde Wasser (500 ml) zugegeben, wobei die Zielverbindung tropfenförmig als hochviskose Flüssigkeit an der Oberfläche ausgeschieden wurde. Diese konnte durch Filtration gewonnen werden. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen, mit $NaSO_4$ getrocknet und anschließend die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt (64.51 g), welches laut 1H -NMR-Spektroskopie ca. 95 % der Verbindung **49** enthält, wurde anschließend bei ca. 175 °C und $1.3 \cdot 10^{-2}$ mbar destilliert. Durch Umkristallisation des Destillats aus Pentan und anschließendes Kühlen auf -20 °C wurden gelbe Kristalle der Verbindung **49** (37.06 g, 102.2 mmol, 54 %) erhalten.

Sdp. 175 °C ($1.3 \cdot 10^{-2}$ bar); 1H -NMR: δ ($CDCl_3$) = 1.14 (s, 18H), 6.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.09 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 9.92 (s, 2H) ppm; ^{13}C -NMR: δ ($DMSO-d_6$) = 31.5 (s, 6C), 34.2 (s, 2C), 115.2 (s, 2C), 121.1 (s, 2C), 125.4 (s, 2C), 125.5 (s, 2C), 142.2 (s, 2C), 153.0 (s, 2C); **IR:** $\tilde{\nu} = 3446$ (b), 2960 (m), 1598 (m), 1483 (s), 1403 (m), 1362 (m), 1327 (m), 1266 (s), 1186 (s), 884 (m), 826 (vs), 723 (m), 524 (m) cm^{-1} ; **HR-EI:** berechnet $[C_{20}H_{26}O_2S_2]^+$ $m/z = 362.1374$, gefunden $m/z = 362.1440$, **X-RAY** (Abbildung 77, Tabelle 33)

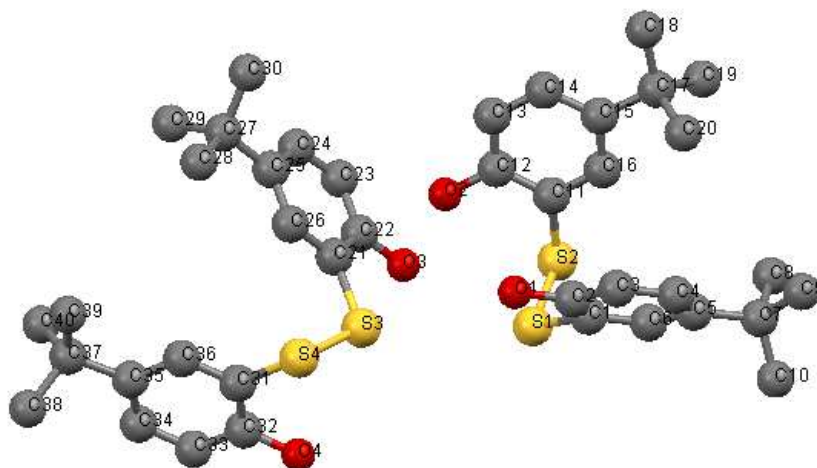


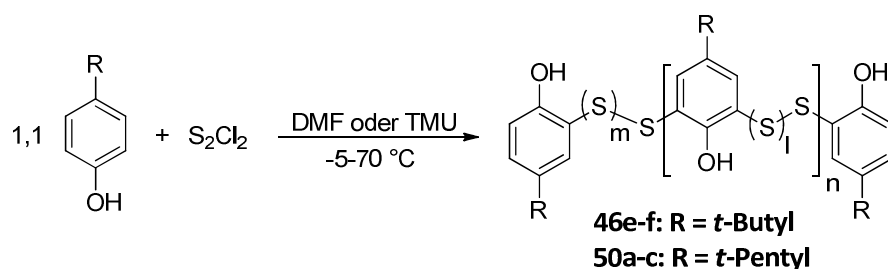
Abbildung 77: Kristallstruktur von Verbindung 49. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,2'-Di-(4-(t-butyl)phenol)disulfide.

Summenformel	C ₄₀ H ₅₂ O ₄ S ₄ (Zwei Moleküle in Elementarzelle)		
Formelmasse	725,06		
Temperatur	173 K		
Kristallgröße	0.33 x 0.30 x 0.12 mm		
Kristallsystem	0.71073 A		
Raumgruppe	P-1 (no. 2)		
Gitterkonstanten	a = 9.3675(13) Å	b = 13.1907(18) Å	c = 17.778(2) Å
	α = 97.7°	β = 104.6°	γ = 110.313°
Volumen	1933.3(5) Å ³		
Z	2		
Dichte (berechnet)	1.246 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	0.285 mm ⁻¹		
F(000)	776		
Θ Range	1.22° - 28.47°		
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12	-17 ≤ k ≤ 17	-23 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	35012		
Unabhängige Reflexe	8873 [R(int) = 0.0610]		
Beobachtete Reflexe	6144		
Parameter	499		
Goof on F2	1.034		
Restelektronendichte	-0.630 x 10 ⁻³ e/Å		
Indizes R (I>2s)	R1 = 0.0636	wR2 = 0.1616	

6.4.13 Poly-(4-(*t*-alkyl)-2,6-dimercaptophenole)

Die Produkte **46e-f** und **50a-c** stellen keine definierten Verbindungen dar, sondern jeweils Produktgemische, welche aber gegenüber den kommerziellen Verbindungen **46** und **50** verbesserte Eigenschaften aufweisen. Die Beschreibungen und Analysen dieser Verbindungen können Kapitel 4.3.2 entnommen werden. An dieser Stelle werden allgemeine Arbeitsvorschriften aufgeführt. Da keine molaren Massen bestimmt werden konnten wurden die Ausbeuten in Relation zu den Massen (m) der eingesetzten Edukte – abzüglich zweier Äquivalente HCl – berechnet.



Schema 48: Darstellung der Verbindungen **46e-f** und **50a-c**.

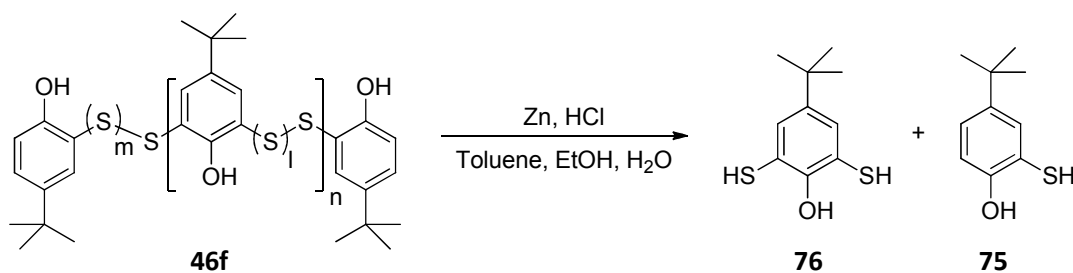
Darstellung von 46e und 50a: Das *t*-Alkylphenol (0.5 mol) wurde bei RT in DMF oder TMU (250 ml) vorgelegt und die entstandene Lösung dann mit einem Kühlbad (Eis/Kochsalz) auf -5 °C gebracht. Bei dieser Temperatur wurde Dischwefeldichlorid (60.77 g, 0.45 mol) sehr langsam innerhalb von 3 h zugetropft. Es fand eine stark exotherme Reaktion statt, dabei wurde die Temperatur immer unter 2 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung sehr langsam aufgetaut und erst 20 h bei RT gerührt, dann noch 5 h bei 70 °C. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile (HCl und Lösungsmittel) im Vakuum entfernt, wobei die Temperatur nach und nach bis auf 180 °C erhöht wurde. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **46e** (98.81 g, 97 %) und **50a** (106.69 g, 98 %) in Form gelber Pulver erhalten. Beide Verbindungen wiesen einen starken Eigengeruch auf (vgl. Kapitel 4.3.2).

Darstellung von 46f und 50b: Die Reaktionsführung wurde analog zur Darstellung von **46e** und **50a** gewählt. Nach beendeter Reaktion wurde Wasser (50 ml) zur Reaktionsmischung gegeben, wodurch die Zielverbindung als viskose gelbe Flüssigkeit ausgeschieden wurde. Durch Dekantieren wurde das Wasser/Lösungsmittel/Hydrochlorid-Gemisch abgetrennt und der Rückstand noch zwei Mal mit Wasser (50 ml) bei 100 °C gewaschen. Es wurde noch ein drittes Mal bei RT mit Wasser (50 ml) gewaschen, unter Zugabe geringer Mengen H₂O₂ (ca. 5 ml, 30 % in Wasser). Anschließend wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet, wobei die Temperatur nach und nach bis auf 180 °C erhöht wurde. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **46e** (84.46 g, 83 %) und **50a** (86.89 g, 80 %) in Form gelber Pulver erhalten. Beide Verbindungen wiesen keinen Eigengeruch auf (vgl. Kapitel 4.3.2).

Darstellung von 50c: Das *t*-Pentylphenol (164.25 g, 1.0 mol) wurde bei RT in wasserfreiem Toluol (400 ml) und DMF (146.20 g, 2.0 mol) vorgelegt und die entstandene Lösung dann mit einem Kühlbad (Eis/Kochsalz) auf -5 °C gebracht. Bei dieser Temperatur wurde Dischwefeldichlorid (124.21 g, 0.92 mol) sehr langsam innerhalb von 3 h zugetropft. Es fand eine stark exotherme Reaktion statt, dabei wurde die Temperatur immer unter 2 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung sehr langsam aufgetaut und erst 20 h bei RT gerührt, dann noch 5 h bei 70 °C. Anschließend wurde wieder auf RT abgekühlt, wobei sich das entstandene DMF-Hydrochlorid zusammen mit überschüssigem DMF und wenig Toluol als flüssige Phase aus der Toluol/Produkt-Lösung abschied. Die Phasen wurden getrennt und die Toluol-Lösung wässrig aufgearbeitet. Dabei wurde jeweils einmal mit Wasser (50 ml), Wasser (50 ml) und H₂O₂ (5 ml, 30 % in Wasser) und wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, wobei die Temperatur nach und nach bis auf 180 °C erhöht wurde. Zur Beseitigung letzter Spuren von Verunreinigungen wurde der Rückstand noch 1 h bei 10^{-2} mbar und 220 °C gerührt. Nach dem erneuten Abkühlen auf RT erstarrte die Produktschmelze und wurde mit einem Mörser zu einem gelben Pulver zerkleinert. Auf diese Weise wurde die Verbindung **50c** (185.78 g, 84 %). Die Verbindung wies keinerlei Eigengeruch auf (vgl. Kapitel 4.3.2).

6.4.14 4-(*t*-Butyl)-2-mercaptophenol und 4-(*t*-Butyl)-2,6-dimercaptophenol

Die Synthese von 4-(*t*-Butyl)-2-mercaptophenol (**75**) und 4-(*t*-Butyl)-2,6-dimercaptophenol (**76**) erfolgte ausgehend von Poly-(4-(*t*-butyl)-2,6-dithiolyphenol) (**46f**) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure. Im Edukt lagen dabei – bedingt durch den Herstellungsprozess – unterschiedlich lange Schwefelbrücken vor, wie in Schema 49 angedeutet. Monoschwefelverbrückte Bestandteile des Edukts sind inert gegenüber dem Reduktionsmittel und blieben somit bei der Reduktion erhalten. Die Menge dieser Bestandteile im Edukt wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zu 10 % bestimmt. Die Reinigung und Trennung der Produkte erfolgte durch fraktionierende Destillation.



Schema 49: Synthese von **75** und **76** durch Reduktion von **46f** mit Zn/HCl; *m, l* = 0-5, *n* = 0-20.

Durchführung

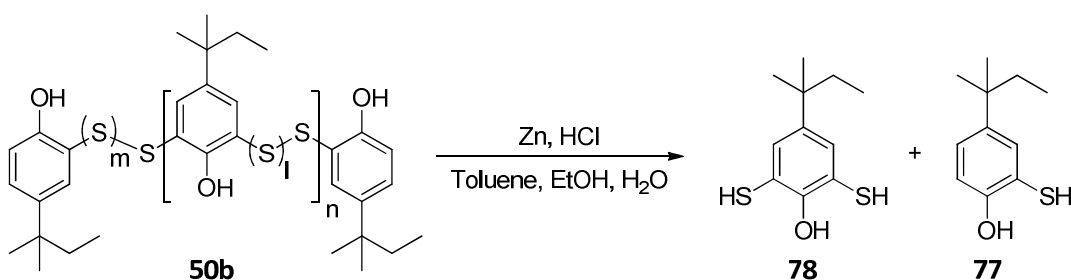
In einem 2L-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Thermometer wurde Verbindung **46f** (50 g) in einer Mischung aus Toluol (150 ml) und Ethanol (150 ml) bei Raumtemperatur gelöst. Es entstand eine klare, gelbe Lösung. Zu dieser wurde unter starkem Rühren halbkonzentrierte Salzsäure (600 ml) gegeben, wobei ein Teil des Edukts als viskose Flüssigkeit ausfiel und sich eine trübe, gelbe Emulsion bildete. Der Reaktionsmischung wurde innerhalb von 20 h Zinkpulver (50 g, 0,765 mol) portionsweise unter starkem Rühren und starker Gasentwicklung zugesetzt. Dabei erhöhte sich die Temperatur auf 50 °C. Vor Zugabe der nächsten Portion Zinkpulver wurde jeweils gewartet, bis die Gasentwicklung abgeklungen war. Das Ende der Reaktion wurde an der vollständigen Entfärbung der Reaktionsmischung erkannt. Daraufhin wurde der Rührer gestoppt und gewartet, bis sich die Phasen getrennt hatten. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit jeweils 50 ml Toluol extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Extrakte über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wobei als Rohprodukt eine schwach gelbe, sehr viskose Flüssigkeit (48,2 g, 96 %) erhalten wurde. Daraus wurden die gewünschten Produkte als klare, farblose Flüssigkeiten durch fraktionierende Destillation im Vakuum über eine *Vigreux*-Kolonne gewonnen:

1. Fraktion: 4-(*t*-Butyl)-2-mercaptophenol, Ausbeute 6,3 g. **Sdp.** 61 °C, $2 \cdot 10^{-3}$ mbar; **¹H-NMR:** δ (CDCl₃) = 1.36 (s, 9H), 3.16 (s, 1H), 6.36 (s, 1H), 6.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.29 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 1,8$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H) ppm; **¹³C-NMR:** δ (CDCl₃) = 31.36 (s, 3C), 34.02 (s, 1C), 111.33 (s, 1C), 114.55 (s, 1C), 127.30 (s, 1C), 131.95 (s, 1C), 143.79 (s, 1C), 153.51 (s, 1C) ppm; **IR:** $\tilde{\nu} = 3444$ (s), 2961 (vs), 2525 (w), 1581 (w), 1491 (vs), 1400 (m), 1364 (m), 1267 (s), 1188 (s), 879 (m), 820 (s) cm⁻¹; **HR-EI:** berechnet [C₁₀H₁₄OS]⁺ $m/z = 182.0765$, gefunden $m/z = 182.0760$; **EA:** berechnet C 65.89 %, H 7.74 %, S 17.59 %, gefunden C 66,0 %, H 8,10 %, S 17.80 %.

2. Fraktion: 4-(*t*-Butyl)-2,6-dimercaptophenol, Ausbeute 25,7 g. **Sdp.** 83 °C, $2 \cdot 10^{-3}$ mbar; **¹H-NMR:** δ (CDCl₃) = 1.27 (s, 9H), 3.41 (s, 2H), 6.54 (s, 1H), 7.27 (s, 2H) ppm; **¹³C-NMR:** δ (CDCl₃) = 31.22 (s, 3C), 34.07 (s, 1C), 114.02 (s, 2C), 129.18 (s, 2C), 143.79 (s, 1C), 153.51 (s, 1C) ppm; **IR:** $\tilde{\nu} = 3433$ (s), 2962 (vs), 2523 (w), 1570 (w), 1460 (vs), 1395 (m), 1363 (m), 1327 (m), 1241 (s), 1172 (s), 868 (m) cm⁻¹; **HR-EI:** berechnet [C₁₀H₁₄OS₂]⁺ $m/z = 214.0486$, gefunden $m/z = 214.0517$; **EA:** berechnet C 56.03 %, H 6.58 %, S 29.92 %, gefunden C 56.40 %, H 7.14 %, S 29.70 %.

6.4.15 2-Mercapto-4-(*t*-pentyl)phenol und 2,6-Dimercapto-4-(*t*-pentyl)phenol

Die Synthese von 2-Mercapto-4-(*t*-pentyl)phenol (**77**) und 2,6-Dimercapto-4-(*t*-pentyl)phenol (**78**) (Schema 50) wurde auf dieselbe Art und Weise durchgeführt wie in Kapitel 6.4.14 für die Verbindungen **75** und **76** beschrieben. Als Edukt wurde Poly-(2,6-dithioyl-4-(*t*-pentyl)phenol) (**50b**) mit einem Anteil an Monoschwefelbrücken von 10 % (durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt) eingesetzt.



Schema 50: Synthese von **77** und **78** durch Reduktion von **50b** mit Zn/HCl; $m, l = 0-5$, $n = 0-20$.

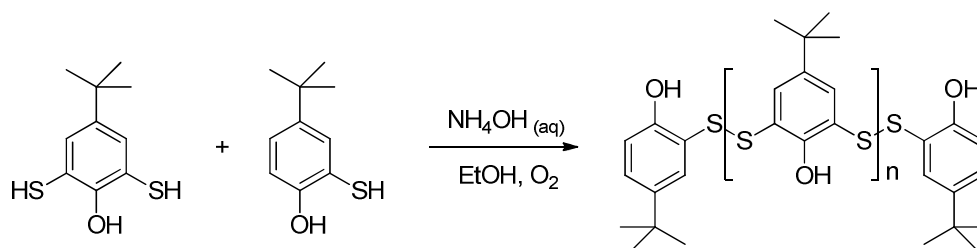
Aus dem Rohprodukt (48,9 g, 97,8 %) wurden die gewünschten Produkte durch zweifache fraktionierende Destillation im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne gewonnen. Trotz des zweiten Destillationsschritts blieben jeweils Spuren von Verunreinigungen enthalten.

1. Fraktion: 4-(*t*-Butyl)-2-mercaptophenol, Ausbeute 5,8 g. **Sdp.** 72 °C, $2 \cdot 10^{-3}$ mbar; $^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 0.69 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H), 1.25 (s, 6H), 1.61 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H), 3.02 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 6.91 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7.20 (dd, $J = 8,5$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: δ (CDCl_3) = 9.01 (s, 1C), 28.42 (s, 2C), 36.72 (s, 1C), 37.22 (s, 1C), 110.95 (s, 1C), 114.41 (s, 1C), 128.07 (s, 1C), 132.82 (s, 1C), 142.04 (s, 1C), 153.59 (s, 1C) ppm; **IR**: $\tilde{\nu} = 3445$ (s), 2963 (vs), 2525 (w), 1599 (w), 1490 (vs), 1401 (m), 1281 (m), 1190 (s), 880 (w), 826 (m) cm^{-1} ; **MS** (ESI^+): $m/z = 408$ [$2\text{M} + \text{H}_2\text{O}$] $^+$; **EA**: berechnet C 67.30 %, H 8.22 %, S 16.33 %, gefunden C 67.0 %, H 8.62 %, S 16.10 %.

2. Fraktion: 4-(*t*-Butyl)-2,6-dimercaptophenol, Ausbeute 21,3 g. **Sdp.** 101 °C, $2 \cdot 10^{-1}$ mbar; $^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 0.68 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H), 1.22 (s, 6H), 1.58 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H), 3.41 (s, 2H), 6.54 (s, 1H), 7.21 (s, 2H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: δ (CDCl_3) = 9.03 (s, 1C), 28.34 (s, 2C), 36.62 (s, 1C), 37.31 (s, 1C), 113.99 (s, 2C), 129.81 (s, 2C), 142.15 (s, 1C), 150.19 (s, 1C) ppm; **IR**: $\tilde{\nu} = 3434$ (s), 2963 (vs), 2524 (w), 1570 (w), 1462 (s), 1395 (s), 1326 (s), 1243 (s), 1178 (s), 865 (m) cm^{-1} ; **HR-EI**: berechnet $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OS}_2]^+$ $m/z = 228.0643$, gefunden $m/z = 228.0664$.

6.4.16 Poly-(4-(*t*-butyl)-2,6-dithiophenol)

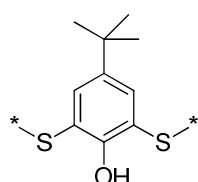
Durch Reoxidation der gereinigten *t*-Butylphenol-Mercaptane **75** und **76** mit Luftsauerstoff in Gegenwart wässriger Ammoniak-Lösung gelang die Darstellung von reinem Poly-(4-(*t*-butyl)-2,6-dithiophenol) (**65**) (Schema 51).



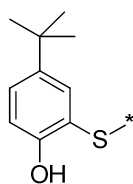
Schema 51: Synthese von **65** durch Oxidation von **75** und **76** mit Luftsauerstoff in Gegenwart von wässriger Ammoniak-Lösung.

Durchführung

In einem offenen 250 ml Kolben mit Magnetrührer wurden 4-(*t*-Butyl)-2-mercaptophenol (**75**) (2,18 g, 0,012 mol) und 4-(*t*-Butyl)-2,6-dimercaptophenol (**76**) (15,63 g, 0,073 mol) in Ethanol (70 ml) vorgelegt. Bereits nach wenigen Minuten trat eine gelbe Färbung der entstandenen Lösung auf. Zu der Reaktionsmischung wurde dann 25 %-ige wässrige Ammoniak-Lösung (15 g, 0,107 mol) gegeben und die Lösung anschließend vier Tage lang bei hoher Drehzahl an der Luft bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde filtriert und der Rückstand mit kaltem Ethanol (50 ml) und kaltem Wasser (50 ml) gewaschen und bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 9,5 g (53 %) Poly-(4-(*t*-butyl)-2,6-dithiophenol) in Form eines feinkörnigen gelben Feststoffs erhalten. Die mittlere Kettenlänge wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch Vergleich der Integrale der Signale der Randgruppen und der repetitiven Einheit zu $n = 18$ bestimmt.



¹H-NMR: δ (THF-*d*₈) = 1.13 (s, 9H), 7.40 (s, 2H), 8.65 (bs, 1H) ppm;
¹³C-NMR: δ (THF-*d*₈) = 28.80, 32.16, 120.62, 126.91, 141.24, 150.46 ppm;

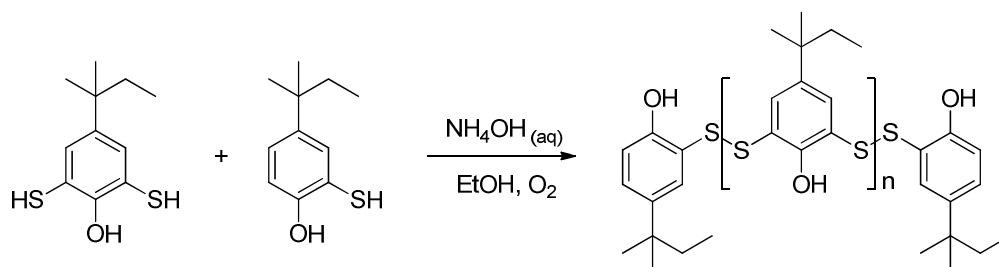


¹H-NMR: δ (THF-*d*₈) = 1,20 (s, 9H), 6.71 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 2,4$ Hz, 1H), 7,47 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H) ppm;

Smp. 81 °C; **T_d** (1%) = 276 °C; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3434 (b), 2960 (s), 1771 (w), 1560 (m), 1478 (vs), 1388 (m), 1362 (s), 1324 (s), 1237 (s), 1158 (s), 884 (m), 821 (s), 727 (s), 583 (m) cm^{-1} ; **EA:** berechnet für $\text{C}_{200}\text{H}_{242}\text{O}_{20}\text{S}_{38}$ (n = 18) C 57.41 %, H 5.83 %, S 29.12 %, gefunden C 57.38 %, H 5.50 %, S 28.41 %.

6.4.17 Poly-(2,6-dithioyl-4-(t-pentyl)phenol)

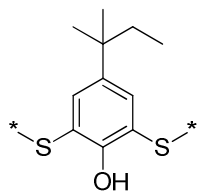
Die Synthese von Poly-(2,6-dithioyl-4-(t-pentyl)phenol) (**66**) erfolgte durch Oxidation der gereinigten *t*-Pentylphenol-Mercaptane **77** und **78** mit Luftsauerstoff in Gegenwart wässriger Ammoniak-Lösung (Schema 52) analog der Synthese von Poly-(4-(*t*-butyl)-2,6-dithioylphenol) (Kapitel 6.4.16).



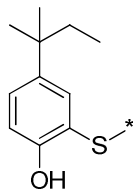
Schema 52: Synthese von **66** durch Oxidation von **77** und **78** mit Luftsauerstoff in Gegenwart von wässriger Ammoniak-Lösung.

Durchführung

In einem offenen 250 ml Kolben mit Magnetrührer wurden 2-Mercapto-4-(*t*-pentyl)phenol (**77**) (7,7 g, 0,039 mol) und 2,6-Dimercapto-4-(*t*-pentyl)phenol (**78**) (31,04 g, 0,136 mol) in Ethanol (150 ml) vorgelegt. Bereits nach wenigen Minuten trat eine gelbe Färbung der entstandenen Lösung auf. Zu der Reaktionsmischung wurde dann 25 %-ige wässrige Ammoniak-Lösung (30 g, 0,214 mol) gegeben und die Lösung anschließend vier Tage lang bei hoher Drehzahl an der Luft bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde filtriert und der Rückstand mit kaltem Ethanol (50 ml) und kaltem Wasser (50 ml) gewaschen und für bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 23,3 g (60 %) Poly-(2,6-dithioyl-4-(*t*-pentyl)phenol) in Form eines feinkörnigen gelben Feststoffs erhalten. Die mittlere Kettenlänge wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, durch Vergleich der Integrale der Signale der Randgruppen und der repetitiven Einheit (Verhältnis 1:11) zu $n = 22$ bestimmt.



¹H-NMR: δ (THF- d_8) = 0.56 (t, J = 7,0 Hz, 3H), 1,10 (s, 6H), 1.47 (q, J = 7,3 Hz, 2H), 7.35 (s, 2H), 8,66 (s, 1H) ppm; **¹³C-NMR:** δ (THF- d_8) = 6.62, 25.83, 34.55, 35.42, 120.71, 127.14, 139.71, 150.25 ppm;



¹H-NMR: δ (THF- d_8) = 0.61 (m, 3H), 1.17 (s, 6H), 6.71 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7.07 (dd, J = 8,1 Hz, J = 1,5 Hz, 1H), 7,46 (s, 1H) ppm;

Smp. 70 °C; **T_d** (1%) = 292 °C; **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3433 (b), 2962 (s), 1767 (w), 1561 (w), 1458 (vs), 1386 (m), 1323 (m), 1238 (s), 1156 (s), 871 (m), 778 (m), 583 (m) cm^{-1} ; **EA:** berechnet für $\text{C}_{264}\text{H}_{338}\text{O}_{24}\text{S}_{46}$ ($n = 22$) C 59.04 %, H 6.34 %, S 27.46 %, gefunden C 59.02 %, H 5.89 %, S 27.12 %.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ G. R. Strobl, *The Physics of Polymers Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Springer-Verlag: Berlin, Germany, **1996**, Section 3.2.
- ² Federation of reinforced plastics, *Market Review 2008/2009*, <http://www.eucia.org>.
- ³ R.J. Irish, *Engineering Thermoplastics: Properties and Application*, Marcel Dekker: NY, USA, **1985**, 19-27.
- ⁴ H.-G. Elias; *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen. Eine Einführung*; Huthig & Wepf Verlag: Heidelberg, Germany, **1996**.
- ⁵ PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2010*.
- ⁶ CMAI, *World Polystyrene/EPS Analysis 2010*.
- ⁷ J. Maul, B.G. Frushour, J.R. Kontoff, H. Eichenauer, *Industrial Polymers Handbook*, Wiley-VHC: Weinheim, Germany, **2001**, 2, 789-864.
- ⁸ *Plastics Additives*, <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/additives/default.aspx>, Online **2012**.
- ⁹ L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, Pergamon: Oxford, **1988**.
- ¹⁰ N. Krollmann, *Bauphysik 1995*, 17(1), 11-16.
- ¹¹ M. Weilbacher, *Das Wärmedämmvermögen von XPS. XPS-Information HSB-8920. Ludwigshafen 1989*.
- ¹² G. Hoefler, *Die Bautechnik 1981*, 58(2), 37-46.
- ¹³ BfR – Bundesamt für Risikoforschung, Id 050 V. Polystyrol, 2010.
- ¹⁴ American Chemistry Council, Inc., *Q & A on the Safety of Polystyrene Foodservice Products*, <http://plasticfoodservicefacts.com/main/Safety/Californias-Proposition-65/Q-A-on-the-Safety-of-Polystyrene-Foodservice-Products.GMEditor.html>, Online **2011**.
- ¹⁵ J.T. Cohen, G. Carlson, G. Charnley, D. Coggon, E. Delzell, J.D. Graham, H. Greim, D. Krewski, *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews 5 2002*, 1.
- ¹⁶ K.-H. Waßmer, *Kunststoffhandbuch 4 – Polystyrol*, Hanser Verlag: Wien, **1996**, 617.
- ¹⁷ L.R. Glicksman, M. Torpey, *J. Thermal Insulation 1989*, 12, 257.
- ¹⁸ J. Achziger, *Polystyrol-Hartschaum als Dämmstoff im Hochbau*. GHS-Mitt. 4, 1987.
- ¹⁹ J.S. Colton, N.P. Suh, *Polym. Eng. Sci. 1987*, 27, 485-503.
- ²⁰ Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN-Taschenbuch Bradschutzmaßnahmen*, Beuth: Berlin, Köln, **1991**, 6. Auflage.
- ²¹ F.J. Dietzen, D. Scherzer, B. Wolf, *Kunststoffhandbuch 4 – Polystyrol*, Hanser Verlag: Wien, **1996**, 567-568.
- ²² BASF AG, DE 3921147, **1989**.
- ²³ *Ullmanns Encyclopedie der technischen Chemie*, Wiley-VHC: Weinheim, **1979**, 4. Auflage, Bd. 17 u. 19.
- ²⁴ BASF SE, *Technisches Merkblatt Styropor 25819*, **1994**.

- ²⁵ H. Wenning, *Macromol. Chem.* **1956**, *20*, 196.
- ²⁶ H. Bieringer, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *123/124*, 307.
- ²⁷ R.B. Bishop, *Practical Polymerization for Polystyrene*, Cahners Books: Boston, **1971**.
- ²⁸ Hüls, DE 3317169, **1983**.
- ²⁹ Arco, EP 0289321, **1987**.
- ³⁰ R. Gächter, H. Müller, *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*, Hanser: München, **1989**, 3. Ausgabe.
- ³¹ Hoechst, US 4286069, **1980**.
- ³² O. Rietzschel, *Plaste Kautsch.* **1969**, *6*, 429.
- ³³ H. Schuch, *Kunststoffhandbuch 4 – Polystyrol*, Hanser Verlag: Wien, **1996**, 609-613.
- ³⁴ J. Burt, *J. Cell. Plast.* **1978**, 158-162 u. 341-345.
- ³⁵ C.D. Han, C.Y. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28*, 851-860.
- ³⁶ E.D. Weil, S. Levchik, *J. Fire Sci.* **2004**, *22*, 25.
- ³⁷ Directive 2002/96/EC: WEEE, *Offic. J. Eur. Union* **2003**, *37*, 24-38.
- ³⁸ Directive 2002/95/EC: RoHS, *Offic. J. Eur. Union* **2003**, *37*, 19-23.
- ³⁹ Directive 2006/1907/EC: REACH, *Offic. J. Eur. Union* **2006**, *396*, 1-849.
- ⁴⁰ Pinfa, *Innovative Flame Retardants in E&E Applications* **2010**, 3rd Edition, 5.
- ⁴¹ S.-Y. Lu, I. Hamerton, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1661-1712.
- ⁴² M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials* **2010**, *3*, 4300-4327.
- ⁴³ D.C.G. Muir, *Phosphate esters*. In *Handbook of Environmental Chemistry*; Springer-Verlag: New York, NY, USA, **1984**, *3*, 41-66.
- ⁴⁴ S. Levchik, E.D. Weil, *J. Fire Sci.* **2006**, *24*, 345.
- ⁴⁵ S. Levchik, E. Weil, *Polym. Intern.* **2004**, *53*, 1901-1929.
- ⁴⁶ H. Lengsfeld, *Entwicklung flammhemmend ausgerüsteter Epoxidharzsysteme auf Basis neuer latenter Kombinationsverbindungen*, Dissertation **2004**, Universität Bayreuth.
- ⁴⁷ U. Braun, *Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten*, Dissertation **2005**, Freie Universität Berlin.
- ⁴⁸ D. Price, A.R. Horrocks, *Fire retardancy of polymeric materials; 2nd Edition*, CRC Press: London, UK, **2010**, 19.
- ⁴⁹ H. L. Vandersall, H.L. *J. Fire Flammability* **1971**, *2*, 97-105.
- ⁵⁰ D. Y. Wang, Y. Liu, Y. Z. Wang, C. P. Artilles, T. R. Hull, D. Price, *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, *92*, 1592.
- ⁵¹ M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, *Thermochim Acta* **2006**, *449*, 16.
- ⁵² G. Camino, L. Costa, G. Martinasso, *Polym. Degrad. Stabil.* **1989**, *23*, 359.
- ⁵³ G. LeBras, S. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, *Fire Retardancy of Polymers – The Use of Intumescence*, RSC: Cambridge, UK, **1998**.
- ⁵⁴ T. Uhlenbroich, D. Amirzadeh-Asl, *Kunststoffe* **1998**, *88(11)*, 2054-2056.
- ⁵⁵ J.C. Patterson-Jones, *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 1539.
- ⁵⁶ R. Schmidt, M. Amberg, *Kunststoffe*, **1998**, *88(11)*, 2058-2061.
- ⁵⁷ B. Biswas, B.K. Kandola, A.R. Horrocks, D. Price, *Polym. Degrad. Stabil.* **2007**, *92*, 765.

- ⁵⁸ M.W. Beach, B.B. Gerhart, J.J. Kiefer, J.G. Green, R.D. Froese, B.G. Stobby, T.A. Morgan, T.I. Hu, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, *Studies of Degradation Enhancement of Polystyrene by Flame Retardant Additives*. In *Polymer Degradation Discussion Group*, Elsevier Publishing: Aston University, Birmingham, UK, **2007**.
- ⁵⁹ M. Lewin, E.D. Weil, *Mechanism and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers*. In *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing: Cambridge, UK, **2001**, 31-57.
- ⁶⁰ S. Bocchini, G. Camino, *Halogen Containing Flame Retardants*. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC Press Taylor & Francis Group: London, UK, **2010**, 75-107.
- ⁶¹ R. Smith, L. Utevskii, M. Muskatel, L. Finberg, Y. Scheinert, P. Georlette, *Fuel & Metallurgical Journals Ltd*. **1996**, 16(2), 49-52.
- ⁶² S. Bocchini, G. Camino, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; C. A. Wilkie, A. B. Morgan, Eds.; CRC press: London, **2010**, 77.
- ⁶³ P. Joseph, J. R. Edbon, Phosphorus-Based Flame Retardants. In *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; J. Green, A. F. Grand, C. A. Wilkie, Eds.; CRC Press: FL, USA, **2000**; 107-129.
- ⁶⁴ S.V. Levchik, E.D. Weil, *Polymer International* **2008**, 57, 431.
- ⁶⁵ J. Hastie, C.L. McBee, *Mechanistic Studies of halogenated flame retardants. Antimony-halogen System*, ACS Symposium Series **1975**, 16, 118-148.
- ⁶⁶ G. Camino, *Fire retardant polymeric*. In *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier: Amsterdam, **1993**, 2, 461-493.
- ⁶⁷ J.J. Pitts, P.H. Scott, D.G. Powell, *Journal of Cellular Plastics* **1970**, 6(1), 35-37.
- ⁶⁸ G. Camino, L. Costa, M.P. Luda, *Polym. Degrad. Stabil.* **1991**, 33(2), 131-154.
- ⁶⁹ J. W. Hastie, *Combustion and Flame* **1973**, 21, 49-54.
- ⁷⁰ M. Döring, S. Wagner, P. Müller, M. Rakotomalala, *21st Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Material*, **2010**.
- ⁷¹ Clariant GmbH, EP1498448 A1, **2005**.
- ⁷² J. Troitzsch, *Brandverhalten von Kunststoffen*. Hanser-Verlag: München, Wien, **1982**, 61-62.
- ⁷³ BASF AG, EP 0374812, **1988**.
- ⁷⁴ Albemarle Corporation, WO 9910429, **1999**.
- ⁷⁵ M. Beach, R. Shankar, J. Kiefer, B. Gerhart, R. Froese, J. Kruper, T. Hu, M. Hudack, B. Stobby, T. Morgan, *Proceedings of the Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials* **2009**, 20th, 78-84.
- ⁷⁶ DIN 54836, 02.84, *Prüfung von brennbaren Werkstoffen; Bestimmung der Entzündungstemperatur*.
- ⁷⁷ DIN 18164, Teil 1 (08.92): *Schaumkunststoffe als Dämmstoffe für das Bauwesen*.
- ⁷⁸ <http://www.cefic-efra.com/Objects/2/Files/HBCDFactsheet.pfd>, Online **2006**.
- ⁷⁹ <http://www.bsef.com/our-substances/hbcd/applications-3/>, Online **2012**.

- ⁸⁰ A. Covaci, A.C. Gerecke, R.J. Law, S. Voorspoels, M. Kohler, N.V. Heeb, C.R. Allchin, *Environmental science & technology* **2006**, 40(12), 3679-3688.
- ⁸¹ M. Du, D. Zhang, C. Yan, X. Zhang, *Aquatic Toxicology* **2012**, 112-113, 1-10.
- ⁸² EMPA, *Bromiert für die Ewigkeit*, http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*61272/---/l=1, Online **2012**.
- ⁸³ R. Köppen, S. Esslinger, R. Becker, I. Nehls, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, 57, 901.
- ⁸⁴ <http://echa.europa.eu/>, Online **2012**.
- ⁸⁵ <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>, Online **2012**.
- ⁸⁶ <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/overview.pdf>, Online **2011**.
- ⁸⁷ RL 2002/95/EG RoHS.
- ⁸⁸ M. Beach, B. King, I. Beulich, T. Morgan, B. Stobby, S. Kram, J. Hull, C. Lukas, J. Kiefer, R. Leng, D. Gorman, A. Badami, M. Janco, *New Class of Brominated Polymeric Flame Retardants*, 13th European Meeting on Fire Retardant Polymers **2011**, Alessandria.
- ⁸⁹ BASF SE, WO 2011073141, **2011**.
- ⁹⁰ IEC/DIN EN 60695-11-10.
- ⁹¹ IEC/DIN EN 60695-11-20.
- ⁹² A. Schafer, S. Seibold, W. Lohstroh, O. Walter, M. Doring, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 685.
- ⁹³ S. Seibold, A. Schafer, W. Lohstroh, O. Walter, M. Doring, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 264.
- ⁹⁴ DOW Global Technologies, Inc., WO2009/035881 A2, **2009**.
- ⁹⁵ Die Versuche hierzu wurden von Dr. M. Ciesielski durchgeführt.
- ⁹⁶ Rheinchemie, http://webshop.rheinchemie.com/download/DE_Rhenogran_CLD-80.pdf, Online **2012**.
- ⁹⁷ *Material Safety Data Sheet*, [http://www.lookchem.com/msds/2%2c2'-DIBENZO-THIAZOLYL-DISULFIDE\(120-78-5\).pdf](http://www.lookchem.com/msds/2%2c2'-DIBENZO-THIAZOLYL-DISULFIDE(120-78-5).pdf), Online **2012**.
- ⁹⁸ Sanko Chemical Co., Ltd., US 3702878, **1972**.
- ⁹⁹ BASF AG, WO2006058734 A1, **2006**.
- ¹⁰⁰ S. Seibold, *Halogenfrei flammgeschützte Epoxidharzsysteme auf der Basis von Präformulierungen*, Dissertation Universität Heidelberg, **2007**.
- ¹⁰¹ M. Rakotomalala, *Synthesis and Investigation of Heterocyclic Organophosphorus Compounds as Flame Retardants for Epoxy Resins*, Dissertation Universität Heidelberg, **2011**.
- ¹⁰² M. Ciesielski, A. Schäfer, M. Döring, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 507-515.
- ¹⁰³ A. East, M. Jaffe, Y. Zhang, L. H. Catalani; Patentschrift (USA) US 7619056, **2009**.
- ¹⁰⁴ Vinyl Council Austria: *Isosorbide as a New Green Building Block for Polymers & Plasticizers*, <http://www.vinyl.org.au/Assets/314/1/1103Fuertes-BioHubRoquette.pdf>, Online **2010**.
- ¹⁰⁵ Supresta, *Product Bulletin Fyrolflex® RDP*, <http://www.supresta.com/pdfs/Fyrolflex-RDP-product-bulletin.pdf>, Online **2012**.

- ¹⁰⁶ Clariant, *Exolit® Overview*, [http://www.additives.clariant.com/C12576850036A6E9/B24FAAF1A1329C39C125786B002842DA/\\$FILE/DA4002E_March2011.pdf](http://www.additives.clariant.com/C12576850036A6E9/B24FAAF1A1329C39C125786B002842DA/$FILE/DA4002E_March2011.pdf), Online **2011**.
- ¹⁰⁷ Schill+Seilacher, www.schillseilacher.de/maerkte-produkte/spinnpraeparation/produktmarkengruppen.html?name=ukanol, Online **2012**.
- ¹⁰⁸ Verschiedene quantenchemische Rechnungen wurden im Rahmen der Kooperation von Dr. P. Deglmann (BASF SE) durchgeführt.
- ¹⁰⁹ Arkema, *Material Safety Data Sheet*, <http://www.arkema-inc.com/msds/000291.pdf>, Online **2011**.
- ¹¹⁰ Arkema, *Material Safety Data Sheet*, <http://www.arkema-inc.com/msds/000186.pdf>, Online **2011**.
- ¹¹¹ Vanderbilt, *Varox® Peroxide Brochure*, http://www.rtvanderbilt.com/VAROX_Peroxides_Brochure.pdf, Online **2010**.
- ¹¹² O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 1023-1049.
- ¹¹³ K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140.
- ¹¹⁴ T. Grelbig, B. Pötter, K. Seppelt, *Chemische Berichte* **1987**, *120(5)*, 815–817.
- ¹¹⁵ E.V. Gouinlock, J.F. Porter, R.R. Hindersinn, *J. Fire Flammability* **1971**, *2*, 206-218.
- ¹¹⁶ M.W. Beach, N.G. Rondan, R.D. Froese, B.B. Gerhardt, J.G. Green, B.G. Stobby, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, *Polym. Deg. Grad. Stab.* **2008**, *93*, 1664-1673.
- ¹¹⁷ A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, I.V. Rybitskaya, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 2345-2352.
- ¹¹⁸ V. Babushok, W. Tsang, *Combust. Flame* **2000**, *123*, 488-506.
- ¹¹⁹ M.R. Zachariah, O.I. Smith, *Combust. Flame* **1987**, *69*, 125-139.
- ¹²⁰ C.L. Rasmussen, P. Glarborg, P. Marshall, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 339-347.
- ¹²¹ K. Shioji, A. Matsumoto, M. Takao, Y. Kurauchi, T. Shigetomi, Y. Yokomori, K. Okuma, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2007**, *80(4)*, 743.
- ¹²² P. Knochel, T. Bunlaksananusom, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4595.
- ¹²³ A. Zwierzak, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2501.
- ¹²⁴ S. Kumaraswamy, K. Senthil Kumar, S. Raja, K.C. Kumara Swamy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8181.
- ¹²⁵ E. Balaraman, K.C. Kumara Swamy, *Synthesis* **2004**, *2004*, 3037.
- ¹²⁶ Wm.A. Higgins, P.W. Vogel, W.G. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1864.
- ¹²⁷ M.G. Zimin, N. G. Zabirow, V.N. Smirnov, R.A. Cherkasov, A.N. Pudovik, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1980**, *50(1)*, 18-30.
- ¹²⁸ W. Kuchen, *Chem. Ber.* **1968**, *101(10)*, 3454.
- ¹²⁹ T.L. Pickering, K.J. Saunders, A.V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89(10)*, 2364-2367.
- ¹³⁰ Th.J. de Boer, H.J. Backer, *Organic Syntheses* **1963**, *4*, 250.
- ¹³¹ J.R. Klaehn, D.R. Peterman, M.K. Harrup, R.D. Tillotson, T.A. Luther, J.D. Law, L.M. Daniels, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2522-2532.

- ¹³² Q. Xu, J. Wu, Y. Chang, L. Zhang, Y. Yang, *Radiochimica Acta* **2008**, 96(12), 771-779.
- ¹³³ A. Sherif, *Schriften des Forschungszentrums Juelich, Reihe Energietechnik/Energy Technology* **2004**, 29, i-viii, 1-198.
- ¹³⁴ L.L.Kabanova, S.V. Usova, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* **1974**, 29(11), 2248-2249.
- ¹³⁵ N. Assavathorn, R.P. Davies, A.J.P. White, *Polyhedron* **2008**, 27, 992-998.
- ¹³⁶ M. Fernandez Gonzalez, M. Hickl, A. Goethlich, G. Vandermeulen, M. Biehler, H. Bergmann, K. Roschmann, K. Menzel, *PCT Int. Appl.* **2008**, WO 2008017647, A1 20080214.
- ¹³⁷ L. Chromy, K. Marek, *DEFAZET – Deutsche Farben-Zeitschrift* **1978**, 32(11), 434-437.
- ¹³⁸ Y. Minabe, Y. Kawakatsu, H. Takahashi, T. Yamaguchi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1976**, JP 51031798, A 19760318.
- ¹³⁹ G. Lenke, *U.S.* **1971**, US 3580894, A 19710525.
- ¹⁴⁰ BASF SE, *PCT Int. Appl.* **2011**, WO 2011095540, A2 20110811.
- ¹⁴¹ L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.* **1947**, 76, 167.
- ¹⁴² G. Peters, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2198.
- ¹⁴³ M. Rakotomalala, M. Ciesielski, O. Walter, M. Doering, *ARKIVOC* **2012**, accepted.
- ¹⁴⁴ O. Wallach, *Liebig's Annalen* **1890**, 259, 300-309.
- ¹⁴⁵ C.L. Levesque, US 2560296/**1951**.
- ¹⁴⁶ C.G. Moore, R.W. Saville, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2082-2089.
- ¹⁴⁷ Fairfield Chemical Company, US3968062, **1974**.
- ¹⁴⁸ K. Marcseková, C. Loos, F. Rominger, S. Doye, *Synlett* **2007**, (16), 2564.
- ¹⁴⁹ L.F. de Buyck, *Janssen Chim. Acta* **1988**, 6(3), 24-31.
- ¹⁵⁰ Deutsches Institut für Normung e.V. DIN IEC 60695; Beuth Verlag: Berlin **1999**.
- ¹⁵¹ L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*; Wiley-Interscience: New York, USA, **2000**.
- ¹⁵² Deutsches Institut für Normung e.V. DIN IEC 51005; Beuth Verlag: Berlin **2005**.
- ¹⁵³ Deutsches Institut für Normung e.V. DIN IEC 51006; Beuth Verlag: Berlin **2005**.
- ¹⁵⁴ SADABS: Siemens area detector absorption correction programme, Siemens, **1997**.
- ¹⁵⁵ G. Sheldrick; SHELX-97: University of Gottingen, Germany, **1997**.
(<http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>).
- ¹⁵⁶ L.I. Brezhneva, T.N. Vasilevskaya, V.N. Andrievskii, I.E. Maksimov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1981**, 17, 1930-1934.

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

Jochen Wagner

Mannheim, den 25.04.2012