Schlussbericht

zu Nr.8.2. NKBF 98

zum BMBF – Verbundprojekt:

Entwicklung von halogenfreien Flammschutzmitteln auf Phosphorsäureester-Basis

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (Projektkoordination)

Bakelite AG

Ensinger GmbH

Siemens AG

Förderkennzeichen: 01 RC 0030 - 0033

Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2001 bis 31.03.2005 (incl. Laufzeitverlängerung)

I.1. Aufgabenstellung

In Deutschland und der EU gelten strenge Normen für die Brandschutzausrüstung von thermoplastischen Bauteilen. Ein Schwerpunkt der Bestimmungen bezieht sich auf die Branche der Elektro- und Elektronikindustrie, bei der die Materialien vorrangig die strenge amerikanische Brandschutznorm nach UL 94 mit V0 erfüllen müssen. Rund 7% (715.000 t) der in Deutschland verbrauchten Kunststoffmenge wird in diesem Bereich eingesetzt. Ein Großteil davon stellen die mit halogenhaltigen Flammschutzmitteln ausgerüsteten Polyamide dar. Diese tragen jedoch erhebliche toxikologische und ökologische Risiken bei der Herstellung, Verarbeitung, dem Recycling und im Brandfall. Weiterhin verursachen die Halogenverbindungen Kontaktkorrosionen, was zu einer zeitlichen Begrenzung der Lebensdauer von Bauteilen und zu Fehlfunktionen in Geräten führt. Nach Alternativen wird weltweit seit über zehn Jahren intensiv gesucht. Eine ökologisch vertretbare, wirtschaftliche und effektive Alternative ist derzeit nicht in Sicht. Das ist in erster Linie eine Folge der vielfältigen Anforderungen, die an Neuentwicklungen von Flammschutzmitteln gestellt werden. Neben einer hohen Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit sollen die Materialkennwerte und die gute Verarbeitbarkeit der Thermoplaste erhalten bleiben. Die mit den Flammschutzmitteln ausgerüsteten Kunststoffe sollten keine toxischen und korrosiven Gase weder bei der Verarbeitung noch im Brandfall freisetzen und müssen einem problemlosen Recycling zugänglich sein.
Bisherige Lösungsansätze erforderten stets sehr hohe Gehalte der Flammschutz-mittel im Kunststoff. Die damit einher gehende ungünstige Beeinflussung von Materialeigenschaften und Kosten führte jedoch dazu, dass sich die entsprechenden Produkte nicht durchsetzen konnten.

Die Aufgabenstellung des Vorhabens war es, ein kostengünstiges halogenfreies Flammschutzsystem auf Phosphorsäureester-Basis für Polyamide (PA6, erweiternd PA 12) zu entwickeln, welches unter Beibehaltung der guten Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften der Thermoplaste die strengen Brandprüfkriterien nach UL 94 V0 erfüllt. Dabei sollten die für halogenhaltige Verbindungen genannten Nachteile vermieden werden.
Hierbei war vorgesehen, Phosphorsäureesterstrukturen kovalent an oligomere bzw. vernetzte Phenolharze, polyfunktionelle Alkohole bzw. Phenole oder andere polyfunktionelle, möglichst flammhemmend wirkende Substanzen zu binden und dadurch die Flüchtigkeit und die unerwünschte Tendenz des Ausschwitzens während der Verarbeitung zu unterbinden. Ein für die Neuentwicklung wesentlicher Ansatz war dabei, die Flammschutzkomponente über eine reaktive, aber nicht toxische Gruppe mit dem Matrixpolymer zu koppeln. Durch die Ankopplung sollte das Flammschutzmittel nicht mehr als Füllstoff bzw. als Störkomponente wirken, was analoge Versuche mit Polyolefin-Polyamid-Pfropfcopolymeren (unveröffentlichte Ergebnisse, 1999) und Polyamid-Polytetrafluorethylen-Compounds nahelegten, bei denen die Materialeigenschaften auch mit größeren Zusatzmengen erhalten blieben.

Als Orientierung und Zielvorgabe wurde folgendes Eigenschaftsprofil der ausgerüsteten Werkstoffe von der Siemens AG erstellt (Tabelle 1):

Eigenschaft	Anforderung
Halogengehalt	< 50 ppm
Flammwidrigkeit	UL 94 V0
Bruchdehnung	≥ 2,5 %
Zugfestigkeit	> 110MPa
E-Modul	> 8 GPa
Schlagzähigkeit (Charpy)	≥ 45 kJ/m^2
HDT/A	> 200° C
RTI	> 120° C
CTI	> 600 V (IEC 112)
Spiral-Test	vgl. mit PA 6 bzw. PA 6.6
Schrumpf	vgl. mit PA 6 bzw. PA 6.6
Verarbeitungsverhalten	stabil unter Verarbeitungsbedingungen von PA 6 bzw. PA 6.6

Tab. 1.: Anforderungsprofil des flammfest ausgerüsteten Polyamid 6

I.2. Voraussetzungen

Die Aufgabenstellung wurde im Rahmen eines Verbundprojektes bearbeitet, bei dem von der Schaffung der wissenschaftlichen Grundlagen über die Herstellung und Verarbeitung des Flammschutzmittels bis zur Anwendung eine geschlossene technologische Linie in enger Kooperation zwischen dem Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF), der Bakelite AG, der Ensinger GmbH, der Siemens AG und in begrenztem Umfang mit der Degussa AG verfolgt wurde.
Das Arbeitsgebiet des IPF ist die anwendungsorientierte Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Polymere. Als solches verfügt es über eine exzellente Ausstattung zur Synthese, Analyse und Verarbeitung im Technikumsmaßstab sowie zur Materialprüfung. Die Ausstattung umfasst im wesentlichen modernste Gerätetechnik, die auch für das Forschungsvorhaben genutzt wurde.
Umfangreiche Erfahrungen bestehen auf dem Gebiet der Polymermodifizierung und deren Anwendung für praxisrelevante Themenstellungen. Im Rahmen von Vorarbeiten wurden Phosphor-Derivate kovalent an Oligomere gebunden. Die Produkte brannten nicht mehr bzw. verloschen sofort nach dem Beflammen und zeigten sich auf Grund ihrer Molmasse als nicht mehr flüchtig.
Die Bakelite AG ist ein renommierter Grundstoff- und Werkstoffhersteller. Das Stammwerk der Bakelite AG in Iserlohn-Letmathe produziert in modernen Produktionsanlagen eine Vielzahl unterschiedlicher pulverförmiger, wässriger und gelöster Phenolharze sowie Phenolharz- und ungesättigte Phenolesterharz-Formmassen. An diesem Standort verfügt die Bakelite AG über Laboratorien und Technika zur Entwicklung von Produkten für technische Phenolharze und Formmassen. Zwischenprodukte aus der Phenol-Formaldehyd-Produktion wurden bei Vorarbeiten für dieses Projekt erfolgreich eingesetzt.
Die Ensinger GmbH als mittelständisches Unternehmen befasst sich u. a. mit der Verarbeitung von technischen Thermoplasten, wobei die gesamte Verfahrenstechnik der Extrusion und des Spritzgießens genutzt wird. Das Unternehmen besitzt umfangreiche Erfahrungen auf den Gebieten der Produktentwicklung einschließlich

eigener Compoundherstellung und den verschiedensten Fertigungsverfahren.
Die Siemens AG brachte umfangreiches Know how und langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet des halogenfreien Flammschutzes in die Projektbearbeitung ein.
Für die Elektronik wurden im Vorfeld geeignete halogenfreie flammwidrige Duroplastmaterialien entwickelt. Basis des Entwicklungskonzeptes ist der Einsatz maßgeschneiderter phosphor- und stickstoffhaltiger Polymerkomponenten und deren kontrollierte Umsetzung zu phosphor- und stickstoffhaltigen Polymernetzwerken. Die technische Realisierung derartig modifizierter Duroplastwerkstoffe wurde in Leiterplatten und Bauelementeumhüllungen erfolgreich demonstriert (z.B. „grüne Leiterplatte“).
Als ein Verbundpartner war Siemens an dem BMBF-geförderten Vorhaben "Polymere Nanocomposite und neue Additive auf der Basis organophiler anorganischer Schichtverbindungen, maßgeschneidert für den Einsatz in der Informations- und Elektrotechnik" beteiligt. In diesem Rahmen wurden Nanoclays als Komponente in Flammschutzmittelsystemen für Thermoplaste untersucht.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben war zunächst auf eine Laufzeit von 3 Jahren beschränkt und wurde später um ein weiteres Jahr verlängert. Der ursprünglichen Bearbeitungszeitraum war in 3 Projektphasen gegliedert.

Projektphase 1 - grundlegende Arbeiten
Der Schwerpunkt lag hier auf Arbeiten im Syntheselabor sowohl im IPF als auch bei der Bakelite AG. Reaktive Phosphorverbindungen waren zu synthetisieren und mit Novolaken zu koppeln. Compounds waren im Labor herzustellen und die flammhemmende Wirkung bei der Siemens AG zu prüfen.

Projektphase 2 - effizientere Flammschutzmittel, Technologie, Verarbeitbarkeit
Für die zweite Projektphase standen Versuche bei den Industriepartnern und eine Optimierung der Flammschutzmittel im Vordergrund. Bei den Industriepartnern sollte im kleintechnischen Maßstab die Synthese der Flammschutzmittel, deren Compoundierung in Polyamid und die Verarbeitung der Compounds untersucht und dabei auftretende Probleme beseitigt werden.

Projektphase 3 - Applikationsformen, Verarbeitung, Bauteiltestung
Der Schwerpunkt in dieser Projektphase lag in der Untersuchung zur Verarbeitung des Flammschutzmittels und entsprechend ausgerüsteter Compounds unter den unterschiedlichsten Bedingungen sowie der Bauteiltestung in der Elektronik- und Elektroindustrie. Es waren Optimierungen der chemischen Synthese im kleintechnischen Maßstab durchzuführen, die der Vorbereitung einer zukünftigen Produktion dienten.

Das Vorhaben verfolgte eine geschlossene technologische Linie beginnend mit der Entwicklung der wissenschaftlichen Grundlagen (Schwerpunkt IPF) über die Produktherstellung (Schwerpunkt Bakelite AG), die Verarbeitung (Schwerpunkt Ensinger GmbH) bis zu anwendungsrelevanten Untersuchungen (Schwerpunkt Siemens GmbH).
Entsprechend den Kompetenzen der 4 Projektpartner ergab sich folgender inhaltlicher Ablauf des Vorhabens:

1. Synthese und Charakterisierung oligomerer Phenolharze und oligomer gebundener und monomerer Phosphorderivate (Bakelite AG, IPF Dresden)
2. Synthese und Charakterisierung von oligomer gebundenen Phosphorderivaten mit Kopplungsgruppen zum Polyamid (IPF Dresden)
3. Untersuchungen zur Compoundierung und zum Spritzguss der Produkte von 1 und 2 im Labormaßstab und Charakterisierung der Compounds (IPF Dresden)
4. Untersuchungen zum Brandverhalten spritzgegossener Probekörper (Siemens AG, IPF Dresden, Ensinger GmbH)
5. Optimierung der Synthesen und Erarbeitung entsprechender Synthesevorschriften der Flammschutzadditivs (IPF Dresden, Bakelite AG)
6. Untersuchungen zur Maßstabsvergrößerung der Synthese in den kleintechnischen- und Technikumsmaßstab (Bakelite AG)
7. Untersuchungen zu den Verarbeitungseigenschaften während Extrusion und Spritzguss unter Technikumsbedingungen sowie Optimierung der Verarbeitungsprozesse (Ensinger GmbH)
8. Charakterisierung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der ausgerüsteten Polyamide (Ensinger GmbH)
9. Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften von flammwidrig eingestelltem Polyamid und Bauteilprüfungen (Siemens AG)

I.4 Stand von Wissenschaft und Technik

Polyamide werden in den unterschiedlichsten Bereichen und Produkten eingesetzt. Trotz ihrer sehr guten Eigenschaften bzgl. Verarbeitung und Anwendung ist ihr erhebliches Brandpotenzial problematisch. Das ist eine Folge der chemischen Zusammensetzung des Kunststoffes.
Die im Brandfall einsetzende thermische Zersetzung der Polymermatrix führt schließlich zur Bildung von flüchtigen Pyrolysegasen. Diese stellen in letzter Konsequenz das eigentlich brennende Medium dar. Für das Brandverhalten organischer Kunststoffe ist in erster Linie der Kohlenwasserstoffanteil der Pyrolysegase ausschlaggebend.
Da die Intensität des thermischen Zersetzungsvorgangs eine temperaturabhängige physikalische Eigenschaft der Polymermoleküle ist, kann sie durch Flammschutzmittel kaum direkt verzögert werden. Deshalb versuchen viele Flammschutzkonzepte den Zyklus des Brandprozesses an anderen Stelle zu durchbrechen.
Die in der Praxis zur Zeit noch eingesetzten, sehr wirksamen halogenhaltigen Flammschutzmittel unterdrücken bspw. die Verbrennung in der Gasphase, indem sie durch schnelle Reaktionen von flüchtigen Halogenradikalen den Sauerstoffgehalt im Umfeld des Brandherdes reduzieren. Allerdings muss bei Einsatz halogenhaltiger Systeme eine höhere Rauchgasdichte im Brandfall in Kauf genommen werden. Die Rauchgase wirken sowohl toxisch als auch korrodierend. Zur Steigerung der Wirksamkeit wird in der Regel Antimontrioxid zugemischt. Dadurch wird das spätere Recycling zusätzlich verkompliziert. Gravierender jedoch ist in diesem Zusammenhang, dass im Falle der Verbrennung erhebliche Potenziale zur Entstehung und Freisetzung von Dibenzodioxinen, Dibenzofuranen oder anderer halogensubstituierter Aromaten bestehen. Um diese Nachteile von vornherein auszuschließen, geht der Trend moderner Flammschutzmittel in Richtung halogenfreier Systeme.
Die häufig verwendeten anorganischen Materialien auf Basis von Magnesium- und

Aluminiumhydroxid wirken über das im Brandfall von ihnen abgegebene Wasser, welches Luft aus dem Reaktionsfeld verdrängt und durch die Verdunstung zu einem starken Wärmeentzug führt. Diese Lösungen sind aber nur bedingt in der Elektro- und Elektronikindustrie einsatzfähig. Da es sich hier um physikalische Einmischungen handelt, sinken die Materialkennwerte mit steigendem Gehalt. Der Gehalt kann in den Rezepturen Werte bis 50 Masse-% annehmen.

Phosphorhaltige Flammschutzmittel werden den intumeszierenden Systemen zugeordnet. Hierbei lagern sich durch thermischen Abbau der Phosphorverbindung entstehende Segmente zu Meta- und Polyphosphorsäure zusammen. Durch Hydrolyse der darin enthaltenen Anhydridfunktionen kommt es zur Dehydratisierung und schließlich zur Verkohlung in der Polymermatrix. Brandhemmend wirkt die Ausbildung einer festen Kruste aus Kohlenstoff und Polyphosphorsäure, die sich auf der Oberfläche des brennenden Kunststoffs ausbildet und die Diffusion von Pyrolysegasen und Wärme hemmt sowie den Sauerstoffzutritt einschränkt.
Für Polyamide konnte sich dabei nur der Rote Phosphor durchsetzen. Der Einsatz bleibt aber auf bestimmte Applikationen beschränkt. Nachteilig ist die intensive rote Einfärbung, durch welche jede aufhellende Farbgebung unterbunden wird. Weiterhin wird die Tendenz zur Absenkung des elektrischen Widerstands im Kunststoff durch Disproportionierung des Phosphors zu Phosphin und Phosphorsäure vor allem von Seiten der Elektro- und Elektronikindustrie äußerst kritisch bewertet.
Sehr verbreitet ist die Verwendung von Ammoniumpolyphosphat als Flammschutzmittel für Polyamide.
Im Elektronikbereich sind solche Lösungen allerdings nicht anwendbar, da auch hier die elektrischen Kennwerte (Isolation) unter normalen atmosphärischen Bedingungen sinken.
Triphenylphosphat und darauf aufbauende Derivate wie Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) und Bisphenol-A-bis-(diphenylphosphat) sind häufig verwendete niedermolekulare Flammschutzmittel bspw. für Polycarbonate, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere und Polyphenylenether. Allerdings kann es während der Verarbeitung zum Abspalten von Phenol kommen. Phenol migriert in Kunststoffen und beeinträchtigt die Gebrauchseigenschaften. Eine Anwendung im Polyamid ist infolge der schlechten Einarbeitbarkeit und der geringen flammhemmenden Wirkung auf diese Kunststofftype ausgeschlossen.
Auch Lösungsansätze, in denen die phosphorhaltige Komponente während des Polymeraufbauprozesses reaktiv in die Moleküle eingebaut wird, konnten sich bisher kaum durchsetzen. Neben wirtschaftlichen Aspekten war hierfür in erster Linie die Verschlechterung der Polymereigenschaften verantwortlich, was häufig auf die Abnahme der Kristallinität in der Matrix zurückzuführen ist.
Duromere auf Phenolharzbasis gelten allgemein als selbstverlöschend. Neben einer hohen Netzwerkdichte wird hierfür der Aromatengehalt verantwortlich gemacht. Aus diesem Grund wurden entsprechende Grundstoffe in noch unvernetzter Form als oligomere Ausgangskomponenten herangezogen.
Weiterer Anknüpfungspunkt waren umfangreiche Arbeiten über die chemische Verknüpfung von bestrahltem PTFE-Feinpulver und Polyamid-6 bzw. Polyamid 6,6 am Institut für Polymerforschung in Dresden.
Basis der chemischen Kopplung sind Carbonsäuregruppen im PTFE-Feinpulver (Korngrößenverteilung zwischen 2 und 5μm), die bei der Elektronenbestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff entstehen. Unter Polyamidverarbeitungsbedingungen besitzen diese Gruppen eine solche Reaktivität, daß durch Umamidierung PTFE-Polyamid-Blockcopolymere entstehen. Hierdurch konnte eine neue Werkstoffgruppe

entwickelt werden, in der eine Kombination von effektiver Verarbeitung (Spritzgießen, Extrusion) mit den speziellen Eigenschaften des PTFE bei gleichzeitig guten Materialkennwerten realisiert wurde. Analog zu diesen Arbeiten war beabsichtigt, auch die flammschutzmodifizierten Harzkomponenten homogen in der Polymermatrix zu verteilen und chemisch an diese zu koppeln um dadurch gute Verarbeitbarkeit und gute Eigenschaftsprofile zu gewährleisten.

Während der Projektvorbereitung und -durchführung verwendete Fachliteratur und recherchierte Patente:

R. Grabner, Kunststoffe 88 (1998) 11
J. Troitzsch, Kunststoffe 89 (1999) 7
J. Troitzsch, International Plastics Flammability Handbook, Carl Haser Verlag, München, Wien, New York 1990
S.V. Levchik, E.D. Weil, M. Lewin, Polym. Int. 48 1999)532
T. Karstens, V. Rossbach, Makromol. Chem. 190 (1989) 3033
A.R. Horrocks, D. Price, Fire retardant materials, Woodhead Publishing Ltd. And CRC Press LLC, Cambridge 2001
Carlos J. Hilado, Flammability Handbook For Plastics, Technomic Publishing AG, Basel (1998)
B.T. MacKenzie, Jr., E.V. Wilkus, US-Patent 638,620 (1978)
W.v. Gentzkow, J.Huber, W.Rogler, D.Wilhelm, Makromol.Chem, Macromol.Symp. 1993, 74, 173-178
W. v. Gentzkow, Effect of Phosphorus Compounds on Flame Retardancy of Polymeric Materials, M. Lewin, Ed. 1994, p. Bus. Comm. Co. Norwalk, 1994
W. von Gentzkow, Latest Results with new Halogen-free Flame-retardant Base Materials, EIPC Italian Seminar in Modena, June 10, 1994
W. v. Gentzkow, Halogenfrei flammwidrige Polymerwerkstoffe für die Elektronik, Werkstoffwoche `96, DGM-Informationsgesellschaft-Verlag 1997, 65-72
W. v. Gentzkow , J. Huber, W. Rogler, D. Wilhelm, Epoxidharz-Formmassen, EP 0 384 939
W. v. Gentzkow, J. Huber, W. Rogler, D. Wilhelm, Epoxidharzmischungen, EP 0 384 940
W. v. Gentzkow, J. Huber, W. Rogler, D. Wilhelm, Hitzehärtbare Reaktionsharzmischungen, EP 0 408 990
W. v. Gentzkow, J. Huber, W. Rogler, D. Wilhelm, H. Laupenmühlen, Epoxidharzmischungen, EP 0 428 863
H. Markert, A. Datz, P. Donner, M. Schreyer, Verfahren zur Herstellung einer Oxazolidinonstrukturen aufweisenden prepolymeren Epoxidharzmischung, EP 0 650 500
H. Markert, M. Schreyer, G. Mennig, P. Braun., O. Eitel, Verfahren zur Herstellung von prepolymeren Epoxidharzmischungen, die Oxazolidinonstrukturen aufweisen, EP 0 650 503
H. Markert, K. Kretzschmar, K. Müller, M. Schreyer, Verfahren zur Herstellung einer flammwidrig eingestellten Epoxidharzformmasse, EP 0 650 504
W. v. Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler, H.-J. Kleiner, Epoxidharzmischungen, EP 0 689 559
W. v. Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler, Epoxidharzmischungen für Prepregs und Verbundwerkstoffe, EP 0 779 904
W. v. Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler, U. Schönamsgruber, Epoxid-

harzmischungen für Prepregs und Verbundwerkstoffe, EP 0 779 905
W. v. Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler, Epoxidharzmischungen für Prepregs und Verbundwerkstoffe, EP 0 779 906
W. v. Gentzkow, J. Huber, W. Rogler, D. Wilhelm, Composition Of Polyepoxide And Phosphorus-Containing Polyepoxide, US-Pat 5,364,893
W. v. Gentzkow, J. Huber, H. Kapitza, W. Rogler, H.-J. Kleiner, D. Wilhelm, Epoxy Resin Mixtures Containing Phosphonic/Phosphinic Acid Anhydride Adducts, US-Pat. 5,587,243
E.Wipfelder, W.Plundrich, Flame Retardant Reaction Resin System, US-Pat. 5,837,771
E.Wipfelder, W.Plundrich, Flammwidriges einkomponentiges Reaktionsharz, DE-OS 44 31 751
C. Zilg, P. Reichert, F. Dietsche, T. Engelhardt, R. Mülhaupt, "Kunststoff- und Kautschuk-Nanocomposite auf Schichtsilikatbasis", Kunststoffe 1998, 88, 1812

Informations – und Dokumentationsdienste:
Europäisches Patentamt: *esp@cenet*®
SciFinder Informationsdienst

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Aufgabenstellung wurde ausschließlich im Rahmen der am Projekt beteiligten Partner bearbeitet.

II.1 Ergebnisdarstellung / Teil 1

II.1.1 Grundlegender Syntheseansatz für das Flammschutzmittel

Der zunächst verfolgte Syntheseansatz läßt sich in seiner allgemeinsten Form entsprechend Abb. 1 wiedergeben.
Hiernach sollen Phosphor- und oligomere Komponente zunächst unter Vernetzung reagieren. Nach einer als Dimensionierung bezeichneten Pulverisierung sollen funktionelle Gruppen für eine spätere Kopplungsreaktion mit der Polyamidschmelze eingebaut werden. Zur Vermeidung unerwünschter Abbau- und Nebenreaktionen während der Compoundierung muß das gesamte System abschließend stabilisiert werden.
Als Phosphorkomponente wurde vorwiegend Triphenylphosphit (TPPit) verwendet. TPPit weist eine ausreichende Geschwindigkeit bei Umesterungsreaktionen auf. Auf das reaktivere Phosphoroxychlorid wurde nicht zurückgegriffen, da hierdurch ein zu großer Halogeneintrag erfolgen würde (Zielvorgabe Halogengehalt < 50 ppm) und die Substanz im Falle einer Überführung technologisch sehr schwer zu handhaben wäre. Weiterhin waren auch Triphenylphosphat und aliphatische Phosphite (Umesterungsgeschwindigkeit gegenüber aromatischen OH-Gruppen sehr gering) und aliphatische Phosphate (hohe Hydrolyseanfälligkeit) nicht geeignet.
Als oligomere Träger wurden in erster Linie Phenolharze auf Novolakbasis eingesetzt, die bei der Bakelite AG synthetisiert wurden und durch Umesterung mit der Phosphorkomponente modifiziert werden sollten.
In Tabelle 2 sind die verwendeten Harze charakterisiert.

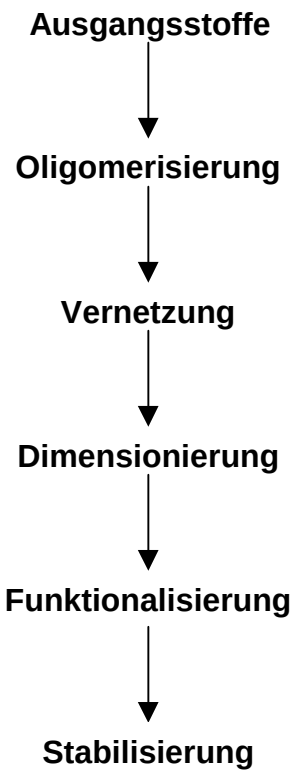


Abb. 1: Allgemeiner Syntheseansatz für das Flammschutzmittel (FSM)

Harz	M (w) g / mol	durchschnitt-liche Anzahl Phenol-einheiten/ Molekül -theoretisch-	Viskosität mPas	OH-Wert [mol OH / kg] theoretisch	titriert
8656 F **Phenolharz**	382	3,6	200 100° C	9,35	8,94
0205DF04 **Phenolharz**	878	8,2	350 150° C	9,35	8,14
0205DF01 **Phenolharz**	1943	18,6	760 175° C	9,35	9,54
6525 LB **Kresolharz**	1173	9,6	760 175° C	8,26	7,05

Tab 2: Eigenschaften der Novolake

Die Reaktion der Ausgangsstoffe erfolgte durch Umesterung des Triphenylphosphits, wodurch oligomere Phosphorderivate erhalten wurden (Oligomerisierung), die bei

fortgesetzter Reaktion vernetzen (Vernetzung). Da Phosphite über eine nur unzureichende chemische Stabilität verfügen, war eine anschließende Oxidation zum Phosphat erforderlich (Stabilisierung). Um eine möglichst feindisperse und homogene Verteilung der vernetzten Materialien in der Polymermatrix zu erhalten war es erforderlich, das Flammschutzmittel durch geeignete Verfahren zu dimensionieren und die Partikel an der Peripherie für eine anschließende Schmelzereaktion mit Polyamid zu funktionalisieren. Anschließend mußte durch Oxidation stabilisiert werden. In Abb. 2 ist der konkretisierte Syntheseansatz unter Verwendung eines Phenolnovolaks in der Abfolge der nachfolgend diskutierten Verfahrensschritte schematisch dargestellt. Im Laufe der Projektbearbeitung wurde vom ursprünglichen Konzept nach Abb. 1 mehrfach abgewichen. Darauf wird in den folgenden Darstellungen konkret hingewiesen.

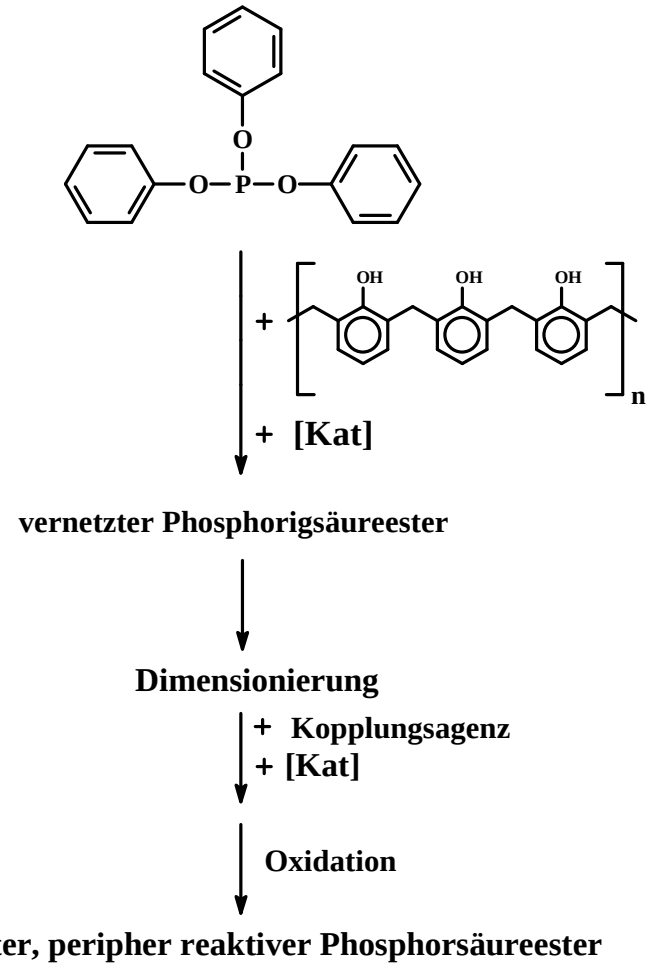


Abb. 2: Syntheseschema des FSM auf Basis von TPPit und Phenolnovolak

II.1.2 Oligomerisierung / Vernetzung

Herstellung von vernetzten Produkten

Die in Tabelle 1 aufgeführten Novolake wurden in der Synthesestufe 1 einer Umesterung mit Triphenylphosphit unterzogen, wobei beide Ausgangsstoffe vorgelegt wurden und das entstehende Phenol kontinuierlich abdestilliert wurde (Heizbadtemperatur: 215-220° C).
Zunächst war vorgesehen, die Harze in einem schlechten Lösungsmittel (Wärmeträgermittel) zu dispergieren, um dadurch nach erfolgter Vernetzung die Produkte sofort im pulverisierten Zustand zu erhalten und damit den Verfahrensschritt der Dimensionierung in die Synthesestufe zu integrieren.
Jedoch war die Dispersionsbildung mit Kerosin oder anderen Medien, welche Novolake nicht oder kaum lösen bei den zähviskosen Novolaken nicht möglich.
Spätestens nach 20-30 min setzte sich das Harz als homogene und glasig-feste Masse auf dem Boden des Reaktionsgefäßes ab.
Mehrere Versuche mit Lösungsmittelgemischen (Lösungsmittel/Suspendiermittel) führten in jedem Fall bereits nach mittleren Umsätzen zur Bildung agglomerierender und bodenhaftender Zwischenprodukte.
Aus diesem Grund wurden in einer weiteren Projektphase die Umsetzungen in Lösung (Lösungsmittel NMP) durchgeführt.
Zinkacetylacetonat erwies sich dabei als der effektivste basische Katalysator.
Wie aus Tabelle 2 ersichtlich wird, zeigt der Umsatz (bezogen auf die theoretisch abspaltbare Phenolmenge = 100%) eine markante Abhängigkeit vom Molekulargewicht des eingesetzten Novolak-Harzes. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte bei Verwendung von Resorcin als Phenolkomponente mit aufgeführt.

Hydroxylkomponente	**M (w) [g / mol]**	**Umsatz [%]**
Resorcin	**110**	**92 - 98**
8656 F	**382**	**75 - 79**
0205DF04	**878**	**69 - 64**
0205DF01	**1943**	**53 - 55**
6525LB	**1173**	**64 - 70**

Tab. 3: max. Umsätze bei der Umesterungsreaktion
Lösungsmittel: NMP,
Katalysator: Zinkacetylacetonat,
Heizbadtemperatur: 215-220° C,
Verhältnis der Ausgangsstoffe: $OH_{(Hydroxylkomp.)}$: $Phenolat_{(TPPit)}$ = 1 : 1
Umsatz bezogen auf theoretisch abspaltbares Phenol

Erwartungsgemäß war der Umsatzgrad vom Verhältnis der Ausgangsstoffe abhängig. Ein Überschuß an Triphenylphosphit führt zu einem höheren Verbrauch der OH-Gruppen des Novolaks als dies bei einem umgekehrten Verhältnis der Reaktanden eintritt.
Es war vorrangiges Ziel, möglichst vollständig umgesetzte, stark vernetzte und damit an OH - Gruppen arme Produkte zu erhalten. Aus diesem Grund wurden die Verhältnisse der Ausgangsstoffe zunächst so gewählt, dass theoretisch jeder

Phenolatrest des Triphenylphosphits durch eine analoge Einheit des Novolaks substituiert werden könnte.
Das destillative Entfernen des Phenols erfolgt im Gasgemisch mit NMP und Stickstoff. Abbildung 3 zeigt den Phenolgehalt mehrerer Destillat-Fraktionen im Verlaufe einer Umsetzung. Entsprechend der Volumina der ersten beiden Fraktionen wurde das aus der Reaktionsmischung entfernte Lösungsmittel durch frisches NMP ersetzt.

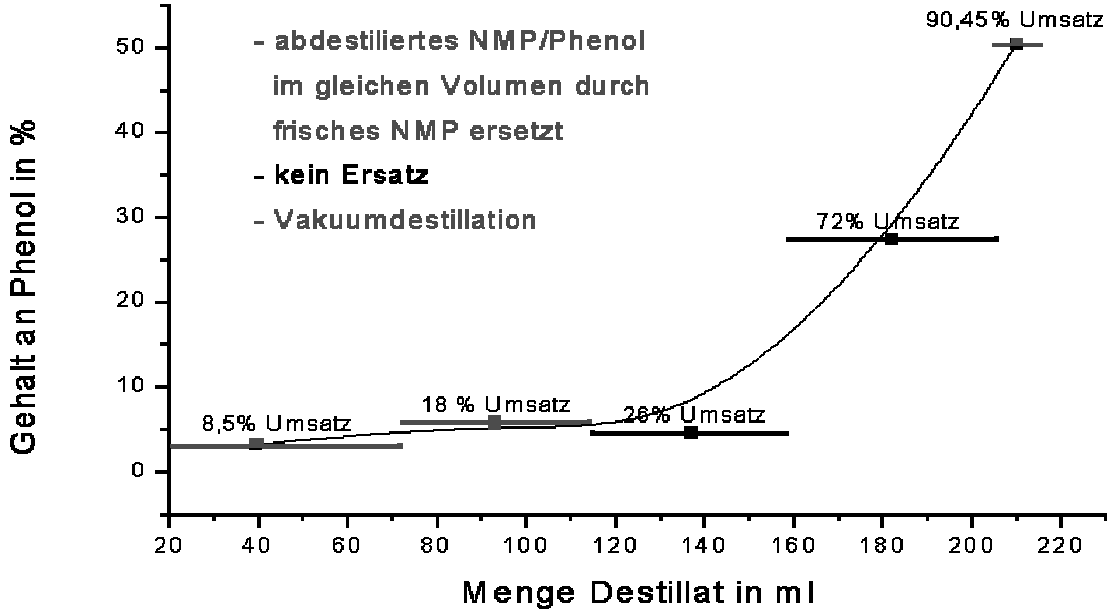


Abb.3: Phenolgehalt im NMP / Phenol - Destillat während einer Umesterungsreaktion
Ansatz: 32,1 g Novolak 8656 F
31,0 g Triphenylphosphit
0,3 g Zinkacetylacetonat
150 ml NMP

Da das freigesetzte Phenol Ausdruck für den Fortgang der Reaktion ist, lässt Abb.3 eine ungewöhnliche Reaktionskinetik vermuten.
Wie jedoch die modellhafte Destillation einer vergleichbaren Menge Phenol (K_p: 178° C) in NMP (K_p: 202° C) zeigt, liegt die anfänglich geringe Phenolkonzentration im Destillat der Umesterungsreaktion in den spezifischen Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten begründet (Abb. 4). Die reale Kinetik wird folglich durch die Verfolgung des Phenolgehaltes im Destillat nicht beschrieben.

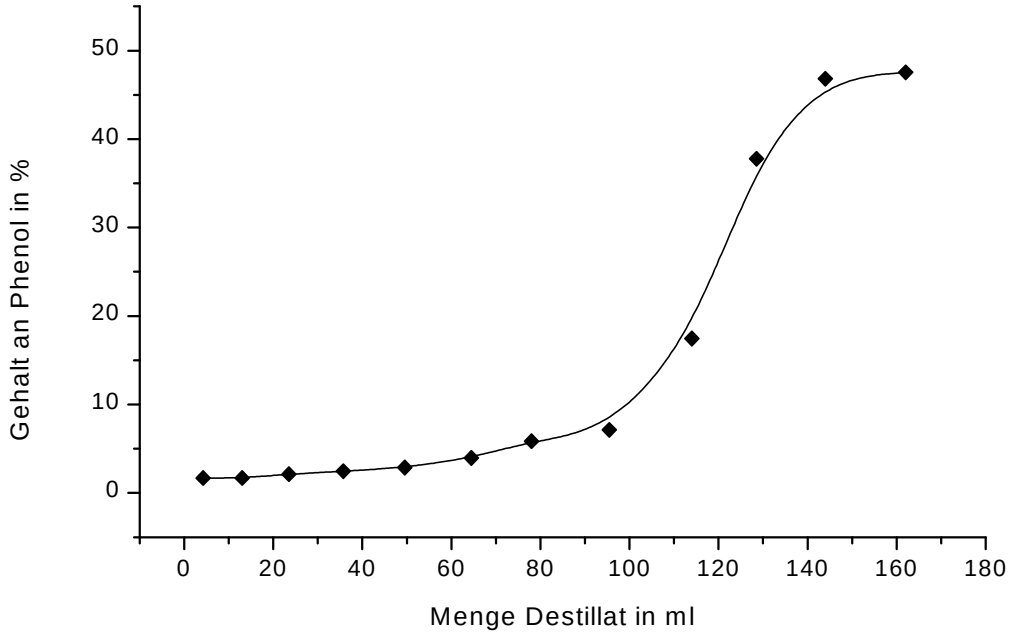


Abb.4: Phenolgehalt des Destillates während einer Destillation von 28 g Phenol in 150 ml NMP

Die Kresolnovolake zeigten während der Umesterungsreaktion ein den reinen Phenolnovolaken grundsätzlich vergleichbares Verhalten. Ihre Umsätze reihten sich entsprechend der Molekulargewichte in die oben erläuterte Tendenz ein.
Die Geschwindigkeit der Umesterungsreaktion war temperaturabhängig. Bei einer Temperaturerhöhung von 120 auf 200° C war in etwa eine Vervierfachung der Phenolabscheidung pro Zeiteinheit zu verzeichnen.

Lösemittelfreie Reaktionsführung
Bei der oben beschriebenen Synthesemethode der vernetzten Produkte unter Verwendung des Lösungs- und Schleppmittels N-Methylpyrrolidon wurden infolge des verzögerten Gelpunktes gute Umsätze erzielt. Nahezu vollständige Umsetzungen und damit verbundene intensive Vernetzungen waren sinnvoll, um im Endprodukt hohe Phosphorgehalte zu realisieren.

Allerdings war das Verfahren aufwendig und schwer handhabbar. In diesem Sinne war abzusehen, dass die Methode im industriellen Maßstab ökonomisch und verfahrenstechnisch nicht durchführbar ist. Weiterhin wurden Produkte erhalten, die im Verfahrensschritt „Dimensionierung“ (siehe dort) schlecht verarbeitbar waren. Aus diesen Sachverhalten ergab sich die Notwendigkeit, auf ein lösungsmittelfreies Verfahren zurückzugreifen.
Um bei einer lösungsmittelfreien Umesterungsreaktion möglichst hohe Umsätze zu erzielen war es erforderlich, die Vernetzung zeitlich zu verzögern. Deshalb mußte vom bisherigen molekularen Verhältnis der Ausgangsstoffe auf ein Verhältnis Novolak-OH : Phenolat = 2 :1 ausgewichen werden. Die anderen Reaktionsparameter (T = 215° C, Katalysator Zinkacetylacetonat, kontinuierliches Abdestillieren des Phenols, Stickstoff, gleiche Apparatur) konnten beibehalten werden. Die hohe Viskosität der Ansätze erforderten jedoch ein intensives Rühren (KPG-Rührer).
Prinzipiell wurden nach dieser Verfahrensweise niedrigere Umsätze erhalten. Mit dem Erreichen des Gelpunktes verlangsamte sich die Reaktion. Erwartungsgemäß trat die Vernetzung umso früher ein, je höher das Molekulargewicht des Ausgangsnovolaks war. Weiterhin kam es mit zunehmendem M_w des Harzes zu niedrigeren Gesamtumsätzen. Dennoch konnten die Novolake 8656 F und

0205 DF04 bis zu 76 bzw. 75 % umgesetzt werden (Abbildung 5).

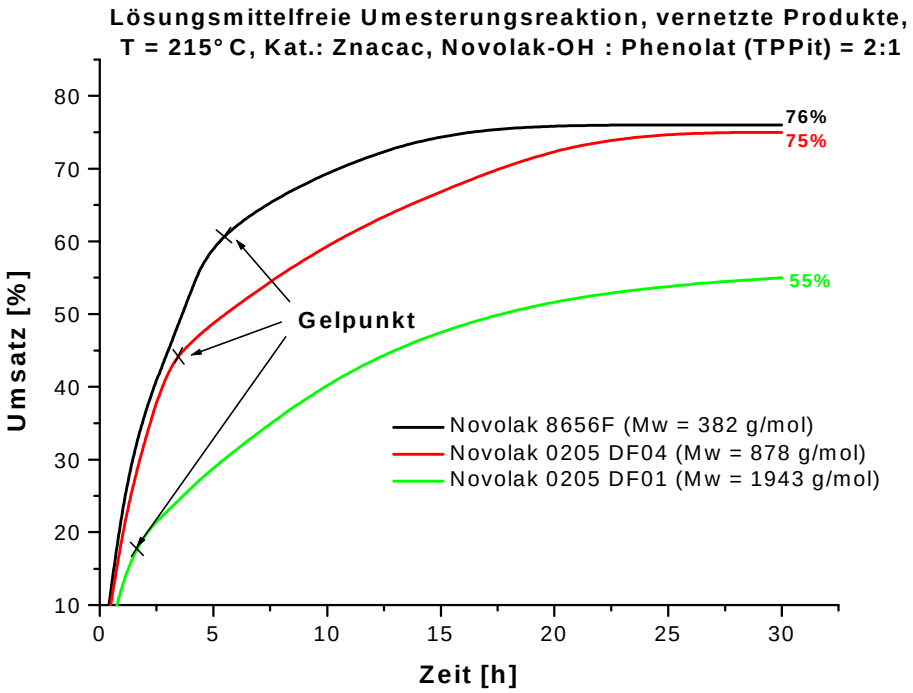
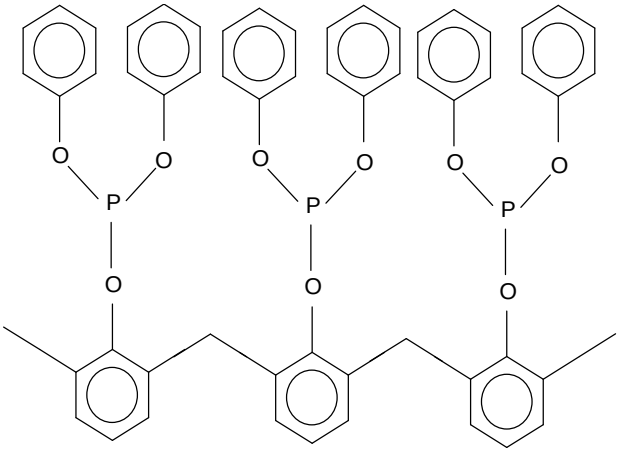


Abb. 5: Umsätze bei der lösemittelfreien Umesterungsreaktion

<u>Herstellung von unvernetzten Produkten (lineare Produkte)</u>

Lineare Produkte sind dadurch gekennzeichnet, dass dem Triphenylphosphit nicht die Funktion eines Brückengliedes zwischen zwei oder drei Novolakoligomeren zukommt (Abbildung 6).



9,57 % P

Abb. 6: Struktur linearer Umesterungsprodukte

Lineare Umesterungsprodukte unterscheiden sich in einigen Eigenschaften von den vernetzten Materialien (Abbildung 7). Hierdurch wurden bestimmte Auswirkungen auf die Compoundierbarkeit und auf die Flammschutzmittelwirkung erwartet.

⇒ **thermoplastisch**

⇒ **vollständig thermoplastische Eigenschaften des Compounds**
⇒ **Herstellung eines Blends**

⇒ **molekulare Verteilung des FSM in der polymeren Matrix**
⇒ **zu erwartende theoretische Molekulargewichte**
1150 - 5850 g/mol (Ausgangsnovolake: 380 -1940 g/mol)
⇒ **Einbau der Kopplungskomponente analog möglich**

Abb. 7: Eigenschaften der linearen Produkte

Durch Änderung im Verhältnis der Ausgangsstoffe war es möglich, unvernetzte, lineare Umesterungsprodukte zu synthetisieren. Hierzu mussten Triphenylphosphit und Novolak-Monomereinheiten mindestens äquimolar eingesetzt werden. Um Vernetzungen auszuschließen, war bei den Phenolnovolaken mit höherem Molekulargewicht (Bakelite Harze 0205 DF 04, 0205 DF 01) ein Überschuss der Phosphorkomponente erforderlich. Da die Reaktionsmischungen im viskosen Zustand vorlagen (Temperatur 215° C) und dem Triphenylphosphit partiell die Funktion eines Lösungsmittels zukam, konnte auch in diesem Fall auf die Verwendung von NMP verzichtet werden. Das während der Umesterungsreaktion entstehende Phenol wurde analog der bisherigen Verfahrensweise destillativ abgetrennt. Der Verfahrensschritt der Dimensionierung nach Abb. 1 war bei den linearen Produkten infolge ihrer thermoplastischen Eigenschaften nicht erforderlich.

<u>Charakterisierung</u>
Da die Reaktionen unter Verwendung von Lösemitteln durch die refraktometrische und titrimetrische Bestimmung*der Phenolgehalte im NMP-Destillat verfolgt wurde, ließen sich über diese Werte indirekt strukturelle Aussagen über die Umesterungsprodukte treffen.
Das betrifft
- den Umsatzgrad – das Verhältnis der durch Novolak-Phenol-einheiten substituierten Phenolatreste des TPPit zu den eingesetzten Phenolatresten des TPPit,
- den Rest-OH-Gehalt – die nach der Umsetzung an den Novolak-einheiten noch vorhandenen OH-Gruppen.

(*Titration der phenolischen OH-Gruppen mit benzolischem Natriummethylat in Ethylendiamin gegen o-Nitroanilin.)
Im Falle der lösemittelfreien Umsetzungen erfolgte die Bestimmung des Umsatzgrades durch gravimetrische Erfassung der freigesetzten Phenolmenge.
Die Bestimmung des Rest-OH-Gehaltes gestaltete sich mit fortschreitender Umesterung immer schwieriger, da sich die Löseeigenschaften der Produkte zunehmend verschlechterten. Titrationen, die vor der endgültigen Vernetzung durchgeführt wurden, bestätigen die nach der indirekten Methode ermittelten Werte.
Der Einbau der Phosphit-Struktur und der parallel dazu ablaufende Abbau der OH-Anteile im polymeren Netzwerk konnte infrarotspektroskopisch bestätigt werden (Spektren im Abschnitt II.1.4).
Der Phosphorgehalt des Produktes war eine elementare Größe hinsichtlich der flammhemmenden Eigenschaften und wurde zunächst durch Titration (oxidativer

Abbau der phosphorhaltigen Novolake und Titration des gebildeten Phosphats mit Lanthannitrat gegen Chromazurol S) bestimmt.
Die Methode wies jedoch relative Fehler von 10 % auf. Damit waren lediglich tendenzielle Aussagen möglich. Zur endgültigen Charakterisierung derjenigen Materialien, welchen zur Erreichung des Projektzieles wesentliche Bedeutung zukam, wurde auf ICP/AAS – Messungen zurückgegriffen (Bakelite AG).
Die Molekulargewichte der vernetzten Produkte waren infolge der vernetzten Struktur nicht näher quantifizierbar. Im Prinzip muß von einer unendlich großen Molmasse ausgegangen werden.

Da die linearen Produkte schmelzbar und in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind, war ihre analytische Charakterisierung besser möglich als bei den vernetzten Materialien.
In Abbildung 8 ist das IR- Spektren eines linearen Umesterungsproduktes auf Basis des Phenolnovolaks 8656 F dargestellt. Charakteristisch sind die Banden bei 855 cm^{-1} (P(III)–O–C) und die starke Abnahme der Absorptionen über 2800 cm^{-1} (phenolische OH-Gruppen) im Vergleich zum Ausgangsnovolak.

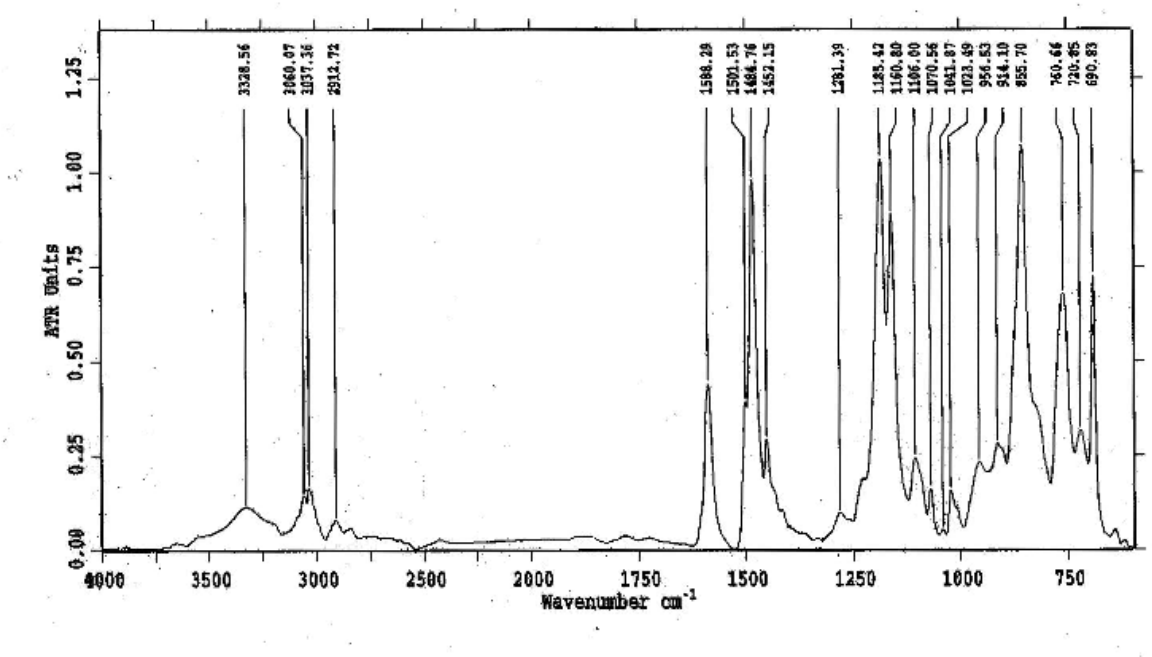


Abb. 8: IR-Spektren des Ausgangsnovolaks 8656 F (oben) und seines linearen Umesterungsproduktes (unten)

II.1.3 Dimensionierung

Nachdem es nicht gelungen war, die Dimensionierung der vernetzten Novolake in möglichst kleine Partikel durch Umesterung in Suspension in den Syntheseschritt zu

integrieren, war es erforderlich, die Produkte nachträglich zu pulverisieren. Hierzu wurde zunächst eine Kugelmühle verwendet. Im fortgeschrittenen Stadium konnte auf eine neu erworbene Mahl- und Sichteranlage am IPF zurückgegriffen werden. Der Mahlvorgang musste schnell und unter möglichst geringem Luftzutritt vollzogen werden, da die vernetzten Zwischenprodukte hydrolyseanfällig waren. Die Materialien konnten schließlich auf Korngrößen < 45 µm gemahlen werden und standen in diesem Zustand für die weiteren Verfahrensstufen zur Verfügung.

II.1.4 Funktionalisierung

Ziel der Funktionalisierung war es, die Flammschutzpartikel zu befähigen, eine reaktive Verknüpfung mit der polymeren Matrix während der Extrusion einzugehen. Um die reaktiven Gruppen möglichst peripher in die Partikel einzubinden, musste die Funktionalisierung nach dem Mahlgang erfolgen. Durch Umesterung der vernetzten Phosphite mit p-Hydroxyethylbenzoat (pHEB) konnten an der Phasengrenze reaktive Benzoesäureesterfunktionen angekoppelt werden, die in der Lage sind, mit den Aminoendgruppen des Polyamids unter den Verarbeitungsbedingungen analog Abb. 9 zu reagieren.

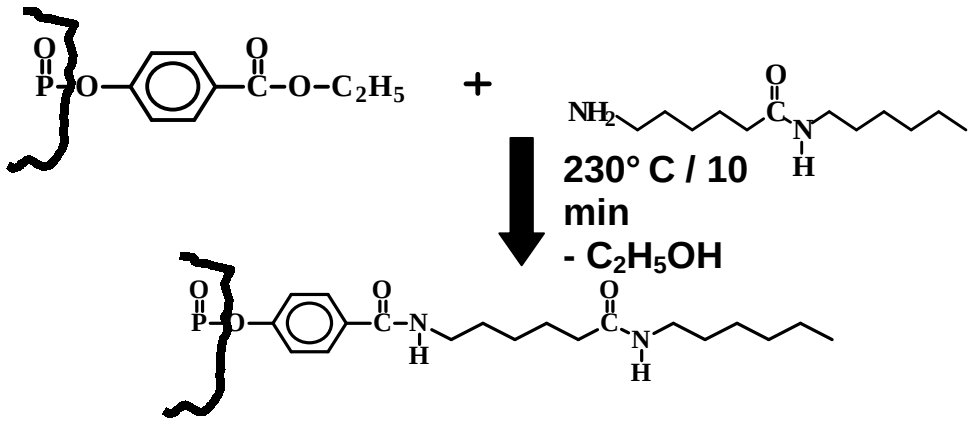


Abb. 9: Reaktive Kopplung der vernetzten Produkte durch Schmelzemodifizierung

Für die Funktionalisierung wurde das pulverisierte Umesterungsprodukt in getrocknetem Kerosin suspendiert. Unter Rühren wurde bis auf 200° C erhitzt und 30 Ma.-% (bezogen auf das Pulver) pHEB zugegeben. Anschließend konnte im Stickstoffstrom das Kerosin/Phenol - Gemisch abdestilliert werden. Von dem zugesetzten pHEB wurden etwa 45% gebunden. Nach Beendigung der Phenolentwicklung wurde das Produkt über eine Fritte abgesaugt und intensiv mit Diethylether gewaschen.
Abbildung 10 zeigt das IR - Spektrum des vernetzten Produktes auf Basis des Novolaks 0205 DF 04. Die reaktive Einbindung des pHEB wird an der intensiven Carbonylbande bei 1712 cm^{-1} sichtbar. Die Absorptionen im Bereich über 2800 cm^{-1} (phenolische OH-Banden) zeigen den unvollständigen Umsatz der Umesterungsreaktion an (75%). Das Spektrum enthält Signale, die auf eine nachfolgende Oxidation zurückgehen und im Abschnitt II.1.5 - Stabilisierung - diskutiert werden.

Da auch bei den linearen Produkten die reaktive Verknüpfung mit der Polymermatrix vorgesehen war, wurde auch in diesem Fall die Umsetzung mit pHEB vorgenommen. Abb. 11 zeigt das zugehörige IR-Spektrum mit der typischen Carbonylbande bei 1713 cm^{-1}.

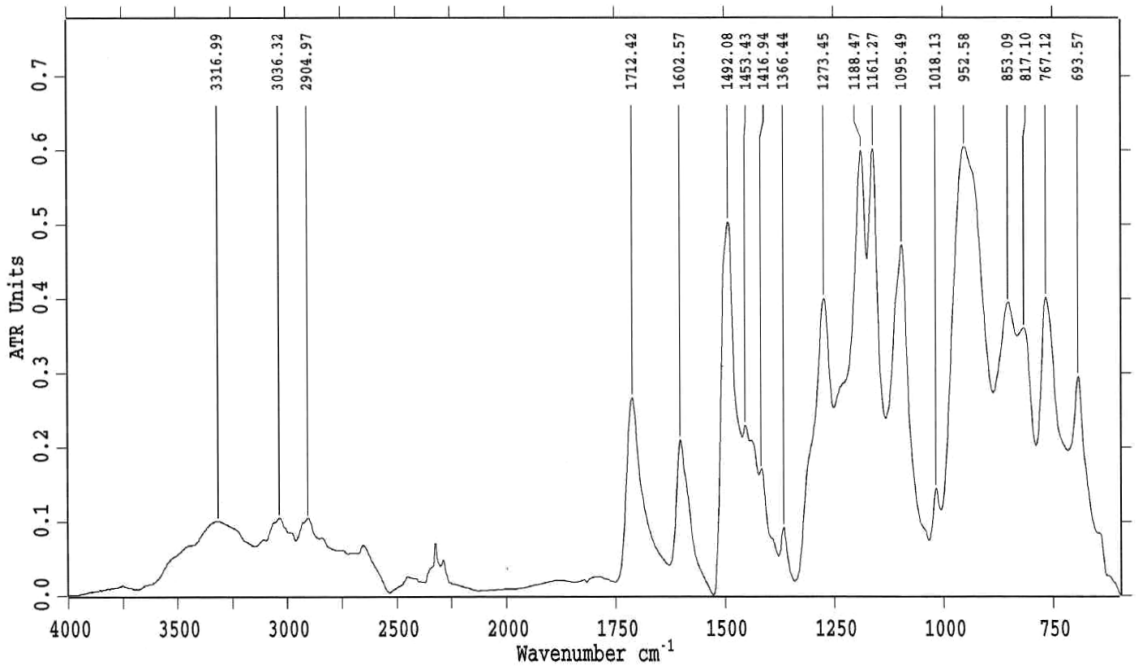


Abb. 10: IR – Spektrum des vernetzten Produktes nach peripherem Einbau des pHEB und Oxidation (Basis Novolak 0205 DF04)

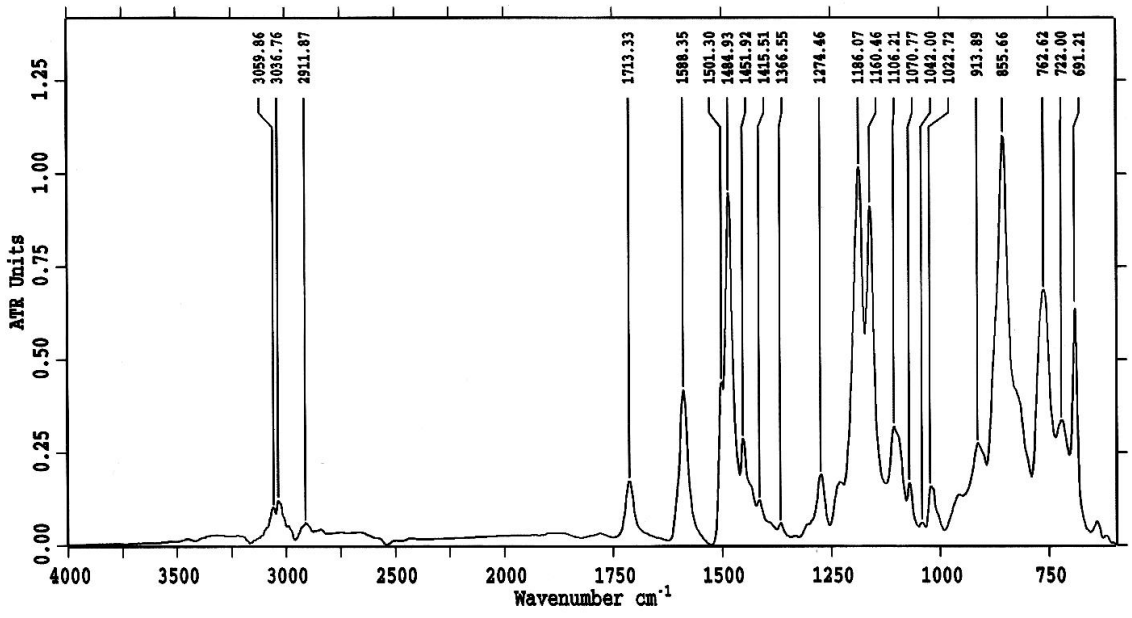


Abb. 11: IR – Spektrum des linearen Produktes auf Basis des Novolaks 0204 DF 04 nach Reaktion mit pHEB

II.1.5 Stabilisierung

Ziel dieser Synthesestufe ist die Umwandlung der hydrolytisch anfälligen vernetzten und linearen Phosphite in die stabileren Phosphate durch Oxidation.

Es wurden folgende Oxidationssysteme sowohl am monomeren Modell Triphenylphosphit als auch am realen vernetzten Produkt hinsichtlich ihrer Effektivität (Umsatz, Reaktionsgeschwindigkeit, Nebenreaktionen) untersucht. Temperatur und Zeit wurden dabei entsprechend den Möglichkeiten bzw. Anforderungen variiert:

a) Oxidationsmittel Luft

Lösungsmittel / Wärmeträgermittel / Katalysator:

- N-Methylpyrrolidon (NMP)
- NMP / tert. Butylperoxid
- Kerosin / tert. Butylperoxid
- Eisessig / Acetanhydrid
- NMP / Eisessig / Acetanhydrid
- Kerosin / Eisessig / Acetanhydrid
- Kerosin / Acetanhydrid
- Kerosin
- NMP / UV 254 nm
- tert. Butanol / UV 254 nm

b) Oxidationsmittel Di-tert.-butylperoxid

Lösungsmittel / Wärmeträgermittel / Katalysator:

- Wasser
- NMP / Wasser
- Kerosin / Wasser

c) Oxidationsmittel N-Methyl-morpholin-N-oxid

Lösungsmittel / Wärmeträgermittel / Katalysator:

- ohne
- Methylenchlorid

d) Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid

Lösungsmittel / Wärmeträgermittel / Katalysator:

- Wasser
- Natronlauge

Hinsichtlich Vollständigkeit und Geschwindigkeit der oxidativen Umsetzung konnten mit Wasserstoffperoxid die besten Ergebnisse erzielt werden. Da diese Reaktion im wässrigen System abläuft, besteht an den noch nicht oxidierten Zentren die Gefahr der autokatalytisch ablaufenden Hydrolyse (Abbildung 12).

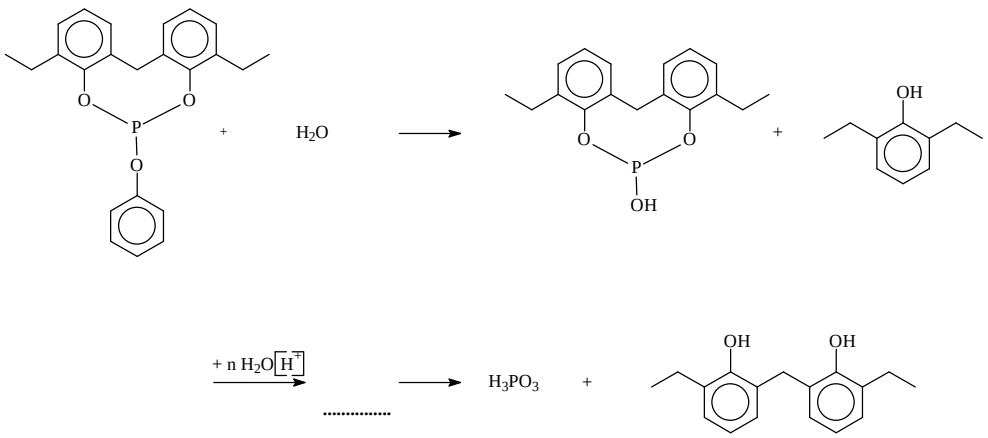


Abb. 12: Hydrolyse der novolakgebundenen Phosphitstruktur

Um diese Reaktion weitestgehend zurückzudrängen, musste die Oxidation durch alkalische Katalyse (NaOH) beschleunigt werden.
Für die heterogene Zweiphasenreaktion muss das vernetzte und gemahlene Umesterungsprodukt im wässerigen H_2O_2 suspendiert werden. Die optimierte Arbeitsvorschrift für die Durchführung der Oxidation ist im Folgenden wiedergegeben:

Apparatur: 250 ml 3-Halskolben mit
Magnetrührer,
Thermometer,
Tropftrichter,
Rückflußkühler.

Ausgangsstoffe: 20 g Pulver aus Verfahrensschritt 2,
40 ml Wasserstoffperoxid 30%-ig in Wasser,
20 ml Methanol,
Katalysator: NaOH 2%-ig

Im Kolben werden Pulver und Methanol verrührt. Anschließend wird tropfenweise das 30%-ige Wasserstoffperoxid, versetzt mit einem Tropfen NaOH, zugegeben. Um die Hydrolyse zurückzudrängen und einen unkontrollierbaren Reaktionsverlauf auszuschließen, sollte dabei die Temperatur nicht über 40° C steigen. Gegebenenfalls muß gekühlt werden. Die Suspension wird 20 Minuten gerührt. Anschließend wird über eine G3-Fritte abgesaugt und ausgiebig mit Wasser gewaschen. Da das Methanol/Wasserstoffperoxid-Gemisch mehrfach verwendet werden kann, sollte das Filtrat aufbewahrt werden. Zum Schluss wird ausgiebig mit Wasser gewaschen und das Produkt getrocknet.

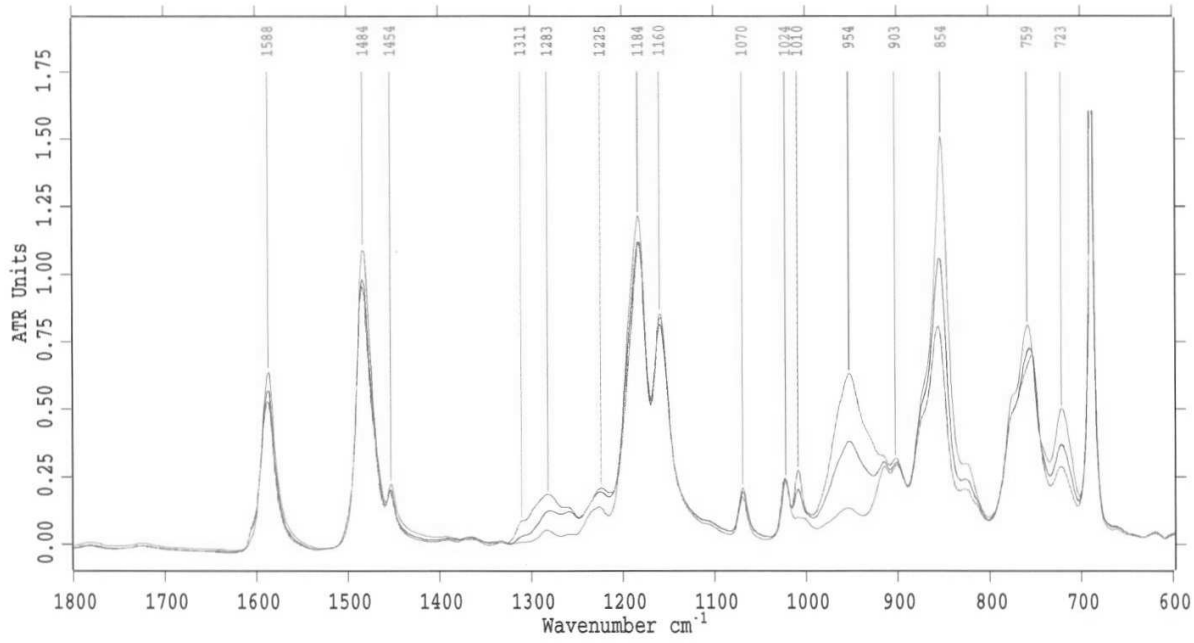


Abb. 13: IR - Spektren von Triphenylphosphit nach 10, 30 und 60 Minuten oxidativer Behandlung

Der zeitliche Verlauf einer Umwandlung des III - wertigen in den V - wertigen Phosphor durch das Verfahren wurde im Vorfeld an Hand der Oxidation am Modell Triphenylphosphit IR - spektroskopisch verfolgt (Abbildung 13). Hierbei wurde unter

relativ milden Bedingungen (5 %-iges H_2O_2, dagegen lt. Synthesevorschrift 30%-iges H_2O_2) nach 10, 30 und 60 Minuten Proben gezogen und diese analysiert. Zeitgleich mit dem Abbau der Bande bei 854 cm^{-1} (P(III)–O–C) erfolgt die Intensitätszunahme der Bande bei 954 cm^{-1}, die der P–O–C - Schwingung des V - wertigen Phosphors entspricht. Synchron dazu entsteht bei 1283 cm^{-1} die Bande für die P=O – Doppelbindung.

Analoge Beobachtungen konnten am realen vernetzten System gemacht werden. Die entsprechenden IR - Banden verschoben sich infolge der anderen Struktur auf 857 cm^{-1} (P(III)–O–C), 957 cm^{-1} (P(V)–O–C) und 1294 cm^{-1} (P=O) (Abbildung 14). Gleichzeitig kommt es zu einer nur geringfügigen Intensitätszunahme der Absorptionen über 2800 cm^{-1} (phenolische OH-Gruppen), so dass die Hydrolyse während der Oxidation nur eine untergeordnete Rolle spielt (Abbildung 15).

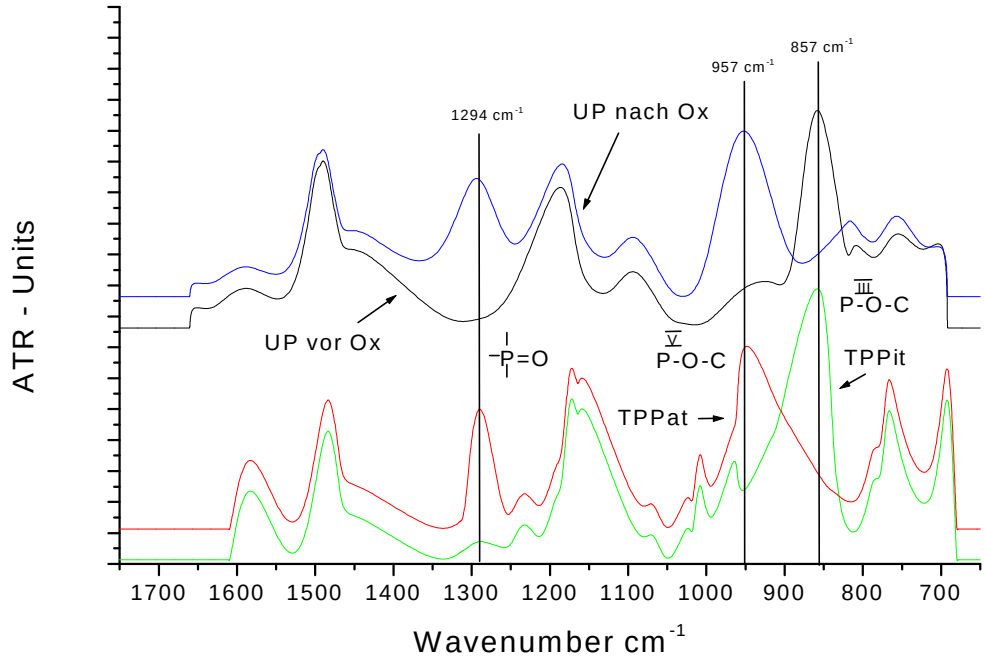


Abb. 14: IR – Spektren des vernetzten Umesterungsproduktes [UP] vor und nach der Oxidation [Ox], (Beispiel ohne pHEB, 700 – 1700 cm^{-1}, vergleichend die Spektren von Triphenylphosphit / TPPit und Triphenylphosphat / TPPat)

Auch bei den linearen Produkten machte sich zur Stabilisierung der Phosphitstruktur eine Oxidation erforderlich. Die Reaktion erfolgte in einem heterogenen Zweiphasensystem. Dazu wurde das Umesterungsprodukt in Toluol gelöst und die organische Phase mit einer alkalischen, 30%-igen wässrigen Wasserstoffperoxid-lösung unter Kühlung intensiv gerührt.

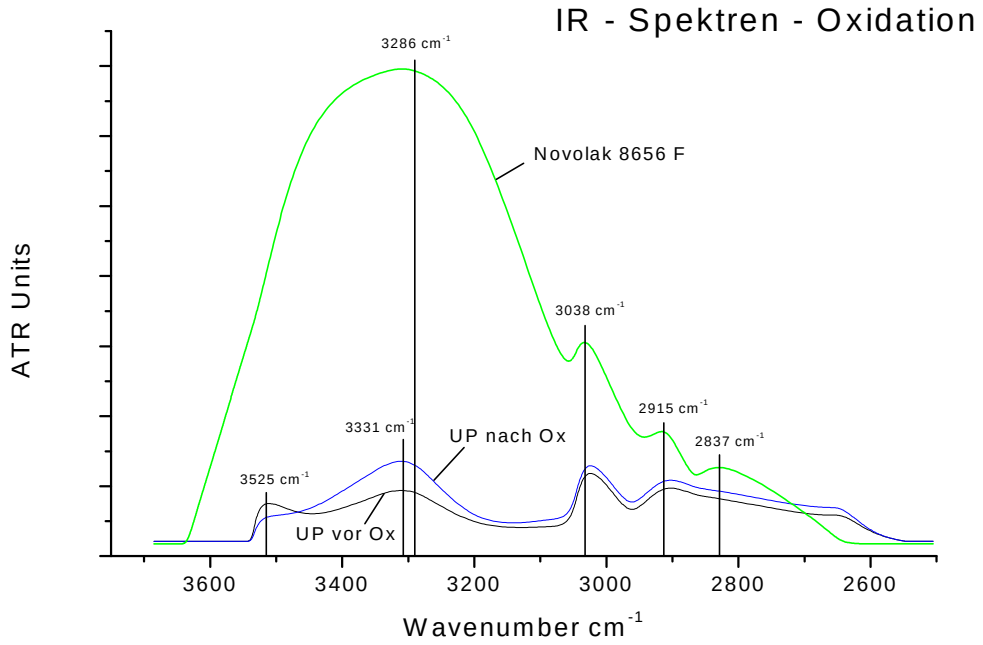


Abb. 15: IR – Spektren des Novolaks 8656 F sowie des vernetzten UP vor und nach der Oxidation

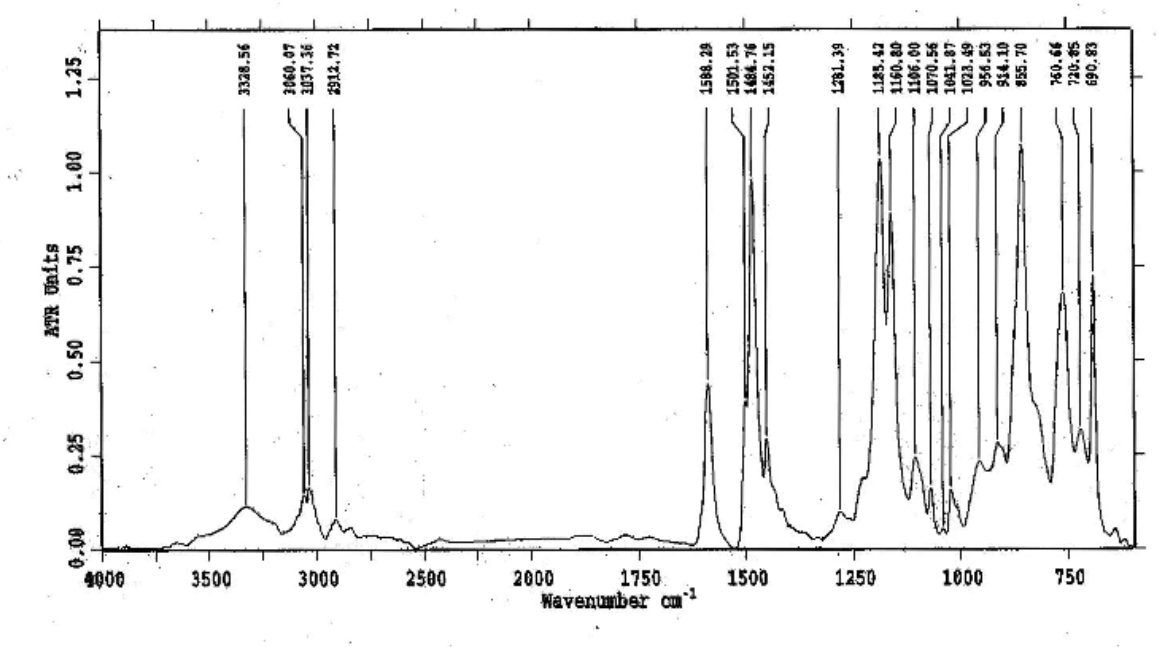


Abb. 16: IR-Spektrum des linearen Umesterungsproduktes (8656 F)

Da die linearen Produkte schmelzbar und in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind, ist ihre analytische Charakterisierung besser möglich als bei den vernetzten Materialien.
In Abbildung 16 und 17 sind die IR- Spektren des Umesterungs- und Oxidations-produktes auf Basis des Phenolnovolaks 8656 F dargestellt. Deutlich sind in Abb. 16 die Bande bei 855 cm^{-1} (P(III)–O–C) und die starke Abnahme der Absorptionen bei

2800 cm^{-1} (phenolische OH-Gruppen) zu erkennen, die auf die Umesterungsreaktion hinweisen.

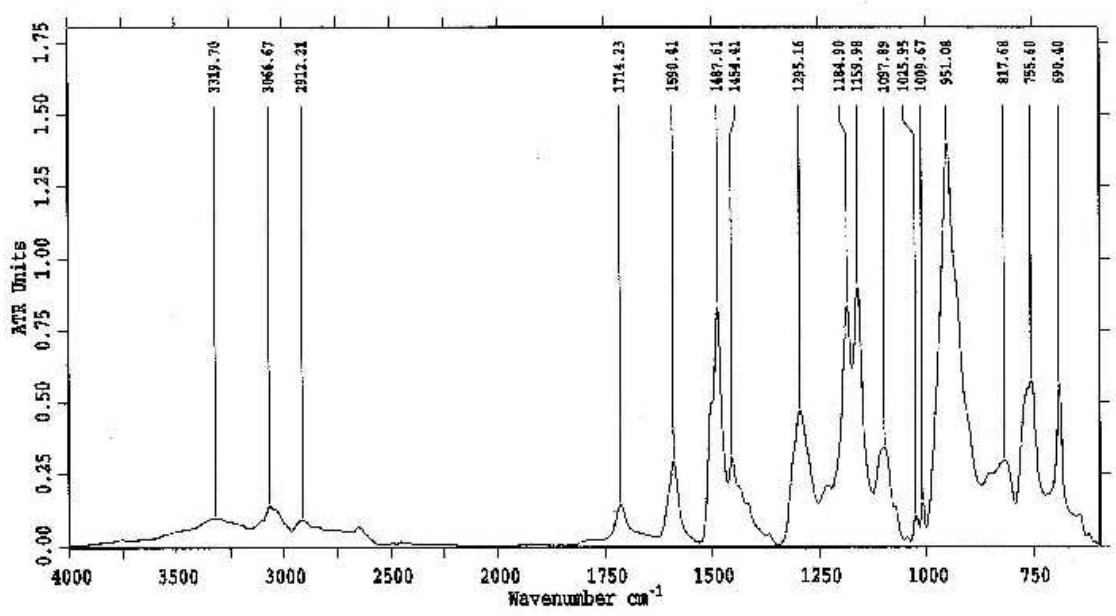


Abb. 17: IR-Spektrum des linearen Umesterungsproduktes (8656 F) nach der Oxidation

Charakteristisch für das Oxidationsprodukt ist die Abnahme der Bande bei 855 cm^{-1} (P(III)–O–C) und die Ausbildung der Bande bei 951 cm^{-1} (P(V)–O–C).
Die IR - spektroskopisch erkennbaren Sachverhalte werden auch an Hand der NMR - Spektren wiedergegeben. Im ^{1}H - NMR - Spektrum des oben erwähnten Produktes sind sowohl die Resonanzen der Methylenprotonen der Novolakkomponente bei 3,7 bis 4,0 ppm, als auch jene der Ethylgruppe des p-Hydroxyethylbenzoat - Substituenten bei 4,3 bis 4,5 ppm zu erkennen. Die Ethyl-funktion wird darüber hinaus an der Resonanz der Methylgruppe bei 1,5 bis 1,3 ppm sichtbar. Die aromatischen Protonen des Novolaks erscheinen etwa zwischen 6,8 und 7,5 ppm, während die aromatischen Protonen des p-Hydroxyethylbenzoates infolge der stark elektronenziehenden Kernsubstituenten erst bei etwa 8 ppm Resonanzen zeigen (Abbildung 18).

Das ^{31}P - NMR - Spektrum des Umesterungsproduktes zeigt bei etwa 130 ppm ein intensives Signal, welches dem Phosphor des Phosphites entspricht. Weiterhin ist bei -18 ppm eine schwache Resonanz zu erkennen. Sie wird dem bereits vor der eigentlichen Oxidation als Phosphat vorliegenden Phosphoranteil zugeordnet.
Nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxid wird lediglich noch bei -18 ppm ein starkes Signal beobachtet, während jenes bei 130 ppm nicht mehr sichtbar ist (Abbildung 19). Dieser Sachverhalt spricht für eine vollständige oxidative Umsetzung.

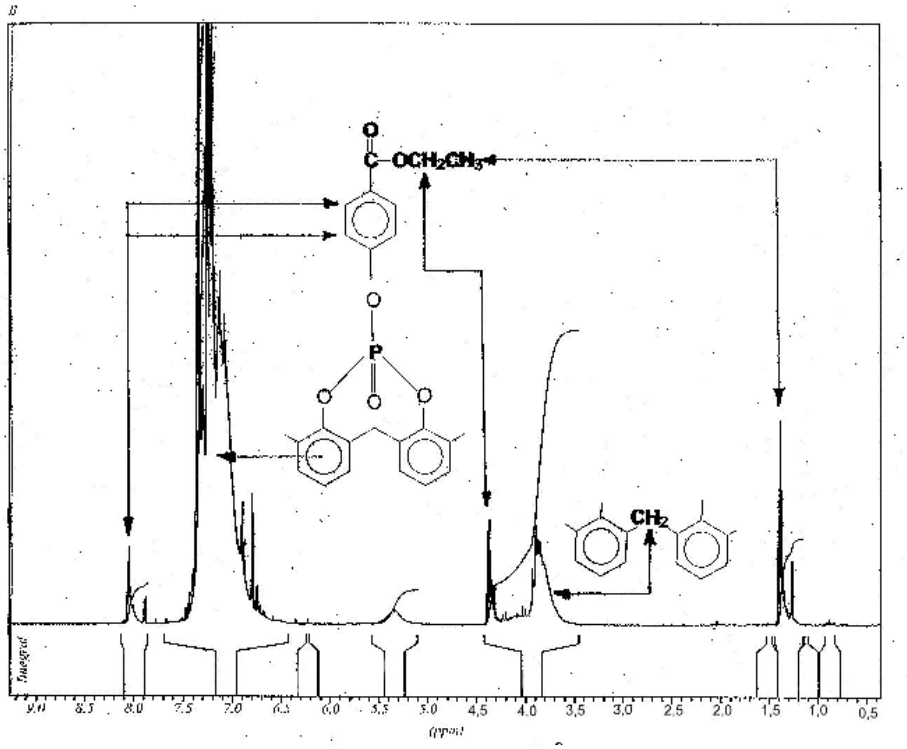


Abb. 18: ^{1}H – NMR – Spektrum eines linearen Produktes auf Basis des Phenolnovolaks 8656 F nach Einbau der Kopplungskomponente und Oxidation

In Abbildung 20 sind die MALDI-TOF-Spektren der linearen Produkte auf Basis der Novolake 8656 F (unten) und 0205 DF 01 (oben) wiedergegeben. Die Peaks ergeben sich aus den Molekulargewichtsverteilungen der Produkte.

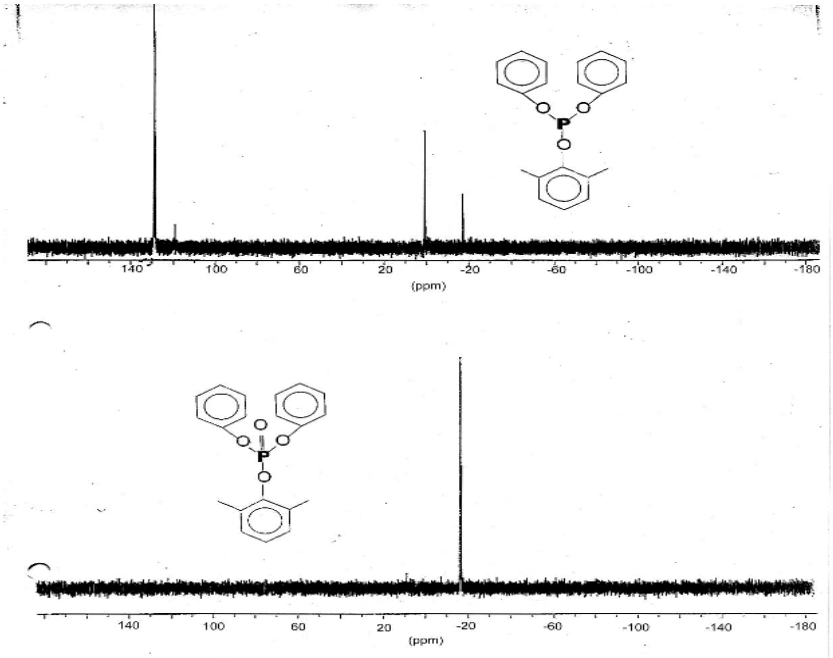


Abb. 19: ^{31}P – NMR – Spektrum eines linearen Produktes auf Basis des Phenolnovolaks 8656 F nach der Umesterung (oben) und nach der Oxidation (unten)

Die regelmäßig wiederkehrenden Peakmaxima der oberen Reihe resultieren aus den geradzahligen Multiplikationen der Molmasse eines umgeesterten und oxidierten Novolakmonomeren (M = 339 g/mol). Die jeweils links benachbarten Peaks geringerer Intensität unterscheiden sich exakt um das Molekulargewicht von 107 g/mol, welches einem nicht umgesetzten Monomeren des Novolaks zuzuordnen ist. Das Spektrum bestätigt somit das Vorliegen eines größeren Teils vollständig

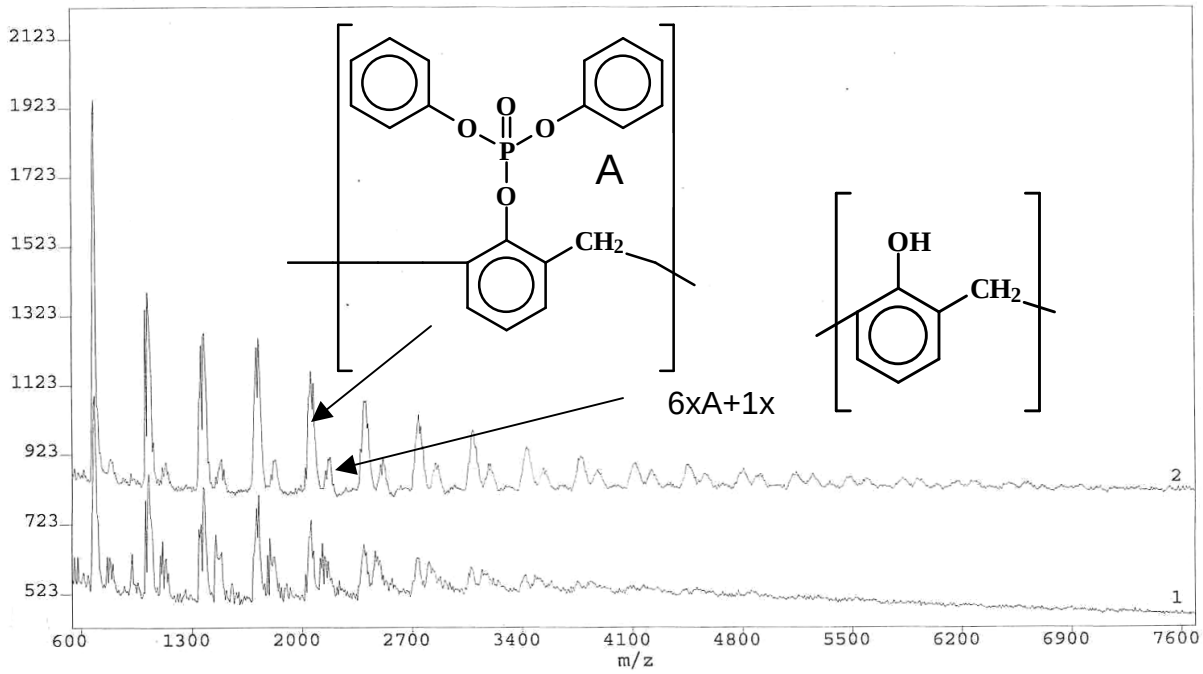


Abb. 20: MALDI – TOF – Spektrum der linearen Produkte auf Basis der Novolake 8656 F (unten) und 0205 DF 01 (oben)

umgesetzter Oligomerer neben solchen, bei denen eine unveränderte phenolische Monomereinheit enthalten ist. Das in der Darstellung hervorgehobene Duplett bei knapp über 2000 g/mol setzt sich folglich zusammen aus einem vollständig umgesetzten Novolakoligomer mit 6 Einheiten (6 x 339 = 2034 g/mol, großer Peak) und aus einem zu 6/7 umgesetzten Novolakmolekül mit 7 Einheiten (6 x 339 + 1 x 107 = 2141 g/mol, kleiner Peak).

Der titrimetrisch und gravimetrisch bestimmte OH-Gehalt des linearen Produktes auf Basis des Harzes 8656 F lag bei 0,4 mol OH/kg (Ausgangsnovolak: 9 mol/kg), der Phosphorgehalt bei 8,5 %.

II.1.6 Untersuchungen zur Stabilität der Produkte

Hydrolysestabilität

Die Oxidation der umgeesterten Phosphite zu den Phosphaten ist zur Erzielung einer ausreichenden Hydrolysebeständigkeit erforderlich. In Abb.12 wurde bereits die protonenkatalysierte und damit autokatalytisch ablaufende Hydrolyse beschrieben. Obwohl die zunächst entstehenden Phosphorigsäurediester vorwiegend als nicht acide Phosphonsäuredieester vorliegen, sind die im Gleichgewicht vorhandenen P-OH-Gruppen in der Lage, den pH - Wert soweit zu erniedrigen, dass schließlich auch

die Phosphonsäureester bis zur Phosphorigen Säure hydrolysieren.

Um die bessere hydrolytische Beständigkeit der oxidierten Materialien im Vergleich zu den Umesterungsprodukten nachzuweisen, wurden beide Substanzen unter gleichen Bedingungen über mehrere Tage mit Wasser behandelt. Ergänzend dazu wurden die Modellverbindungen Triphenylphosphit und Triphenylphosphat analog untersucht. Über die Messung des pH - Wertes der wässerigen Suspension konnte das Fortschreiten des Zersetzungsprozesses verfolgt werden.

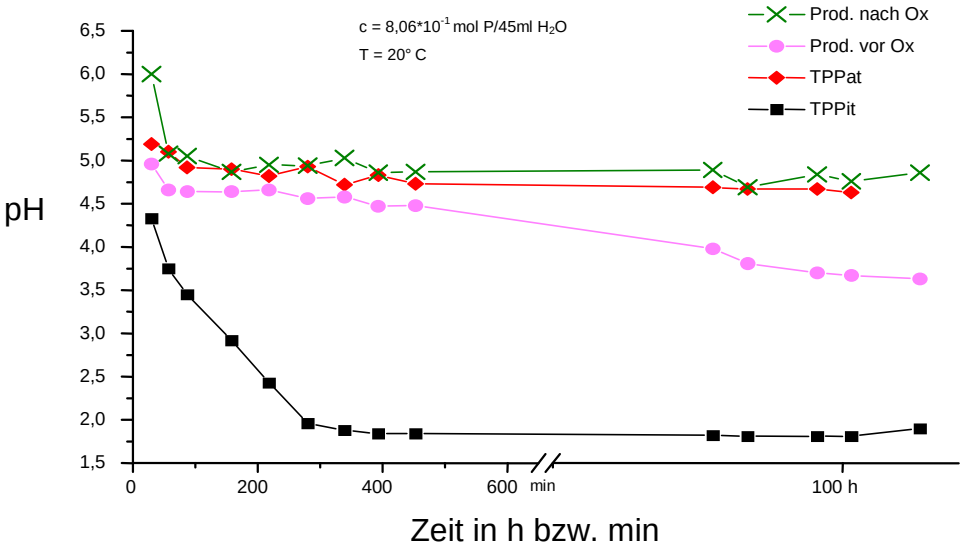


Abb. 21: pH – Werte während der Wasserbehandlung des Umesterungsproduktes vor und nach der Oxidation sowie von Modellverbindungen

Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, fällt der pH - Wert des Triphenylphosphat - Ansatzes zwar zunächst geringfügig ab, verbleibt dann aber im Bereich 4,3 bis 4,4 stabil. Triphenylphosphit dagegen baut sich bis zu einem pH - Wert von 1,75 ab. Gleiche Tendenzen liegen bei den vernetzten Materialien vor. Das oxidierte Endprodukt erreicht schon nach wenigen Stunden einen gleichmäßigen pH - Wert um 5, während die Suspension mit dem Umesterungsprodukt sogar nach etwa 100 Stunden einen weiter sinkenden pH - Wert verzeichnet. Dass dieser mit etwa 3,75 höher ist als bei der gleichwertigen Modellverbindung, wird an der Diffusionskontrolle des hydrolytischen Prozesses innerhalb der hochvernetzten Partikel liegen.

Die linearen Produkte zeigten qualitativ das gleiche Verhalten. Aufgrund ihres stark hydrophoben Verhaltens und der damit verbundenen geringen Oberfläche verlaufen die zu beobachtenden Effekte langsamer.

Thermische Stabilität

Die vernetzten Produkte besitzen keinen Schmelzpunkt und sind bis 300° C thermisch stabil. Wie das DSC - Diagramm in Abbildung 22 zeigt, kann eine Glas-übergang festgestellt werden, der im Falle des vorliegenden Produktes auf der Basis des Novolakes 8656 F zwischen 113 und 130° C liegt. In diesem Bereich geht das Material unter leichter Energiefreisetzung von einem glasartig, festen in einen weichen und elastischen Zustand über.

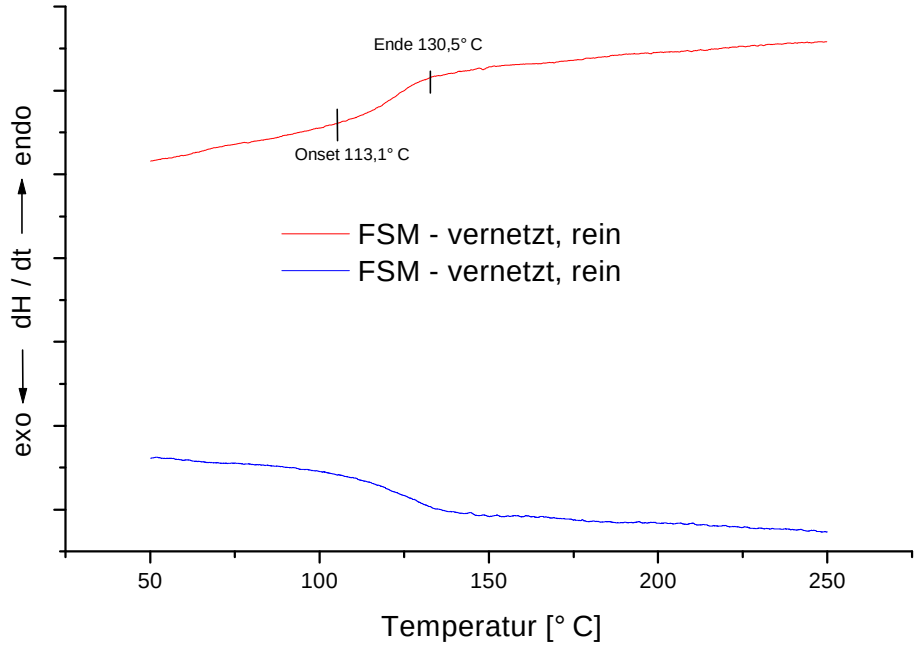


Abb. 22: DSC – Diagramm eines vernetzten Produktes auf Basis des Harzes 8656 F

Die linearen Produkte haben einen Schmelzpunkt, der erwartungsgemäß mit dem Molekulargewicht des eingesetzten Novolaks und der Vollständigkeit der Umesterung steigt. Er liegt bei hohen Umsätzen im Bereich zwischen 65° C (Harz 8656 F) und 135° C (Harz 0205 DF 01). Zersetzungserscheinungen bei höheren Temperaturen bis 300° C traten nicht auf.

II.1.7 Untersuchungen zur Compoundierung

Die synthetisierten vernetzten und linearen Produkte (und ggf. auch unterschiedliche Zwischenprodukte) wurden zunächst im Haacke-Kneter in Polyamid compoundiert. Als Polyamide kamen verschiedene PA 6 - (BASF AG) und PA 12 - (Degussa AG) Typen zum Einsatz.
Die Compoundiertemperaturen variierten entsprechend zwischen 230 und 250° C.

<u>Vernetzte Produkte</u>
Wie zu erwarten war, verlief die Additivierung nicht oxidierter vernetzter Produkte in Polyamid 6 unter starkem Drehmoment - und Temperaturanstieg (Haake – Kneter, Abbildung 23). Dafür war die hohe chemische Reaktivität dieser Materialien verantwortlich, die sich nicht zuletzt in der hydrolytischen Instabilität ausdrückte und schließlich zu sauren Gruppen führte, die Vernetzungsreaktionen der Polyamidmatrix verursachten.

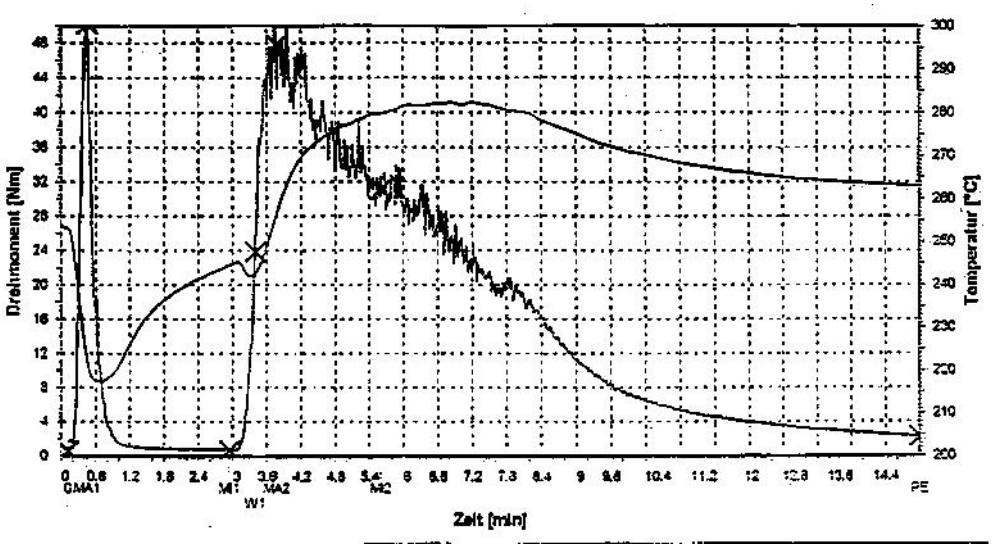


Abb. 23: Drehmoment – und Temperaturverlauf während einer Additivierung im Haake – Kneter (PA6 / 10% vernetztes Umesterungsprodukt)

Es war daher wesentliches Ziel, diese Effekte durch Oxidation der Phosphitstruktureinheiten auszuschließen.
Die oben beschriebene Oxidationsmethode ist jedoch ein heterogener Prozess. Bei den pulverisierten Partikeln beginnt dieser an der Phasengrenze und dringt von hier aus allmählich in das Innere des Festkörpers vor.
Es war demzufolge nicht auszuschließen, dass größere Teilchen nur an der Oberfläche umgesetzt wurden und einen noch nicht oxidierten und chemisch instabilen Kern besaßen (Abbildung 24).
Die vernetzten Produkte wiesen bei höheren Temperaturen einen weich-elastischen Zustand auf. Es war folglich zu erwarten, dass durch die Scherung während der Additivierung Partikel zerstört werden. Da dieser Vorgang auch nicht vollständig oxidierte Materialien betrifft, kann somit das chemisch instabile Volumen zur Wirkung gelangen. Ein solcher Fall ist in Abbildung 25a zu erkennen. Drehmoment und Temperatur stiegen während der ersten Minuten nach Zugabe des Flammschutzmittels an, wenn auch im Vergleich zu Abbildung 23

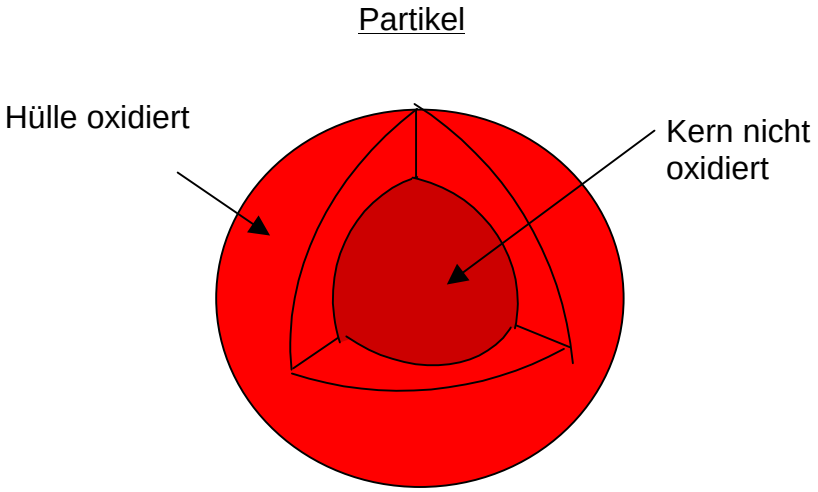


Abb. 24: Schematische Darstellung eines peripher oxidierten Partikels

in deutlich geringerem Maße. Abbildung 25b zeigt den Drehmoment- und Temperaturverlauf während der Additivierung eines nachhaltig oxidierten Produktes

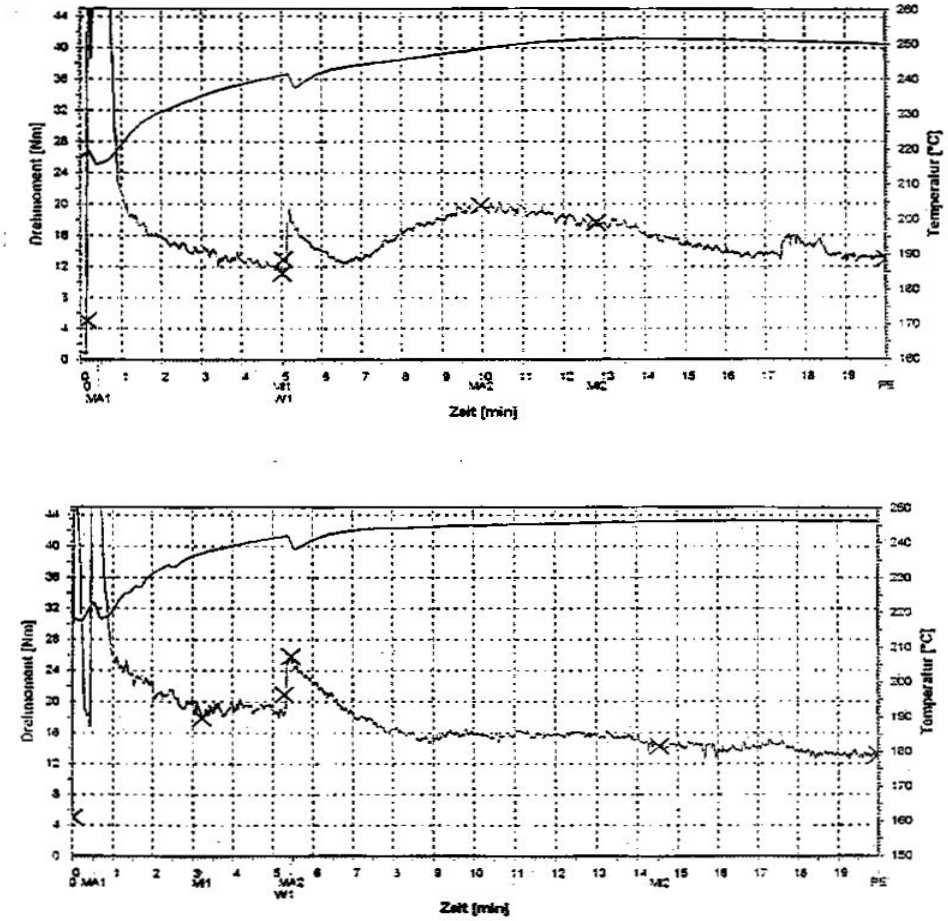


Abb. 25: Drehmoment- und Temperaturverlauf (Haake - Kneter) während der Additivierung von 10% vernetztem Umesterungsprodukt (ohne pHEB)
a, oben - nach unzureichender Oxidation
b, unten - nach nachhaltiger Oxidation

in Polyamid 6. Hier ist weder ein Drehmoment- noch ein Temperaturanstieg zu verzeichnen. Mit der oben beschriebenen Oxidationsmethode wird somit eine unproblematische Einarbeitung gewährleistet.

Abbildung 26 zeigt den Drehmoment - Temperatur -Verlauf während einer Compoundierung von 10% eines vernetzten Produktes nach der Funktionalisierung mit pHEB (VPF) in Polyamid 6 (Ultramid B3K – ungeregelt) im Haake - Kneter. Deutlich ist eine geringe, aber kontinuierliche Zunahme des Drehmomentes zu erkennen. Da bei ungefülltem Polyamid (oder bei Zugabe eines inerten Füllstoffes nach dem häufigen Durchlaufen eines Maximums) in der Regel eine allmähliche Abnahme des Drehmomentes beobachtet wird (thermischer Abbau), wird der beobachtete Drehmomentverlauf auf die diskutierte Kopplungsreaktion entsprechend Abb. 9 zurückgeführt. Der Temperaturverlauf zeigt keine Auffälligkeiten.

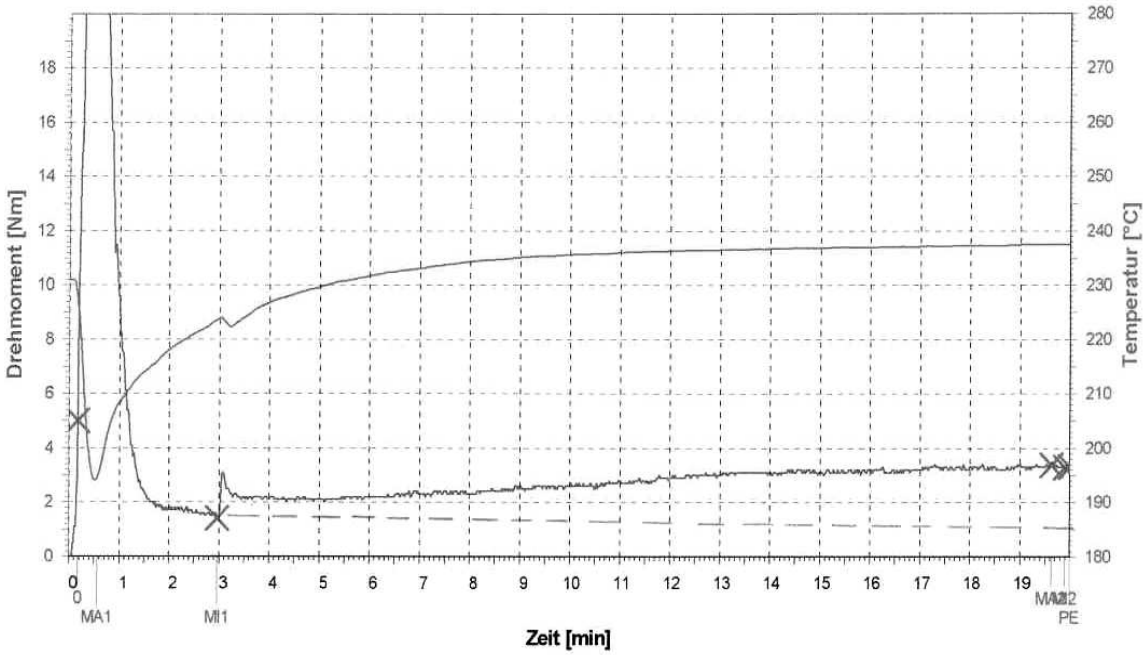


Abb. 26: Drehmoment - Temperatur - Verlauf / Haake - Kneter
PA 6 + 10% VPF

Dieser Effekt sollte durch eine Zunahme von Aminoendgruppen verstärkt werden. In Abbildung 27 ist ein Versuchsprotokoll bei Verwendung eines NH_2-geregelten PA 12 (Degussa AG) und vernetzter Endprodukte dargestellt, die über sehr große Mengen der Kopplungskomponente verfügten (Modellsubstanz, VPF-M). Der extreme Anstieg von Drehmoment und Temperatur spricht für intensive chemische Reaktionen und daraus resultierende Vernetzungen, wodurch das Konzept der Kopplungsreaktionen an der Festkörperoberfläche unterstützt wird. Geht man davon aus, dass jedes Partikel über viele potentielle reaktive Zentren verfügt, müssen die zahlreichen Verknüpfungen (selbst bei Nichtberücksichtigung der Molmassen der vernetzten Partikel) fast zu unendlichen Molekulargewichten führen. Um Vernetzungen bei den realen Systemen auszuschließen, mußte die Amidbildung durch gezielte Reduzierung reaktiver Stellen gesteuert werden.

Vernetzungen konnten auch durch Reduzierung der Aminoendgruppen - konzentration zurückgedrängt bzw. ausgeschlossen werden. Abbildung 28 zeigt dies im Fall eines COOH - geregelten PA 12.

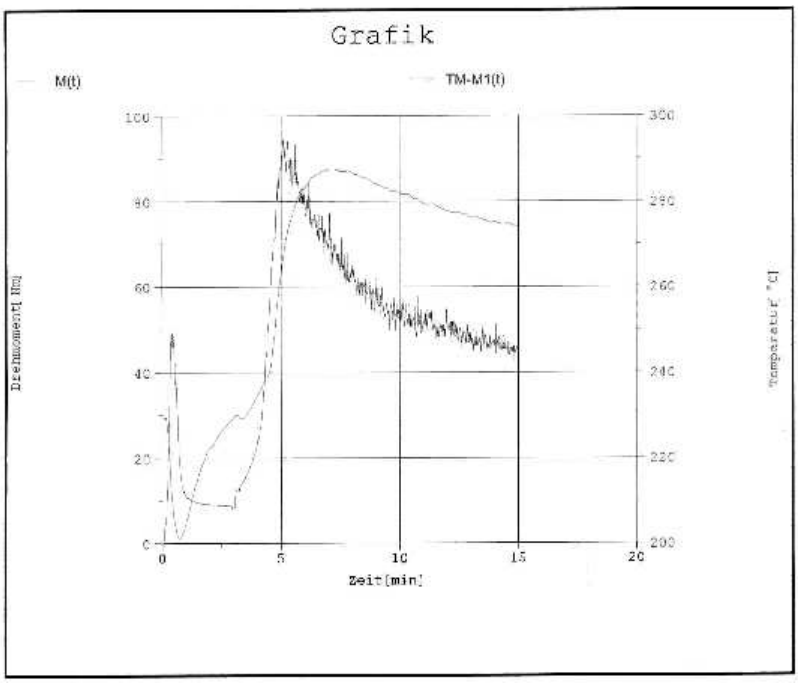


Abb. 27: Drehmoment - Temperatur - Verlauf / PA 12 (NH_2-geregelt) + 10% VPF-M

Die Anstiege von Drehmoment und Temperatur sind auf Reaktionen im Zusammenhang mit den Carboxylgruppen zurückzuführen; Kopplungen spielen

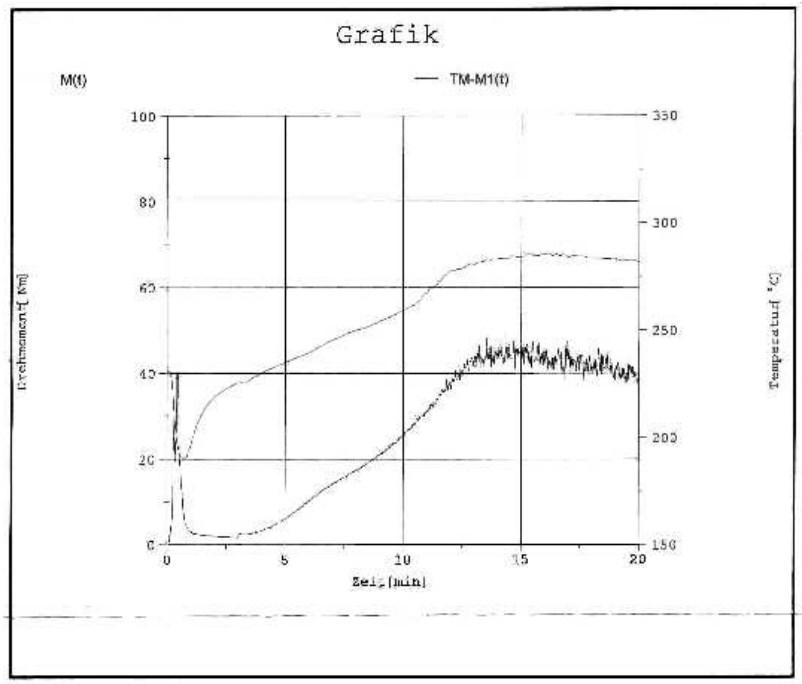


Abb. 28: Drehmoment - Temperatur - Verlauf / PA 12 (COOH-geregelt) + 10% VPF-M

keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Der geschilderte Sachverhalt wird durch die Ergebnisse von Extraktionsuntersuchungen bestätigt. Hierzu wurden die pulverisierten Compounds bei 80° C mit Phenol extrahiert und der phenolunlösliche

Anteil gravimetrisch bestimmt. Wie aus Abbildung 29 zu entnehmen ist, nimmt der lösliche Anteil mit der Zahl der NH_2-Endgruppen signifikant ab.

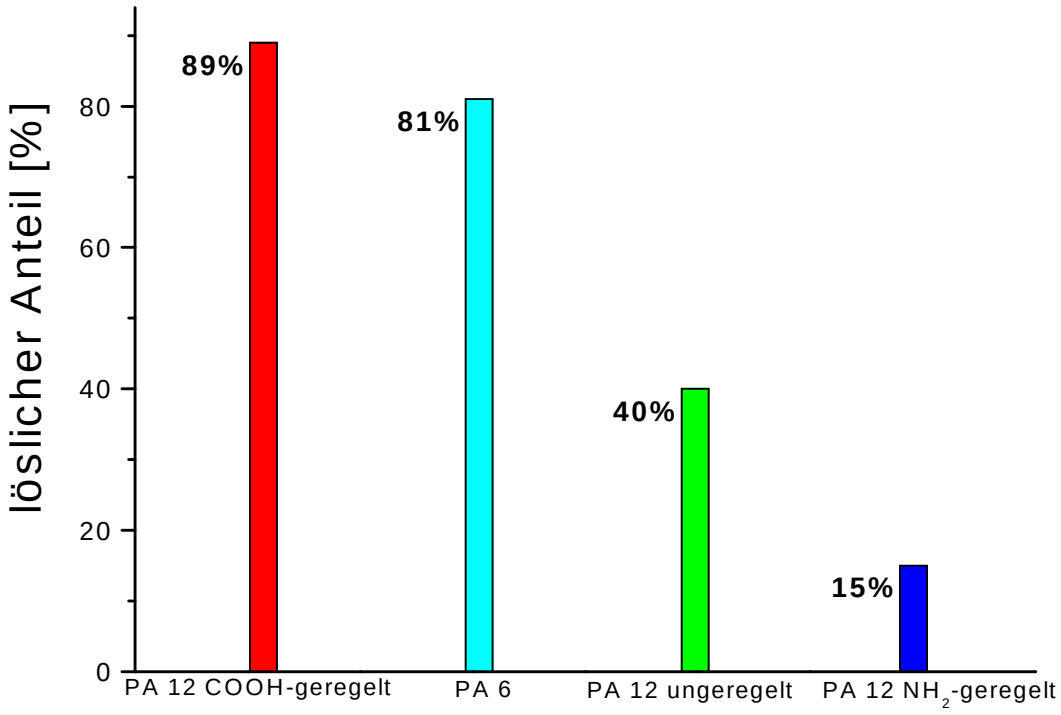


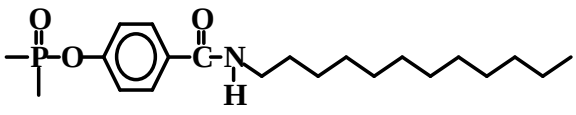
Abb. 29: Phenollöslicher Anteil von verschiedenen Polyamid-Compounds mit 10% VPF-M

Beim COOH-geregelten PA12 wurde praktisch alles Polymer gelöst, die zurückbleibende Masse entspricht in etwa dem zugesetzten Anteil an vernetztem Endprodukt. Hohe unlösliche Anteile resultierten erwartungsgemäß bei den vernetzten Compounds.
Der Compound auf Basis des Ultramids zeigt einen unlöslichen PA-Anteil, welcher etwa der gleichen Masse entspricht wie der des Additivs.

Der nicht in Phenol lösliche Anteil wurde IR-spektroskopisch untersucht. Im Mittelpunkt stand die Frage, inwieweit die Kopplungsreaktion direkt nachgewiesen werden kann.

Theoretische Möglichkeiten ergeben sich hierbei:

1. durch Intensitätsabnahme der Absorptionen der Aminoendgruppen im Compound im Vergleich zu jenen der Ausgangspolyamide,
2. durch Herausbildung von Absorptionen des aromatischen Säureamides, das durch Reaktion des pHEB-Substituenten gebildet wird.



In Abbildung 30 sind die IR-Spektren von PA12 (NH_2-geregelt, rot) und des Compounds mit 10% VPF-M (blau) wiedergegeben. Wie das Spektrum des PA12 zeigt, werden charakteristische Schwingungen der Aminogruppen größtenteils durch die deutlich intensiveren Amidabsorptionen (Amid I ≈1640cm^{-1}, Amid II ≈1530cm^{-1} , H-Brücken-gebundenes NH des Amids ≈3300cm^{-1}) überdeckt. Folglich können durch Kopplungsreaktionen hervorgerufene Intensitätsabnahmen kaum beobachtet werden.

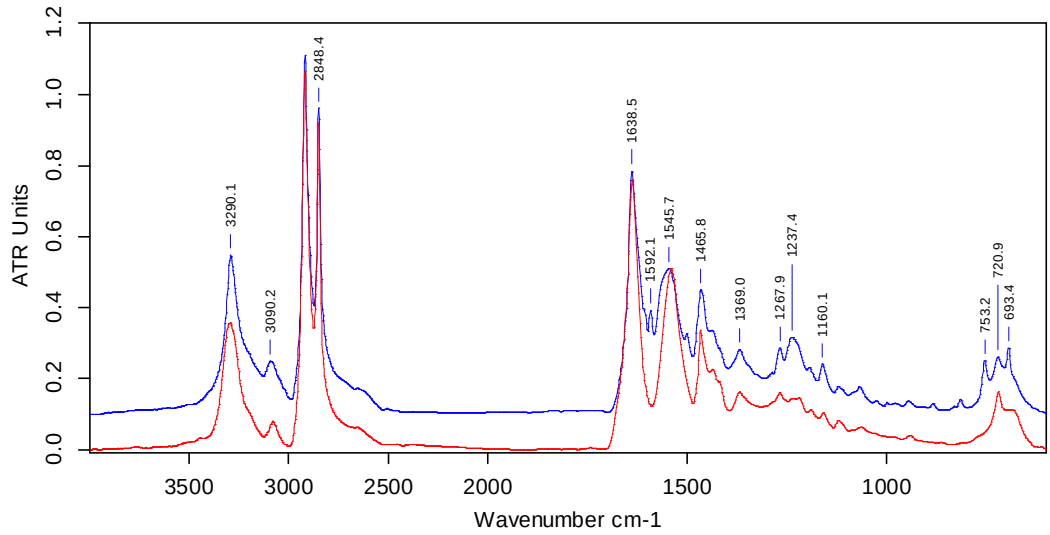


Abb. 30: IR – Spektren von PA12 (NH_2-geregelt, rot) und vom Compound mit 10% VPF-M (phenolunlöslicher Teil)

Dieser Sachverhalt wird auch durch Abbildung 31 bestätigt, wo die Spektren unterschiedlich geregelter PA12 - Typen dargestellt sind. Trotz stark differierender Gehalte an NH_2-Gruppen sind die Darstellungen in erster Näherung gleich; bei den Absorptionen dominiert das Ketteninnere gegenüber den Kettenenden.

Das Spektrum des Compounds unterscheidet sich im Prinzip nicht von dem des reinen Polyamids. Da die Probe zu fast 90% aus PA besteht und die Aufnahmetechnik oberflächenspezifisch ist (ATR), entspricht das den Erwartungen. Ein vollkommen anderes Bild wird bei Verwendung des COOH - geregelten Polyamids erhalten (Abbildung 32). Die Absorptionen des PA12 (rot) sind im Compound praktisch nicht mehr vorhanden. Ein Vergleich mit Abbildung 3 zeigt, dass lediglich die Komponente VPF-M nach der Extraktion unverändert zurückgeblieben ist. Ergänzend zu den bisherigen Ergebnissen ist damit bewiesen, dass (nahezu) aminogruppenfreie PA - Typen keine Kopplungsreaktionen eingehen.

Aussagen über die konkreten Bindungsverhältnisse zwischen Partikel und Polymeren sollten am ehesten bei den Compounds zu erwarten sein, deren phenolunlöslicher

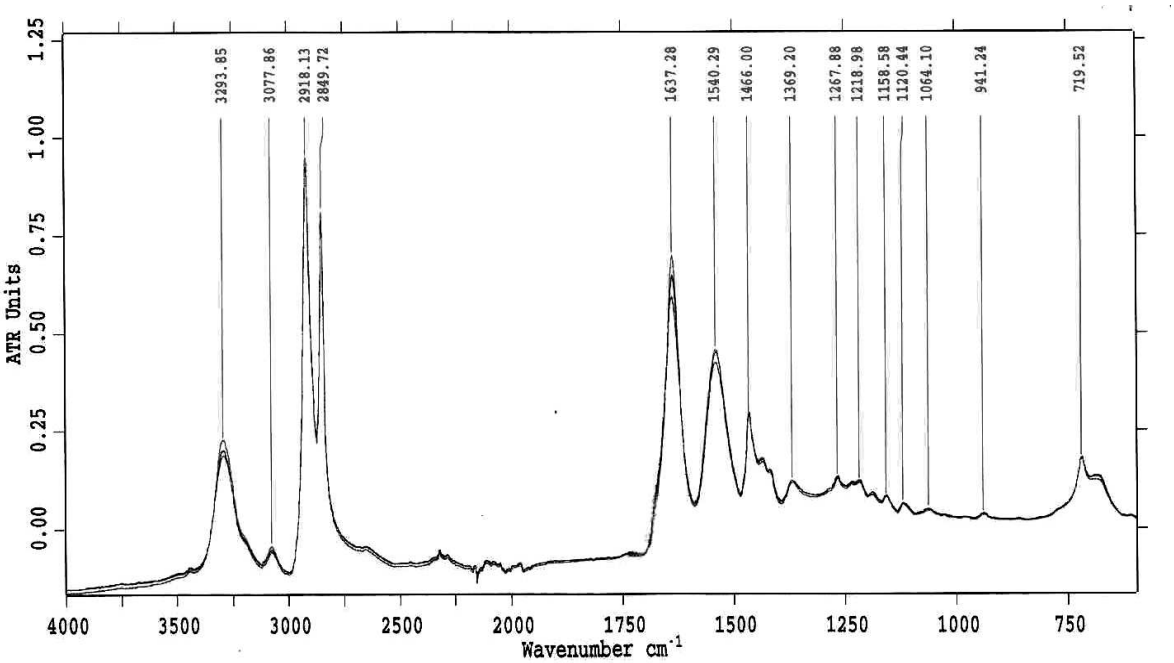


Abb. 31: IR - Spektren von PA12 (NH_2-, COOH-, ungeregelt)

Anteil ausgeglichene Proportionen zwischen beiden Komponenten besitzt. Dem scheint der Compound auf der Basis des Ultramid nahe zu kommen, in welchem nach der Extraktion etwa gleiche Mengen von Additiv und Matrix vorliegen.

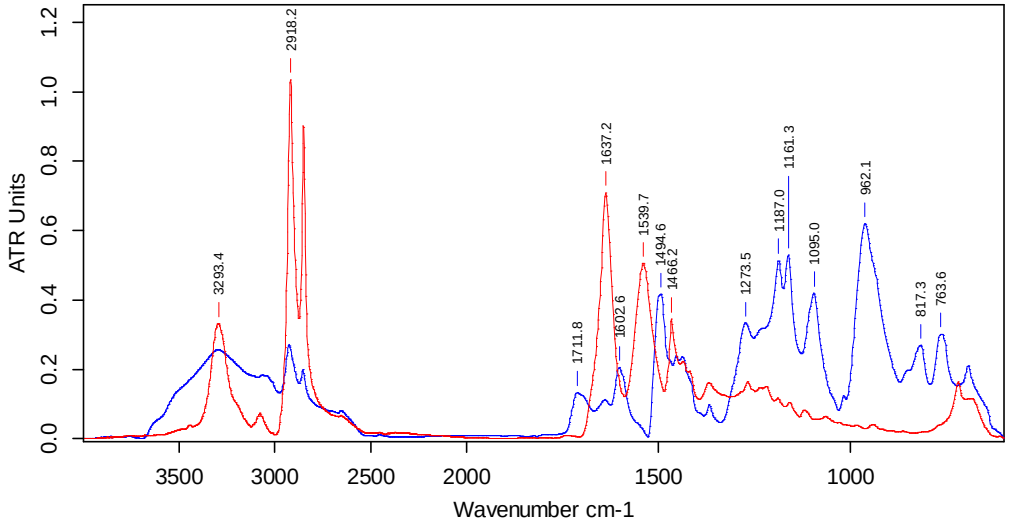


Abb. 32: IR – Spektren von PA12 (COOH-geregelt, rot) und vom Compound mit 10% VPF-M (phenolunlöslicher Teil)

Wie Abbildung 33 zeigt, treten im Spektrum des Compounds deutlich Elemente beider Bestandteile auf. Absorptionen, die eindeutig einer reaktiven Verknüpfung zugeordnet werden könnten, treten nicht auf. Allerdings könnte die Reduzierung der Carbonylbande bei 1716 cm^{-1} gegenüber dem nicht compoundierten VPF-M sowie eine Verbreiterung der Amid I - Bande in diese Richtung interpretiert werden. Beides

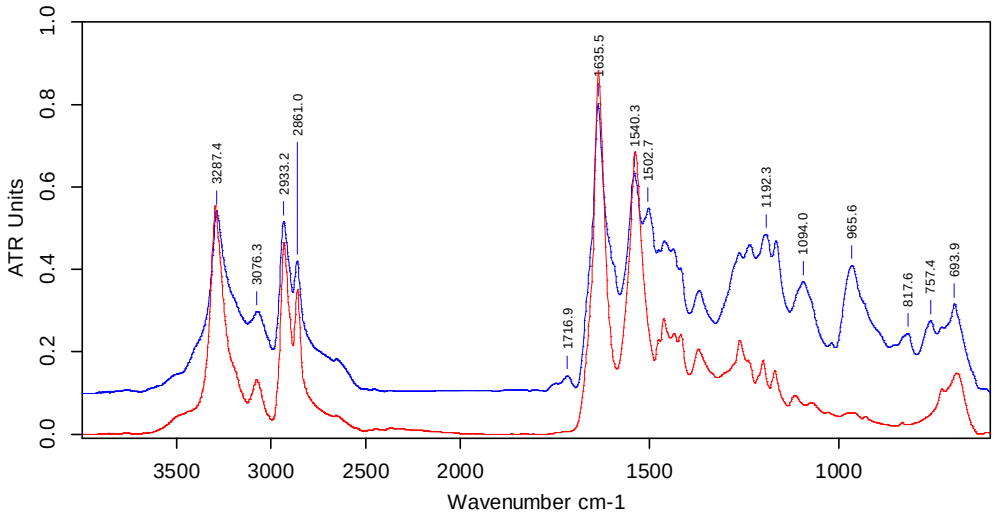


Abb. 33: IR - Spektren von PA6 und vom Compound mit 10% VPF-M (phenolunlöslicher Teil)

könnte einen Verbrauch des Esters zugunsten aromatischer Amide (Verschiebung von C=O-Intensitäten zu niedrigeren Wellenzahlen) nahe legen. Der zu beobachtende Effekt ist bei einem relativen Massenanteil der Aminogruppen im Polyamid von unter 0,05% zwangsläufig gering. Der erörterte Sachverhalt wird auch im Differenzspektrum aus dem phenolunlöslichen Anteil des Compounds PA6 / VPF-M, vermindert um das reine VPF-M, sichtbar (Abbildung 34). Sollten am Polyamid während der Compoundierung keine Veränderungen eingetreten sein, ergäben sich

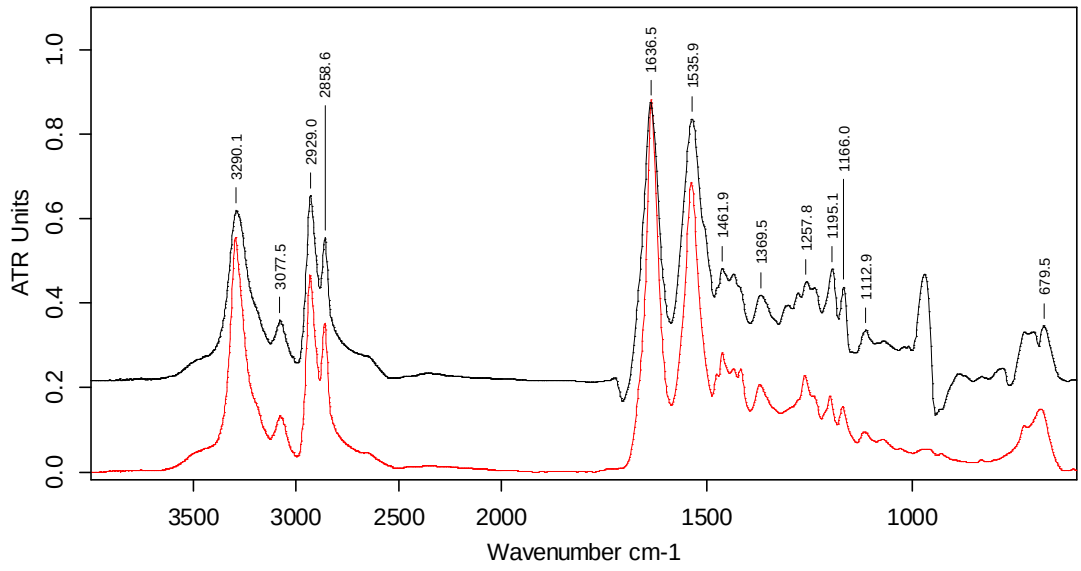


Abb. 34: Differenzspektrum Compound PA 6 / 10% VPF-M – VPF-M

im Vergleich zum Spektrum des PA6 keine Abweichungen. Das ist offensichtlich in den vorhin genannten Wellenzahlbereichen nicht der Fall.

Der nicht in Phenol lösliche Teil des Compounds PA6 / 10% VPF-M wurde DSC - Untersuchungen unterzogen. Wie Abbildung 35 zeigt, existieren beim ersten Aufheizen Maxima bei 154° C und 197° C.Temperaturen über 200° C führten zu einem kontinuierlichen Abgleiten in den exothermen Bereich. Der für das Ultramid charakteristische Schmelzpeak bei 226,4° C wurde nicht mehr beobachtet. Demzufolge weist das gebundene Polyamid keine kristallinen Anteile mehr auf. Wie ein Vergleich mit der DSC - Kurve des reinen VPF-M zeigt, sind die im Compound aufgetretenen Maxima unter 200° C wahrscheinlich konformativen Umorientierungen der polymeren Ketten an der Phasengrenze zuzuordnen. Ungestörte Wechsel-wirkungen von Polyamidmolekülen untereinander werden durch die Fixierung auf der Oberfläche verhindert.

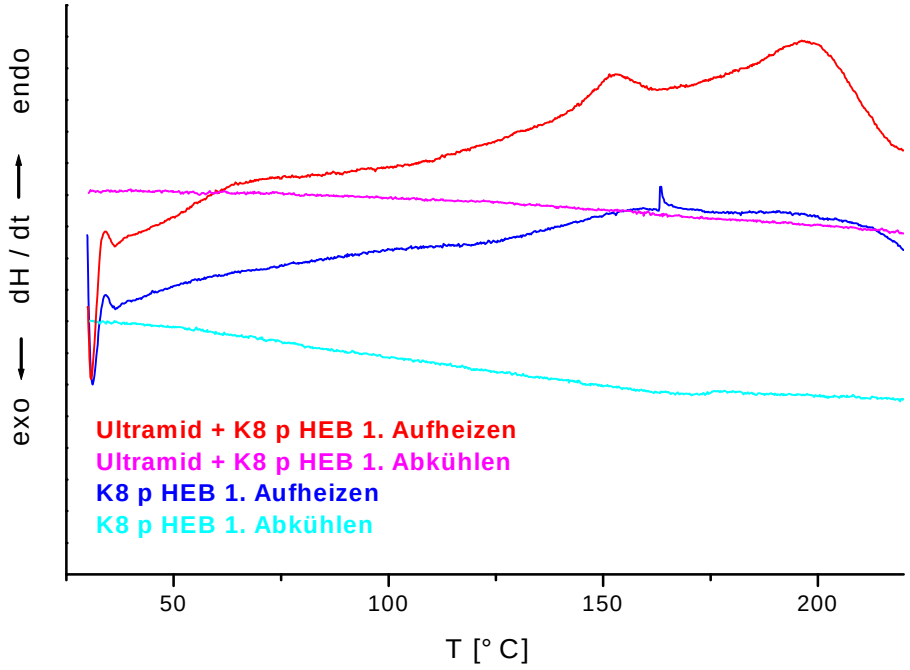


Abb. 35: DSC –Spektren der VPF-M – Materialien (K 8 p HEB = VPF-M)

An den Compounds wurden bis zu Temperaturen von 260° C DSC - Messungen vorgenommen. Vergleichend dazu wurde die gleiche Behandlung mit ungefülltem Polyamid durchgeführt. Bei allmählichem Erhitzen zeigt Ultramid bei 226,4 ° C einen Schmelzpeak. Der Kristallisationspeak liegt bei 190,5° C. Das Schmelzen verschiebt sich während der 2. Aufheizphase um weniger als 4,6° C zu niedrigeren Temperaturen, während sich das 2. Kristallisieren etwa im gleichen Bereich wiederholt (Abbildung 36).
Die Proben mit einem Anteil von 10% vernetztem Flammschutzmittel zeigen sehr ähnliche Kurvenverläufe, allerdings verschieben sich beide Maxima

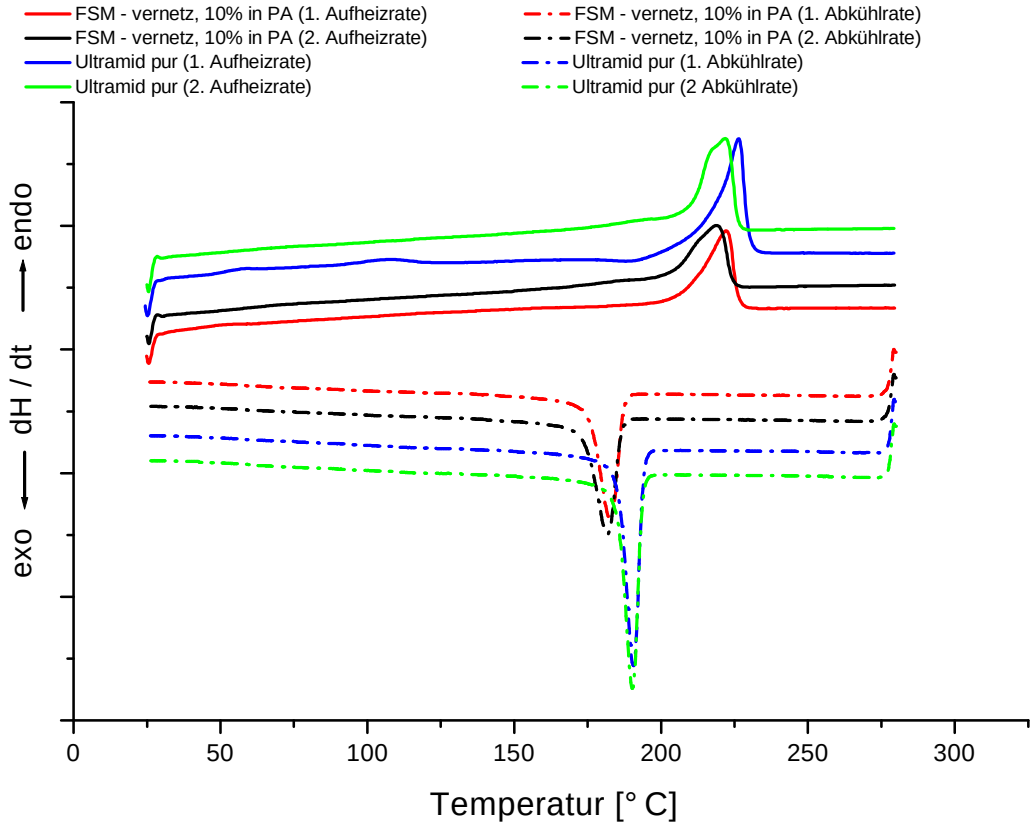
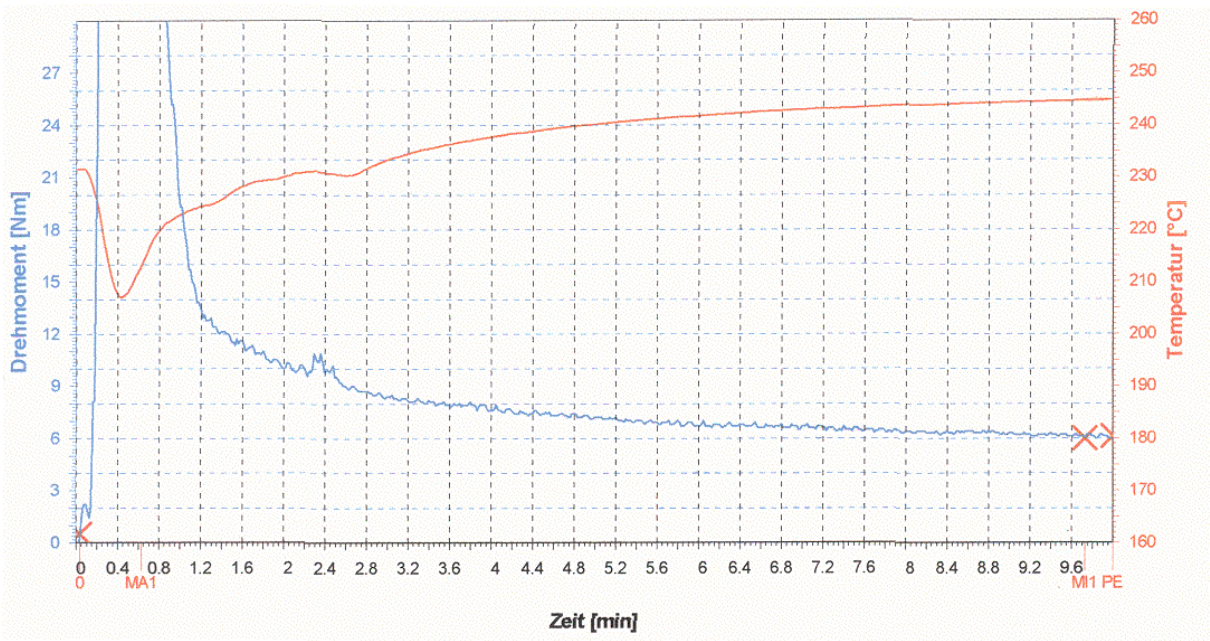


Abb. 36: DSC-Diagramm des Compounds PA6 / VPF-M (bez. als FSM) und von PA6

(Schmelzpeak: 222° C, Kristallisationspeak: 182,8° C). Demzufolge wird die Kristallinität der polymeren Matrix durch die additivierten Partikel nur wenig beeinflusst. Auch ein stärkerer Abbau des Polyamids kann ausgeschlossen werden.

Lineare Produkte

Alle synthetisierten linearen Produkte waren transparent, gelblich, hochviskos, knetbar und ab Temperaturen von 60 bis 90 ° C (molmassenabhängig) eher als Flüssigkeiten zu bezeichnen.
Die Produkte wurden analog zu den VP im Haake - Kneter verarbeitet. Wie aus Abbildung 37 (unten) zu erkennen ist, resultiert im Vergleich zum Kurvenverlauf von reinem Polyamid (Abbildung 37, oben) keine Temperaturveränderung. Das Drehmoment bleibt nach dem Aufschmelzen der Materialien jedoch etwas erniedrigt. Das ist auf die geringere Viskosität dieser Substanzen zurückzuführen. Erwartungsgemäß wird dieser Effekt durch größere Zugabemengen (in der Abbildung 7,5 und 15%) und abnehmendes Molekulargewicht des Additivs verstärkt.
Abb. 38 zeigt die DSC-Diagramme der PA6 - Compounds mit 7,5 und 15% LP.



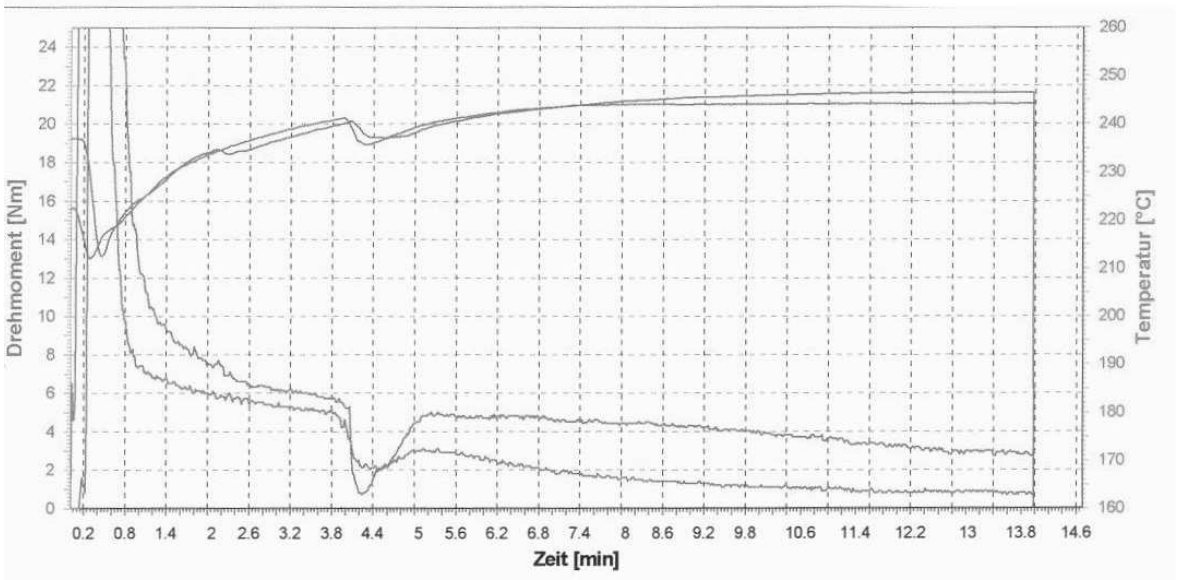


Abb. 37: Drehmoment - und Temperaturverlauf während des Knetens von ungefülltem Polyamid im Haake - Kneter (oben), während der Additivierung von 7,5% lineares Produkt (LP, blau), und 15% LP (grün)

Die Materialien, in denen die linearen Produkte mit einem Anteil von 7,5% eingearbeitet wurden, zeigen gegenüber ungefülltem Polyamid Verschiebung des Schmelzpeaks um 2,6° C und des Kristallisationspeaks um 9,1° C zu niedrigeren Temperaturen. Wird der LP-Gehalt auf 15% erhöht, steigt die Temperaturdifferenz beim Schmelzen auf 4,6° C, während die Kristallisation keine Änderung zeigt. Die zweite Aufheiz- und Abkühlphase unterscheidet sich kaum vom ersten Durchlauf.

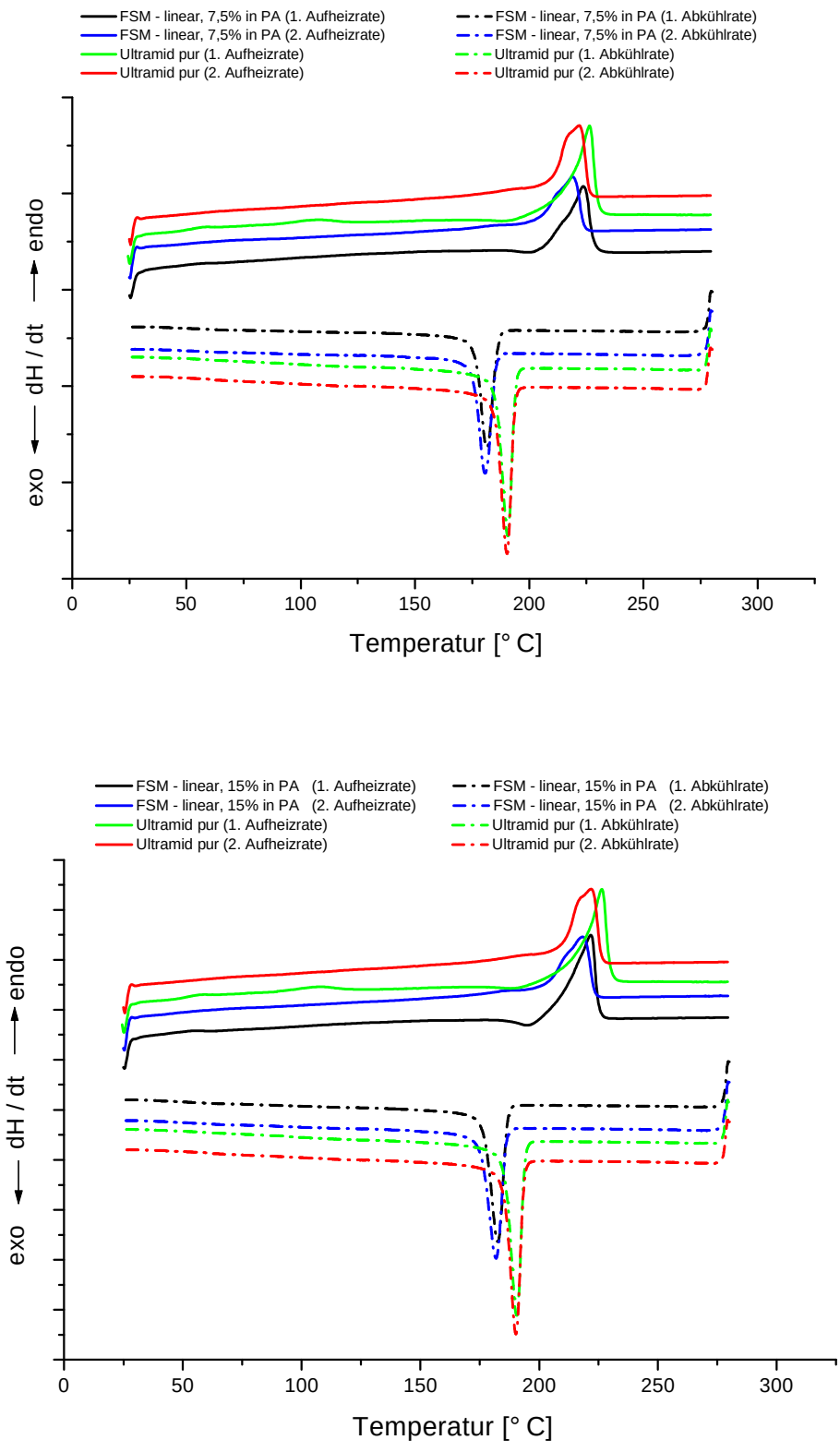


Abb. 38: DSC - Diagramme von Polyamid 6 und dem Compound mit 7,5% (oben) und 15% LP (unten), (FSM linear = LP)

Teilkristallinität und Molekulargewicht des Polyamids werden, ähnlich wie bei den vernetzten Produkten, durch die Additivierung der linearen Materialien nicht oder nur sehr geringfügig beeinflusst. Dieses Ergebnis unterstreicht die entscheidende Rolle

der Oxidation der Umesterungsprodukte für die Beibehaltung der guten mechanische und thermische Eigenschaften des Polyamids.

Wie bei den vernetzten Produkten wurden auch LP für Modelluntersuchungen bzgl. der Kopplungsreaktion mit einem besonders hohen Anteil an pHEB ausgerüstet (LPF-M).
Unter der Voraussetzung, dass das Flammschutzadditiv 10 Ma.%-ig in Polyamid eingearbeitet wird, kann bei dem relativ niedermolekularen Produkt nur ein geringer Teil der additivierten Oligomere reaktiv gebunden werden. Weiterhin begrenzend auf die Intensität der Kopplungsreaktion wirkt der Gehalt an Aminoendgruppen des bisher herangezogenen Polyamids. Für die Untersuchungen wurde deshalb auf ein NH_2-geregeltes PA6 mit einem Aminogruppengehalt von 70 µmol/g zurückgegriffen. Um eine möglichst vollständige Umsetzung der Aminogruppen zu erreichen, wurden abweichend von den üblichen Mengenverhältnissen und Verweilzeiten 33% LPF-M über 20 Minuten bei 230° Ccompoundiert (Gleichung in Abb. 39).

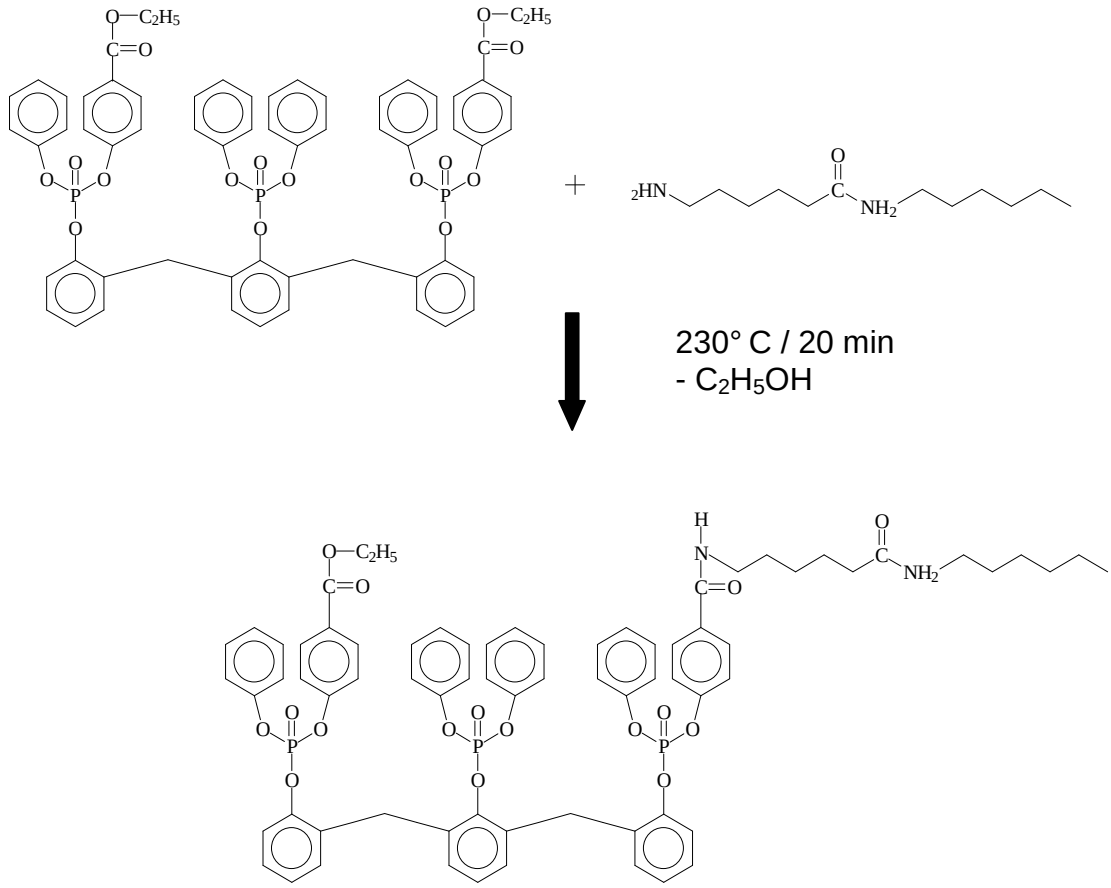


Abb. 39: Homogene Kopplungsreaktion von LPF-M in PA 6

Anschließend wurde das Material gemahlen und bis zur Massekonstanz im Soxhlet mit $CHCl_3$ extrahiert. Vergleichend dazu wurde ein Compound aus dem benzoatfreien linearen Produkt auf Basis des Novolaks 8656 F unter sonst identischen Bedingungen hergestellt und gleichfalls der $CHCl_3$-Extraktion unterzogen.
Chloroform ist für beide LPF - Varianten ein sehr gutes Lösungsmittel. Polyamid dagegen löst sich in diesem Medium nicht. Durch intensive Behandlung mit Methanol

sollte der nicht gekoppelte Teil des Additivs nahezu vollständig entfernbar sein. Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse der Extraktionsversuche. Von 33% konnte im Fall der pHEB-freien Variante 32,1% extraktiv entfernt werden. Dagegen war der lösbare Anteil des P-Novolaks, der mit der Kopplungskomponente ausgerüstet war, signifikant kleiner und betrug lediglich 28,4%. Bei einem mittleren Molekulargewicht des LPF-M von etwa 1100 g/mol entspricht der unlösliche Anteil von 4,9% einem Umsatz der NH_2-Gruppen von 95,4%. Da der Fehler des gravimetrischen Extraktionsverfahrens nur bei etwa 3 - bis 5 % liegt (nicht extrahierbarer Anteil bei Vergleichsprobe), muss das Ergebnis auf die Kopplungsreaktion zurückgeführt werden.
IR - spektroskopische Untersuchungen konnten auf Grund des geringen relativen Masseanteils der neuen Amidfunktion nicht zur Bestätigung herangezogen werden.

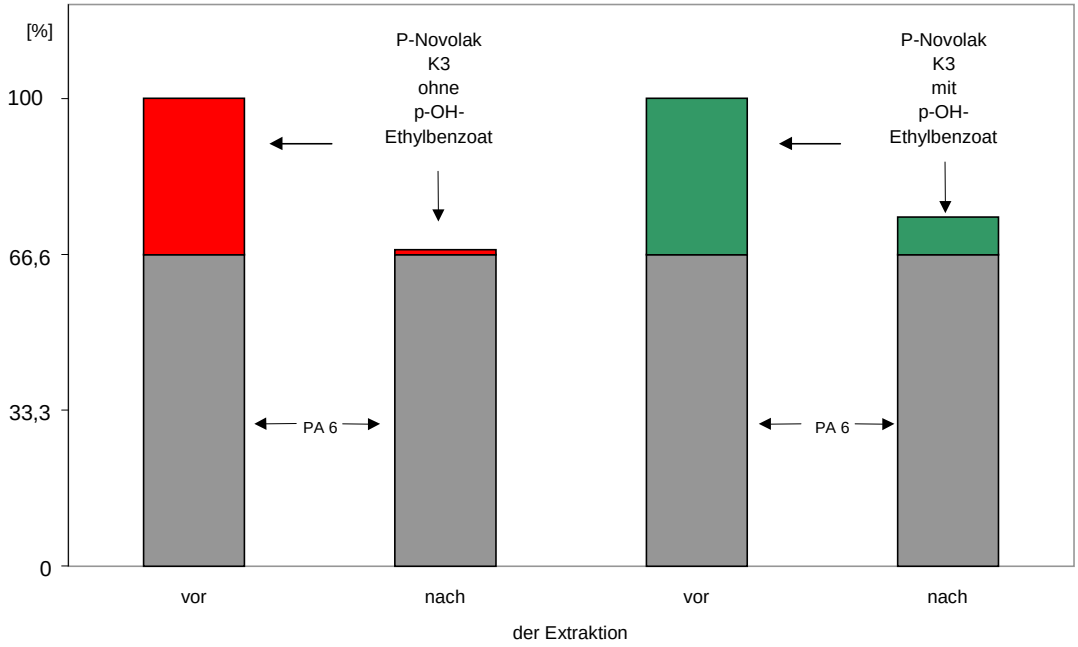


Abb. 40: Prozentuale Zusammensetzung der Compounds auf Basis PA6 / LPF-M (hier bez. als K3 + pHEB) vor und nach der Extraktion

II.1.8 Weitergehende Modifizierung der linearen Produkte

Erweiternd zu den bisher vorgestellten Synthesekonzepten wurde versucht, die linearen Produkte in Richtung weiterer Flammwidrigkeit zu modifizieren. Hierzu gehören Versuche zum Einbau von Melamin in verschiedene LP entsprechend des Reaktionsschemas in Abb. 41 sowie einer Nachvernetzung von LP durch Umsetzung mit Urotropin. Beide Untersuchungsrichtungen führten entweder nicht zu den gewünschten Produkten (LP+Melamin) oder bewirkten keine Reduzierung der Brennbarkeit entsprechend ausgerüsteter Compounds und sollen an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden.

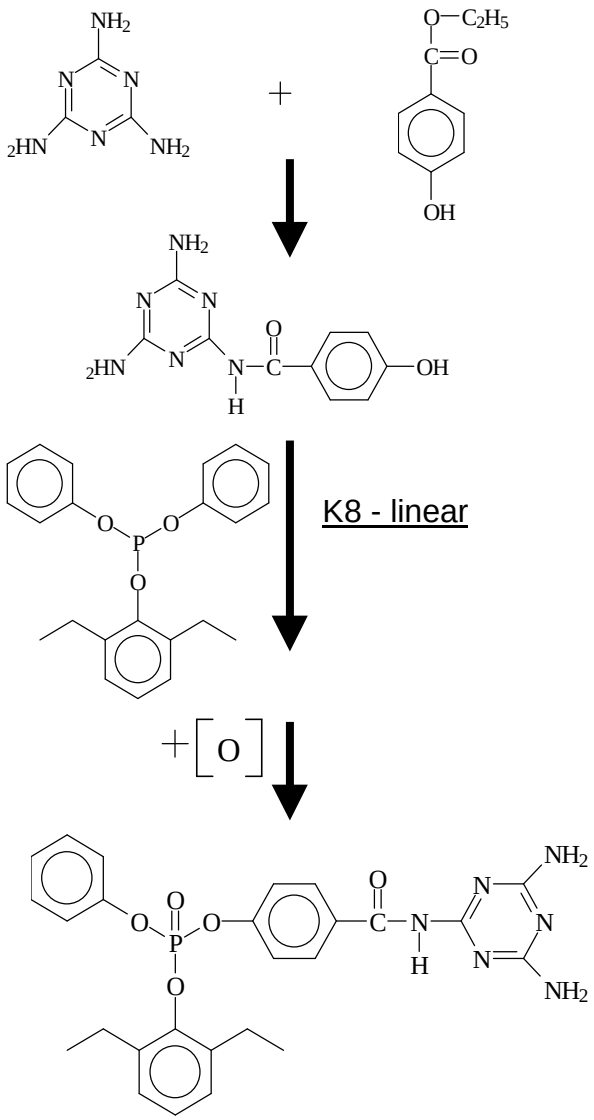


Abb. 41: Modifizierung der LP mit Melamin

II.1.9 Brandverhalten und mechanische Eigenschaften

Zur Beurteilung des Brandverhaltens wurden sowohl die reinen Additivs, als auch entsprechende Polyamid-Compounds herangezogen. Im letzteren Fall wurden von ausgesuchten Materialien genormte Probekörper spritzgegossen und nach der amerikanischen Brandschutznorm UL 94 geprüft.
Die Bewertung des Brandverhaltens der reinen Flammschutzkomponenten erschien sinnvoll, damit bereits im Verlaufe der Entwicklungsarbeiten die Synthesekonzepte kontinuierlich in Richtung zunehmender Flammwidrigkeit der Produkte ausgerichtet werden konnten. Hierzu wurde auf eine Methode zurückgegriffen, die während der Projektlaufzeit am IPF entwickelt und patentiert wurde. Dabei wurden definierte Materialmengen bezüglich ihrer Entflammbarkeit und hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Aufrechterhaltung eines voll entwickelten Feuers (nach dem „Flash over“) unter definierten Bedingungen kombiniert untersucht.
Zur Probenpräparation wurden jeweils 200 mg Substanz in schalenförmige Probenträger eingewogen und konditioniert. Anschließend wurden die Proben mittels

eines Trägergestells in definiertem Abstand im oberen Flammenbereich eines betriebsbereiten Bunsenbrenners positioniert. Die Brennereinstellungen (Gasstrom, Luftzufuhr) wurden fixiert und während der Messungen konstant gehalten. Die Intensität der Flamme wurde so gewählt, dass ein allmähliches Erhitzen der Proben möglich war und ein sofortiges Entzünden brennbarer Pyrolysegase erfolgte.
Nach dem Beginn des Beflammens wurden die Zeiten gemessen, die bis zum ersten sichtbaren Brennen der Probe verstreicht (Entzündungszeit-EZ) und welche die Probe nach definiertem Weiterbeflammen über 6 Sekunden nachbrennt (Nachbrennzeit-NBZ). Nach dem spezifischen Methodenaufbau sollte erwartet werden, dass ein Material in erster Näherung um so weniger brennbar ist, je später es entflammt und je weniger lange es nach dem zeitlich limitierten Weiterbeflammen nachbrennt. Bezogen auf die Darstellungsform in Abbildung 42 zeichnen sich die am wenigsten brennbaren Materialien folglich dadurch aus, dass sie durch den kürzesten Balken repräsentiert werden und am weitesten rechts abgebildet sind.
In Abb. 42 sind die Messergebnisse von Ausgangsnovolaken, von mehreren vernetzten sowie linearen Produkten und von kommerziellen Flammschutzmitteln vergleichend dargestellt. Folgendes wird ersichtlich:

- die Flammwidrigkeit der Ausgangsnovolake nimmt mit dem Molekulargewicht zu,
- die Flammwidrigkeit der Ausgangsnovolake nimmt durch die Phosphormodifizierung zu,
- die Flammwidrigkeit der VPF und LPF nimmt mit dem Molekulargewicht der Ausgangsnovolake zu
- die Flammwidrigkeit der LPF ist deutlich höher als jene der VPF

Entsprechend weisen die LPF auf Basis der höchsten Novolak-Molekulargewichte (0205 DF 04, 0205 DF 01) die besten Flammwidrigkeiten auf und sind in ihrer EZ-/NBZ-Bilanz partiell besser oder vergleichbar gut wie kommerzielle Flammschutzmittel (Triphenylphosphat, Resorcinyl(bis-)diphenylphosphat). Hierdurch wird die prinzipielle Richtigkeit des Konzeptes zur Herstellung von Flammschutzmitteln auf der dargestellten Basis unterstrichen.

Die erläuterte Unterschiedlichkeit im Brandverhalten zwischen linearen und vernetzten Produkten wurden auch an entsprechenden Polyamid-Compounds und Probekörpern deutlich. Tabelle 4 gibt das Brandverhalten verschiedener Materialien nach Additivierung von 10% des VPF auf Basis des Novolaks 0205DF04 wieder.
Es ist offensichtlich, dass PA12 deutlich länger brennt als PA6, was sicherlich auf den höheren Kohlenwasserstoffgehalt zurückzuführen ist. Die entsprechenden PA12-Compounds zeigen keine signifikante Beeinflussung durch die Zugabe von VPF. Mögliche Effekte werden durch die Brandlast der Matrix überdeckt. Das die Compounds auf Basis PA12 (NH_2-geregelt) und PA12 (ungeregelt) gegenüber den reinen Polyamiden längere Nachbrennzeiten aufweisen, muss auf die während der Compoundierung eingetretene Vernetzung zurückgeführt werden.
Eine deutliche Reduzierung der Nachbrennzeit auf nur noch 42% erfolgte bei den PA6-Compounds (Ultramid B3). Jedoch konnten diese Tendenzen bei den Tests nach UL94 V nicht beobachtet werden. Durch die Compoundierung der VP wurde das thermische Fließverhalten des Materials beeinflusst. Es kam dadurch zu einem verzögerten Abtropfen geschmolzener Bestandteile, was bei unmodifiziertem

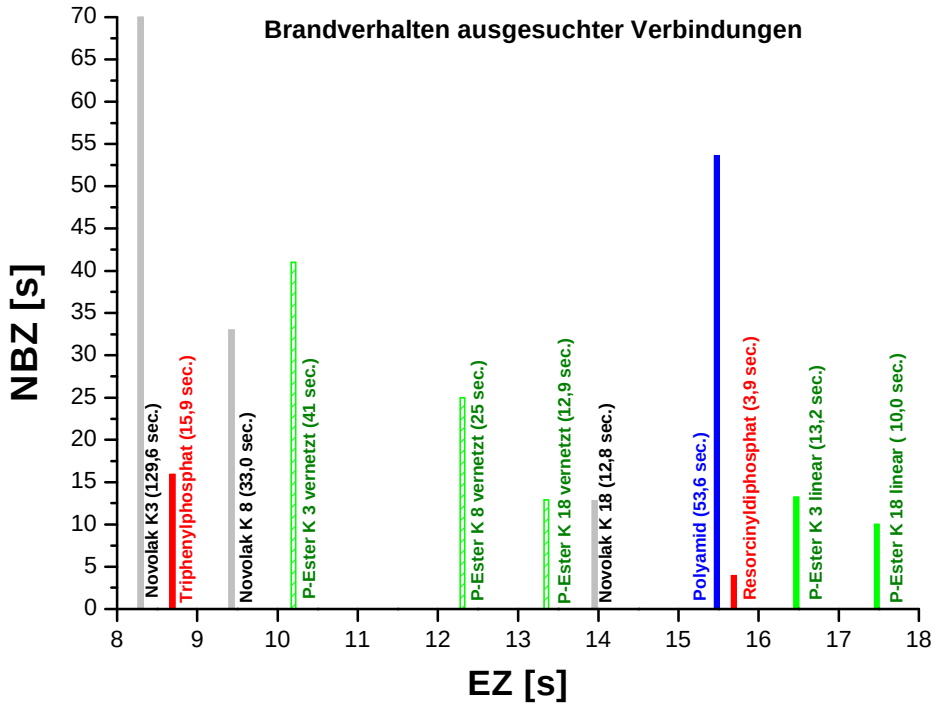


Abb. 42: EZ- und NBZ der untersuchten Materialien (jew. 10 Wiederholungs-messungen)
(Novolak K3 = 8656F, K8 = 0205DF04, K18 = 0205DF01,
P-Ester K3 [K8, K18] vernetzt = VPF auf Basis Nov. 8656F [0205DF04, 0205DF01],
P-Ester K3 [K8, K18] linear = LPF auf Basis Nov. 8656F [0205DF04, 0205DF01],
in Klammern: exakte NBZ)

Polyamid häufig zum Erlöschen des Probekörpers führt. Dadurch brannten die Probekörper länger und in einzelnen Fällen vollständig ab. Hierfür wird auch ein als „Dochteffekt“ bezeichnetes Phänomen verantwortlich sein. Dieser kinetische Effekt wird bspw. bei glasfaserhaltigen oder PTFE-Pulver-haltigen Polyamiden und anderen Thermoplasten beobachtet, wo die Compoundierung von heterogenen, aber eigentlich nicht brennbaren Materialien zu einer signifikanten Verschlechterung der Brandprüfergebnisse führt. Alle anderen VP- Compounds (einschließlich jener auf Basis von Kresolnovolaken, bei unterschiedlichen Gehalten von pHEB und Compoundierungsgraden) zeigten analoge Resultate.
Bei der Compoundierung von linearen Produkten wird eine homogene, molekulare Verteilung des Additivs im Polyamid erreicht. Damit ist eine der Ursachen für das Brandverhalten der Proben mit vernetzten Produkten ausgeschlossen. Wie Untersuchungen in Anlehnung an UL-94 ergaben, erloschen die brennenden Probekörper häufig innerhalb von 5 -10 Sekunden. Da auftretendes Abtropfen (vorwiegend nach dem zweiten Beflammen) partiell zum Entzünden der Testwatte führte (entsprechend UL 94-Vorschrift wird diese unterhalb des Probekörpers ausgebreitet), resultierte in mehreren Fällen die Einstufung V2. Einzelne Prüfserien lieferten auch Ergebnisse nach V1; diese waren aber nicht vollständig reproduzierbar. Die besten Ergebnisse wurden mit Ultramid B3 bei Gehalten von 10% LP auf Basis des Nov. 0205DF01 und 15% LP auf Basis des Nov. 0205DF04 erzielt.

		Matrix			
		PA 6	**PA12 (NH_2-geregelt)**	**PA12 (ungeregelt)**	**PA12 (COOH-geregelt)**
Nach-brenn-zeit	PA	53,6 s	107 s	101 s	112 s
	Com-pound	22,5 s	>107 s	>101 s	91 s
in Anlehnung an UL 94 V	PA	V 2	keine Einstufung	-	keine Einstufung
	Com-pound	keine Einstufung, partiell V 2	keine Einstufung	-	keine Einstufung

Tab. 4: Brandverhalten von PA-Compounds nach Additivierung von 10% des VPF auf Basis des Novolaks 0205DF04

Grundsätzlich war festzustellen, dass die Compounds unter Verwendung der vernetzten Produkte eine Tendenz zur Versprödung aufwiesen. Die Versprödung war bei PA12 stärker als bei PA6. Bei PA12 nahm diese vom COOH-geregelten zum ungeregelten und weiter zum NH_2-geregelten Polymer zu. Zu einem nicht unerheblichen Teil können diese Tendenzen auf einen zu hohen Grad der reaktiven Kopplung mit den unterschiedlichen PA12-Typen zurückgeführt werden.
Weiterhin zeigten sich Abhängigkeiten von der Partikelgröße, wobei sich die kleinsten Korngrößenfraktionen offensichtlich am günstigsten auf das Eigenschaftsprofil auswirkten. Bei PA6 wurde ebenfalls eine Beeinflussung durch den pHEB-Gehalt der VPF beobachtet, wobei wahrscheinlich mittlere Kopplungsgrade zwischen Partikel und Matrix zu den besten mechanischen Eigenschaften führen.
Bei den LP-Compounds war keine Versprödung zu beobachten. Vielmehr kam es durch eine gewisse Weichmacherwirkung des Additivs zu einer Flexibilitätszunahme.

Entgegen den Zielvorgaben des Vorhabens, erreichten die untersuchten Materialien auf Basis der vernetzten und linearen phosphormodifizierten Novolake nicht die Einstufung hinsichtlich des Brandverhaltens nach UL 94 V0. Hierbei können durchaus Ursachen mit verantwortlich sein, die im spezifischen methodischen Aufbau des Testverfahrens zu suchen sind. So zeigen bspw. einzelne, im Rahmen des Projektes entwickelte Materialien nach anderen Untersuchungsmethoden bessere

Ergebnisse, als bereits industriell verarbeitete Formulierungen, die nach UL 94 V0 bestehen. Da vor allem die Elektro- und Elektronikindustrie für ein durchsetzungsstarkes, marktrelevantes Produkt nicht auf die weltweit angestrebte Einstufung V0 verzichten kann, wurde auf eine abschließende und detaillierte Untersuchung der mechanischen Eigenschaften durch standardisierte Verfahren an definierten Prüfkörpern verzichtet.

ERROR: undefined
OFFENDING COMMAND:

STACK: