



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Oxyimide als neuartige additive Flammenschutzmittel für technische Kunststoffe

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

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

Dissertation

von

Bianca Spieß, M. Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn
Zweitgutachter: Prof. Dr. Rudolf Pfaendner

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung:

07. März 2023

Tag der mündlichen Prüfung:

04. Mai 2023

Spieß, Bianca: Oxyimide als neuartige additive Flammenschutzmittel für technische Kunststoffe

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-238075

Tag der mündlichen Prüfung: 04.05.2023

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-SA 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2018 bis April 2021 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn (Technische Universität Darmstadt) am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF Darmstadt in der Gruppe Additivierung durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Posterbeitrag

Bianca Spieß, Alba Lülsdorf-Martinez, Elke Metzsch-Zilligen, Rudolf Pfaendner

„Investigation of flame retardancy by IR camera during UL94 testing”

European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, FRPM 2019, 26.06.2019 – 28.06.2019, Turku, Finnland

Bianca Spieß, Elke Metzsch-Zilligen, Rudolf Pfaendner

„A new class of oxyimides: oxyimide ethers and their use as flame retardants”

European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, FRPM 2021, 29.08.2021 – 01.09.2021, Budapest, Ungarn

Publikationen:

Bianca Spieß, Elke Metzsch-Zilligen, Rudolf Pfaendner

„Mechanistic evaluation of flame retardants during UL94 standard testing via IR-camera”

In: Polymer Testing (103). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107320>.

Bianca Spieß, Elke Metzsch-Zilligen, Rudolf Pfaendner

„A New Class of Oxyimides: Oxyimide Ethers and their Use as Flame Retardants”

In: Macromol. Mater. Eng. (306). 10.1002/mame.202000650.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn, der mir als mein betreuender Professor die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotionsarbeit an der TU Darmstadt in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Systemzuverlässigkeit und Betriebsfestigkeit LBF Darmstadt durchzuführen.

Insbesondere möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Rudolf Pfaendner für die regelmäßigen gedanklichen Anregungen und die Stelle am Fraunhofer Institut LBF sowie bei Frau Dr. Elke Metzsch-Zilligen für die Unterstützung und den Austausch bedanken.

Danke auch an die Kolleginnen und Kollegen, die die Arbeitstage mit einem Witz oder einem Lächeln versüßt haben. Der fachliche Austausch hat mich in vielen Punkten meinen Zielen nähergebracht.

Ein großer Dank gilt meinen Freunden – ohne euch hätte ich diese Dissertation nie fertigstellen können. Besonders bedanken möchte ich mich bei Daniel Kaiser, Annika Kaiser, Theresa Busch und meinem Partner Jan Maaß für das jederzeit offene Ohr und die vielen Stunden, in denen ihr meinen Beschwerden zugehört habt. Danke für eure seelisch-moralische Unterstützung.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Familie: Robert Spieß, Angelina Spieß und Julian Spieß. Danke für die aufbauenden Worte und die vielen, teilweise fachfremden Ideen, die diese Arbeit erst ermöglicht haben.

Abschließender Dank gilt all jenen, die die Verschriftlichung dieser Arbeit gelesen haben und mir mit ihren korrigierenden Anmerkungen eine verbesserte Darstellung ermöglichten. Danke Herr Prof. Dr. Matthias Rehahn, Herr Prof. Dr. Rudolf Pfaendner, Frau Dr. Elke Metzsch-Zilligen, Dr. Andreas Brechtel, Robert Spieß und meinem Partner Jan Maaß für die Zeit und die konstruktive Kritik.

„Viel mehr als unsere Fähigkeiten sind es unsere Entscheidungen, die zeigen, wer wir wirklich sind.“

J.K. Rowling, Harry Potter und die Kammer des Schreckens

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vi
Abkürzungsverzeichnis	viii
1 Einführung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Allgemeine Übersicht über Kunststoffe	3
2.2 Spezifikation der verwendeten technischen Kunststoffe PA6 und PBT	4
2.3 Kunststoffbrände und Flammschutzmittel als potenzielle Lösung	8
2.4 Spezifischer Flammschutz in den genannten technischen Kunststoffen	13
2.5 Die bisherige Verwendung der Stoffklasse der Oxyimide	15
2.6 Analytik von Flammschutzmitteln: Low-scale Brandtests	16
2.7 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bestimmen: Molecular Modelling	17
3 Zielsetzung und Konzept	19
3.1 Zielsetzung	19
3.2 Konzept der vorliegenden Dissertation	20
3.2.1 Synthesestrategie	20
3.2.2 Performancevergleich mit Standards	21
3.2.3 Brandverhalten und analytische Brandtests	21
3.2.4 Methodisches Vorgehen	22
4 Ergebnisse und Diskussion	25
4.1 Synthesen und Syntheseoptimierung	25
4.1.1 Oxyimidester	27
4.1.2 Oxyimidether	32
4.1.3 Polymere Oxyimide	35
4.2 Erweiterung des UL94-Verfahrens um eine Infrarot-Kamera ⁸⁶	37
4.3 Die Verwendung der Oxyimide als Synergisten	45
4.4 Oxyimide als alleinige Flammschutzmittel in PBT	55
4.4.1 Brandanalytik in PBT	71
4.4.2 Flammschutzmittelwirkung von Oxyimiden in PBT	81
4.5 Das Potenzial der Oxyimide als alleiniges Flammschutzmittel in PA6	82
4.5.1 Die glasartige Schutzschicht der Oxyimidether in PA6	111



4.5.2	Zusammenfassung der Oxyimide als Flammschutzmittel in PA6	123
5	Zusammenfassung und Ausblick	124
6	Conclusion	126
7	Apparativer Teil	128
8	Experimentalteil	132
8.1	Material und Reaktionsbedingungen	132
8.2	Synthesen	133
8.3	Compoundierung und Probenpräparation	139
9	Anhang	141
	Abbildungsverzeichnis	176
	Tabellenverzeichnis	182
	Schemaverzeichnis	184
	Literaturverzeichnis	185

Abkürzungsverzeichnis

APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydrat / Aluminiumhydroxid
ATO	Antimontrioxid
BCDI	<i>N,N</i> -Dihydroxy- <i>bicyclo</i> [2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid
bPAK	bromiertes Polyacrylat
bPS	bromiertes Polystyrol
btBPP	<i>bis</i> (2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)pentaerythritol-diphosphat
bzw.	beziehungsweise
<i>c</i>	Wärmekapazität
CTI	Comparative Tracking Index = Kriechstromindex
<i>CHF</i>	Critical Heat Flow = kritischer Wärmefluss
DEPAL	Aluminiumdiethylphosphinat
DEPZN	Zinkdiethylphosphinat
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energy Dispersive X-Ray spectroscopy = Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIGRA	Fire Growth Rate = Feuerwachstumsrate
FSM	Flammschutzmittel
GPC	Gelpermeationschromatografie
GWIT	Glow Wire Ignition Test = Glühdrahtprüfung
HFFR	1,2,3-Propantriolkomplex
HFIP	Hexafluoroisopropanol
HPP	4(2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl)phenol
HRR	Heat Release Rate = Wärmefreisetzungsrate
IR	Infrarot
ISO	International Organization of Standardization = Internationale Organisation für Normung
Isonap	<i>O,O'</i> -isophthaloyl- <i>bis-N,N'</i> -naphthalimid
Isophthal	<i>O,O'</i> -isophthaloyl- <i>bis-N,N'</i> -phthalimid
κ	Wärmeleitfähigkeit
KG	Korngröße
Konz.	Konzentration
LOI	Limited Oxygen Index = Grenzsauerstoffindex
MB	Melaminborat
MC	Melamincyanurat

MM	Molecular Modelling = molekulare Modellierung
MVR	Melt Volume Rate = Schmelzflussindex
<i>m</i> NIBE	α,α' -Bis(naphthalimid- <i>N</i> -oxy)- <i>m</i> -xylene
<i>m</i> PIBE	α,α' -Bis(phthalimid- <i>N</i> -oxy)- <i>m</i> -xylene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance = Kernspinresonanz
OIT	Oxidation Induction Time = Oxidation-Induktionszeit
<i>o</i> NIBE	α,α' -Bis(naphthalimid- <i>N</i> -oxy)- <i>o</i> -xylene
<i>o</i> PIBE	α,α' -Bis(phthalimid- <i>N</i> -oxy)- <i>o</i> -xylene
P2OID	2-(Pyridin-2-yloxy)isoindolin-1,3-dion
P3OID	2-(Pyridin-3-yloxy)isoindolin-1,3-dion
PA6	Polyamid 6
PBT	Polybutylenterephthalat
Peak HRR	Peak Heat Release Rate = Spitze der Wärmefreisetzungsrate
Phthanap	<i>O,O'</i> -phthaloyl- <i>bis-N,N'</i> -naphthalimid
Phthaphal	<i>O,O'</i> -phthaloyl- <i>bis-N,N'</i> -phthalimid
<i>p</i> NIBE	α,α' -Bis(naphthalimid- <i>N</i> -oxy)- <i>p</i> -xylene
Poly-Isophthal-BCDI	Poly-isophthal- <i>N,N'</i> -Dioxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid
Poly- <i>m</i> BE-BCDI	Poly- <i>m</i> -Benzylether- <i>N,N'</i> -Dioxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxyldiimid
PP	Polypropylen
<i>p</i> PIBE	α,α' -Bis(phthalimid- <i>N</i> -oxy)- <i>p</i> -xylene
PVC	Polyvinylchlorid
py-GC/MS	Pyrolysegaschromatographie-Massenspektrometrie
\dot{q}_{ext}	zugeführte Wärme
ρ	Dichte
REACH	Regulation concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskopie
t_{ig}	Entzündungszeit
T	Temperatur
T_0	Starttemperatur
T_{ig}	Entzündungstemperatur
TBCU	Tribenzylloxycyanurat
Terenap	<i>O,O'</i> -terephthaloyl- <i>bis-N,N'</i> -naphthalimid
Terephthal	<i>O,O'</i> -terephthaloyl- <i>bis-N,N'</i> -phthalimid
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse

THF	Tetrahydrofuran
Trimesinap	<i>tris</i> (1,3-dioxo-1 <i>H</i> -benzo[<i>de</i>]isoquinolin-2[3 <i>H</i>]-yl)benzene-1,3,5-tricarboxylat
Trimesiphthal	<i>tris</i> (1,3-dioxoisoindolin-2yl)benzene-1,3,5-tricarboxylat
UL94	Underwriter Laboratories 94
YI	Yellowness-Index = Gelbfärbungsindex
ϵ	Epsilon

1 Einführung

Kunststoffe sind in unserer Welt allgegenwärtig und werden beispielsweise in Verpackungen, in Baumaterialien, in Elektrik und Elektronik, in Medizin und in der Automobilindustrie verwendet. Dabei steigen die Verbrauchsvolumina stetig an.¹ Marktanalysen haben bis ins Jahr 2020 einen Anstieg der Kunststoffnutzung bis hin zu Spitzenpositionen in der Statistik in der Automobilbranche und im elektronischen Bereich vorausgesagt. In diesem Sektor werden hauptsächlich Polyamide 6 (PA6) und Polyamide 66 verwendet. Der Umsatz soll 2020 43,77 Milliarden Euro betragen haben.² Aufgrund der Covid-19-Pandemie sind weiterführende Prognosen nicht durchgeführt worden. Außerdem sind aus pandemischen Gründen Produktionsmasse und -absatz eingebrochen und erreichen erwartungsgemäß erst 2022 wieder den Stand vor der Pandemie.³ Allerdings lässt sich bereits im Jahr 2021 die enorme Bedeutung der Kunststoffproduktion erkennen. Der Anteil der Polymere am gestiegenen Gesamtumsatz der chemisch-pharmazeutischen Industrie in Deutschland trug mit 16,3 % am meisten bei.⁴ Neben Polyethylen wird Polyamid damit zu einem der wichtigsten Kunststoffe in der Verpackungsindustrie. Dieses Wachstum rührt vor allem von der preisgünstigen, spezialisierten und kontinuierlich verbesserten Produktion her.¹ PA6 zeigt dabei Eigenschaften wie gute chemische Resistenz, außergewöhnliche mechanische Qualitäten, hohe Langlebigkeit und niedrige Kosten des Rohmaterials. In diesen Merkmalen liegt die Wichtigkeit dieses Thermoplasten begründet.⁵

Ungünstigerweise besitzen Kunststoffe aus Kohlenwasserstoffen eine hohe Brandlast. Zusätzlich ist PA6 leicht entflammbar und tropft brennend ab, sodass sich Brände leicht und schnell ausbreiten können. Um dem entgegenzuwirken, werden Flammenschutzmittel (FSM) benötigt. Häufig verwendete Flammenschutzmittel basieren auf Halogen- oder Phosphorverbindungen, zu deren Nachteil gehört, dass sie im Brandfall ätzende oder giftige Gase entwickeln können.^{6,7} Halogen- und phosphorfreie FSM, die diese Gasevolution nicht aufweisen, müssen in hoher Beladung eingesetzt werden. Dazu gehört beispielsweise Melamincyanurat, welches in Beladungen von bis zu 15 % eingesetzt wird.⁸ Nachteil dieser hohen Beladung ist, dass sie zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt, sodass beispielsweise Spritzguss, besonders von Spritzkörpern mit kleiner Ausdehnung oder dünnen Wänden, nicht mehr möglich ist.⁹ Zusätzlich ist das Risiko von Ausblühungen, Stofftrennung und einer damit einhergehenden temporal variablen FSM-Performance erhöht.¹⁰ Da sich aktuelle Trends in der Industrie jedoch eher hin zu Miniaturisierung und einer höheren Effektivität in der Prozessierung bewegen, ist Forschung in diesem Gebiet notwendig.¹¹

Teilaromatische Ester wie Polybutylenterephthalat (PBT) sind vornehmlich in der Automobilindustrie oder im Bereich der Haushaltsgeräte zu finden.¹² Dies resultiert aus der guten Temperatur-, Lichtbogen- und Formstabilität sowie Kriechstromfestigkeit und Resistenz gegenüber Ölen, Schmierfetten sowie Reinigungsmitteln von PBT.¹³ Es ist, wie auch PA6, bereits durch eine niedrig

temperierte Zündquelle leicht entflammbar und brennt unter brennendem Abtropfen, sodass auch hier eine Verwendung von Flammenschutzmitteln notwendig ist.¹⁴ Ursprünglich häufig verwendete FSM inkludierten halogenierte Verbindungen und/oder Antimontrioxid (ATO). Aufgrund der gesundheitsschädlichen Wirkung dieser, wurde auch in PBT auf phosphorbasierte Flammenschutzmittel umgeschwenkt. Analog zu PA6 gilt, dass diese in Beladungen von über zehn Prozent eingesetzt werden müssen.¹⁵ Außerdem liegt häufig ein Mischbarkeitsproblem vor, welches zum sogenannten Ausblühen führt und die Wirkung des FSM vermindert.¹⁶ Da auch bei PBT ein industrieller Trend in Richtung Miniaturisierung verläuft,¹⁷ ist Forschung in Richtung einer Beladungsreduktion mittels effektiver FSM, sowohl für PBT als auch für PA6, aktuell dringend erforderlich.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Allgemeine Übersicht über Kunststoffe

Kunststoffe oder polymere Werkstoffe sind nach dem griechischen Wortstamm *polys* = „viel, mehrere“ und *meros* = „Teil“ als ein Werkstoff bestehend aus einer Verbindung, welche aus mehreren, gleichartigen Teilverbindungen aufgebaut ist, zu sehen. Die durch Polymerisationsreaktionen hergestellten Kunststoffe bieten durch ihren Aufbau einige Vorteile in der Werkstoffverwendung. Dazu zählen unter anderem Schallschutz, thermische und elektrische Isolierung, Korrosionsbeständigkeit und teilweise niedrige Verarbeitungskosten aufgrund von guter Formbarkeit. Betrachtet man beispielhaft die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Kunststoffen in der Automobilindustrie als Verbundbauteil, in der Medizin als Knochenersatz, im Bauwesen als Plexiglasscheibe, in der Industrie als Polyvinylchlorid (PVC)-Schlauch in chemischen Anlagen und vielem mehr, wird deutlich, dass ein Kunststoff nie für alle Zwecke äquivalent geeignet ist.¹⁸ Grundsätzlich lassen sich Kunststoffe in drei Überkategorien, wie in Abbildung 1 dargestellt, einteilen: Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere.

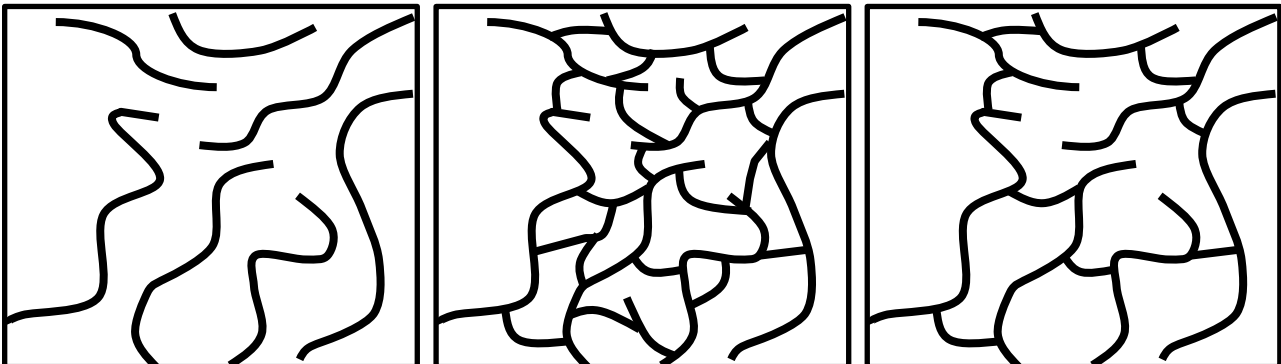


Abbildung 1: Kunststoffarten: Thermoplast (links), Duroplast (Mitte) und Elastomer (rechts).

Thermoplaste sind dabei Makromoleküle, deren einzelne Molekülketten nicht durch chemische Bindungen intermolekular verknüpft sind. Dadurch ergibt sich ihr typisches Kennzeichen: die Thermoplastizität. Das bedeutet, dass sie bei Erwärmung und Überschreiten ihres Erweichungspunktes weich werden und beim Abkühlvorgang wieder erhärten.¹⁹ Daher werden sie oft im Spritzguss verwendet. Thermoplaste lassen sich weiter in Standardthermoplaste, technische Kunststoffe und Hochleistungsthermoplaste unterteilen. Zur Gruppe der technischen Kunststoffe lassen sich unter anderem die in dieser Arbeit verwendeten Kunststoffe, Polybutylenterephthalat und Polyamid, zuordnen. Sie besitzen eine höhere Schlagfestigkeit und Dimensionsstabilität als Standardthermoplaste und können daher in technischen Konstruktionen verarbeitet werden.²⁰ Zu den Duroplasten gehören alle Kunstharze, darauf aufbauende härtbare Formstoffe sowie deren

ausgehärtete Stoffe. Ihr charakteristisches Merkmal ist die mögliche, irreversible Härtung durch katalytisch, chemisch oder thermisch induzierte Vernetzung.²¹ Im Unterschied dazu sind Elastomere Polymere, die sich unter Druck- oder Zugbelastung elastisch verformen, also nach Beendigung wieder in ihren Ursprungszustand zurückkehren. Dies ist durch das Vorliegen eines sogenannten Polymerknäuels bedingt.¹ Der „ideale“ polymere Werkstoff existiert daher nicht.¹⁸ Die gewünschten Eigenschaften des Kunststoffes werden durch Additivierung, also das Hinzufügen von Molekülen oder Stoffen, erzielt. Zu diesen sogenannten Additiven gehören unter anderem Antioxidantien, Füllstoffe, Haftvermittler, Farbstoffe, Nukleierungsmittel, Verarbeitungshilfen, Stabilisatoren und Flammschutzmittel.²² Im Schnitt bestehen 23 Massenprozent eines fertigen Industriekunststoffs aus Additiven.²³

2.2 Spezifikation der verwendeten technischen Kunststoffe PA6 und PBT

Polyamide lassen sich alle der Gruppe der Thermoplasten zuordnen. Ihr charakteristisches Strukturelement ist die Säureamidgruppe (-CO-NH-R). Polyamid 6 (PA6) wird aus dem Lactam der Capronsäure mittels hydrolytischer Ringöffnungspolymerisation hergestellt.²⁴ Die wohl bekannteste Verwendung ist die Nylonfaser, welche sowohl in der Bekleidungsindustrie als auch für Möbelbezüge Verwendung findet.²⁵ Aufgrund seiner hohen Festigkeit, großen Zähigkeit und geringem Verschleißpotenzial wird PA6 als Ausgangsmaterial für hoch belastbare Maschinenelemente genutzt.²⁶

Eine Entflammung von PA6 ist bereits mit Zündquellen geringer Intensität möglich, wobei PA6 in Abwesenheit einer Zündquelle eine Selbstverlöschungstendenz aufweist. Dabei entstehen zusätzlich zu den Hauptbrandprodukten Ammoniak, Cyanwasserstoff, Ketone, Aldehyde, insbesondere Acet- und Formaldehyd, Amine und Stickstoffoxide.²⁵

Die thermische Zersetzung von PA6 (Abbildung 2) resultiert hauptsächlich in ϵ -Caprolactam, weiteren cyclischen Oligomeren und verschiedenen Produkten mit Nitrilendgruppen.²⁷

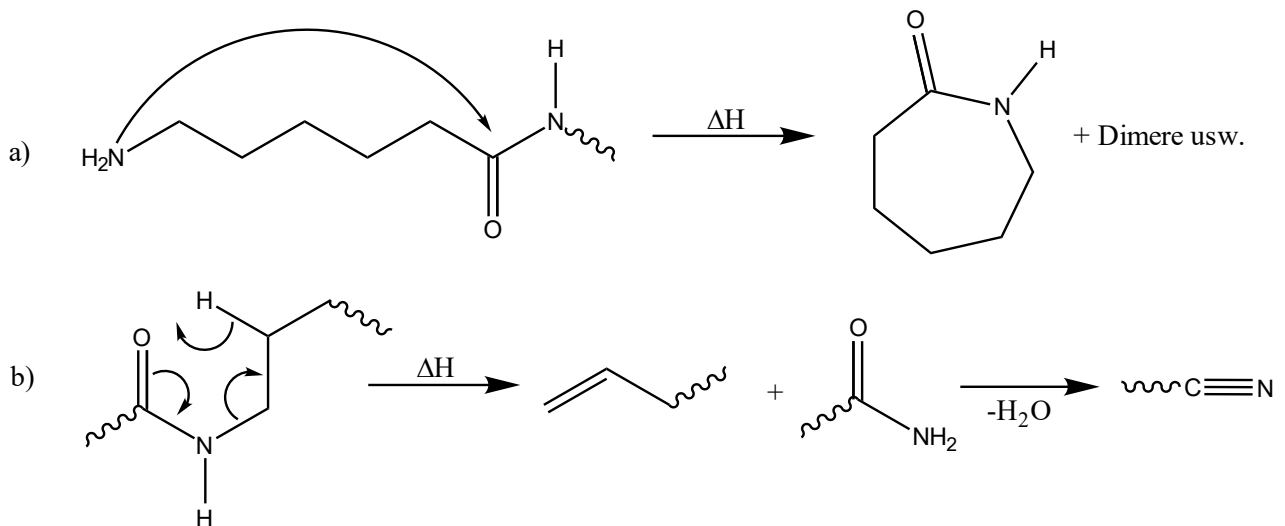


Abbildung 2: Thermischer Abbaumechanismus von PA6 a) intramolekulares end-biting b) β -C-N Wasserstofftransfer.

Dabei entstehen vor allem Aldehyd- und RNH-Radikale. Außerdem kommt durch thermischen Abbau induziertes Crosslinking vor, wobei Mechanismen bis jetzt nur theoretisch vorgeschlagen und nicht bewiesen werden konnten. Auftretendes Crosslinking führt zu einem Farbwechsel des Polymers, durch die Konjugation erscheinen die Proben gelb-braun bis schwarz.²⁸ Aufgrund dieser Abbaumechanismen entstehen beim thermischen Abbau von PA6 eine große Menge flüchtiger, zündfähiger Gase sowie eine dünne, schwarze Kohleschicht. Um dem entgegenzuwirken, sind Flammenschutzmittel in den meisten Anwendungen zwingend notwendig. Besonders das brennende Abtropfen führt zu einer schlechten UL94 Klassifizierung, weshalb viele Studien das Abtropfverhalten untersuchen. Infrarotmessungen konnten hier zeigen, dass verschiedene Flammenschutzmittel zu einer niedrigeren Abtropftemperatur oder konträr zu vermehrter Abführung von Wärme durch Abtropfen führen.^{29,30}

Polybutylenterephthalat (PBT) zählt zu den thermoplastischen Polyestern und besitzt, wie jeder Polyester, das charakteristische Strukturelement einer Estergruppe (-CO-O-R-).¹⁹ Es kann durch Umesterung des Terephthalsäuredimethylesters mit 1,4-Butandiol oder durch Polykondensation von Terephthalsäure mit 1,4-Butandiol gewonnen werden – siehe Abbildung 3.¹⁴

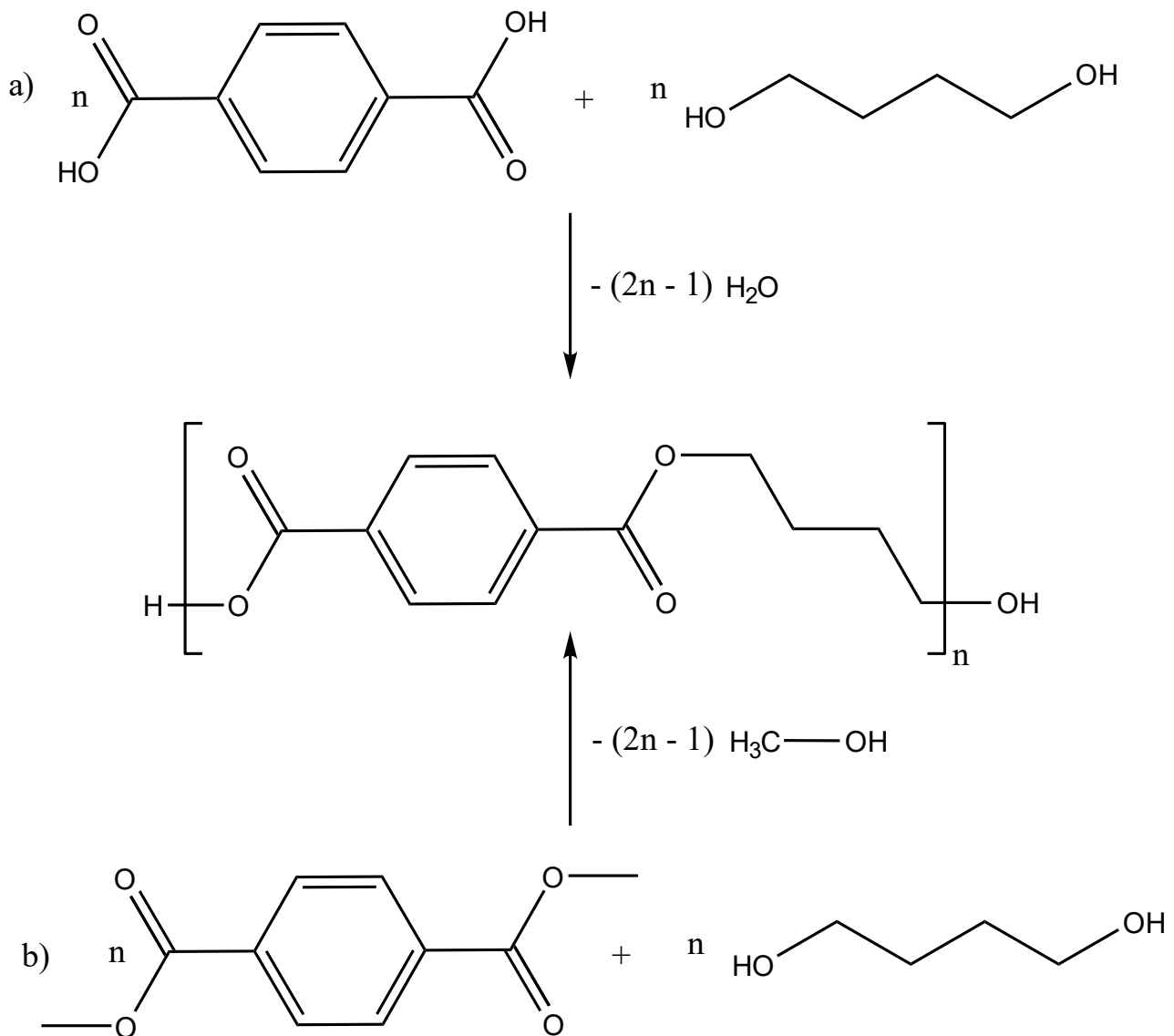


Abbildung 3: Synthese von PBT via a) Polykondensation b) Umesterung.

PBT besitzt gute Formstabilität und Lichtbogenbeständigkeit ebenso wie gute Beständigkeit gegen thermische Einflüsse, Öle, Fette und weitere Flüssigkeiten.³¹ Diese gute thermische Beständigkeit ist der Grund für seinen Einsatz in Hochtemperaturumgebungen mit hohen Wärmeformbeständigkeitstemperaturen. Die hohe thermische Isolationsfähigkeit führt zu einem weiteren Einsatzgebiet von PBT: thermische Isolierung bei gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung, wie beispielsweise im Automobilsektor.¹⁵ PBT wird dabei hauptsächlich per Spritzguss mit Masstemperaturen zwischen 230 °C und 270 °C verarbeitet. Um eine optimale Oberfläche zu erhalten, sind Werkzeugtemperaturen von 110 °C notwendig.³² Für analytische Zwecke sind solch hohe Werkzeugtemperaturen nicht erforderlich. Aufgrund seiner Eigenschaften ist PBT außerdem für Lebensmittelkontakt zugelassen. Der Glasübergang der amorphen Phase liegt bei 60°C, die Formbeständigkeitstemperatur liegt bei 180 °C bis 200 °C.³²

PBT ist aufgrund seiner Struktur bereits durch Zündquellen geringer Intensitäten entflammbar und besitzt keinerlei Selbstverlöschungstendenz.³³ Flammschutzmittel sind daher zwingend zu verwenden.

Beim thermischen Abbau von PBT (Abbildung 4) entstehen zusätzlich zu den üblichen Hauptverbrennungsprodukten weitere Kohlenwasserstoffe wie Methan und Benzol, Alkohole wie Glykol, als Aldehyd besonders Acetaldehyd, Ketone und Carbonsäuren wie die Terephthalsäure.³³ Besonders Acetaldehyd und Benzol wirken auf den menschlichen Organismus mutagen und können Organe wie Herz und Leber in vielfacher Art und Weise schädigen. Die Produkte eines thermischen Abbaus differieren je nach Reaktionsbedingung. Der Mechanismus beinhaltet verschiedene homolytische und heterolytische Spaltungen, wobei Terephthalsäure als flüchtiges Hauptprodukt bekannt ist.³⁴

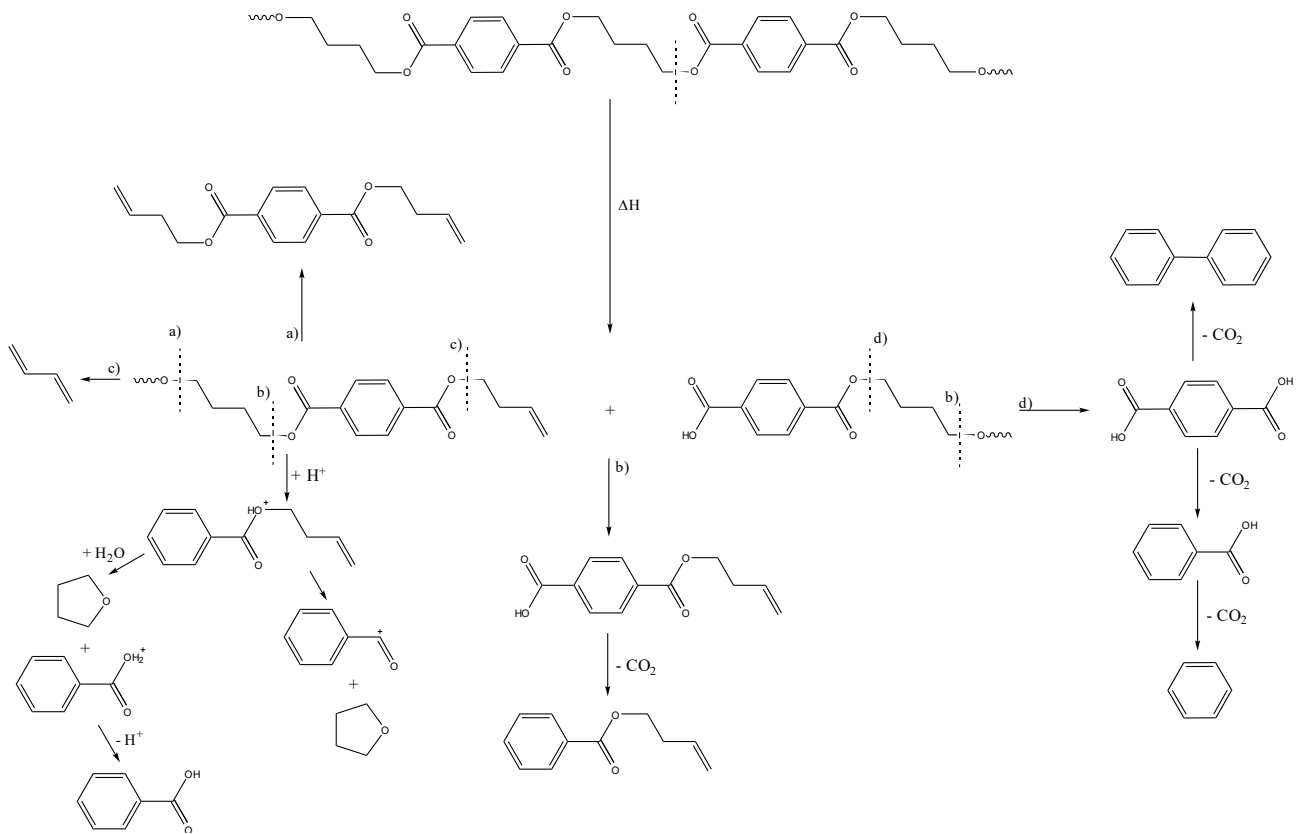


Abbildung 4: Thermischer Abbau von PBT.

Die große Menge an volatilen Produkten von Benzol über Terephthalsäure bis hin zu Tetrahydrofuran erschwert den Flammschutz bei PBT.¹⁵

Gerade bei technischen Kunststoffen ist daher aufgrund ihrer Anwendungsgebiete die Additivierung mit Flammschutzmitteln notwendig.

2.3 Kunststoffbrände und Flammschutzmittel als potenzielle Lösung

Von insgesamt 248.077 Brandeinsätzen der Feuerwehr in Deutschland 2018 und 355 dabei zu beklagenden Brandtoten entstanden 30 % durch Elektrizität, was die dringende Notwendigkeit der Verwendung von FSM beim Einsatz von Kunststoffen in Elektrogeräten unterstreicht.³⁵ Aufgrund ihrer chemischen Struktur – hauptsächlich bestehend aus Kohlenstoff und Wasserstoff – sind die meisten Polymere leicht entflammbar.³⁶ Die Hauptprodukte bei Kunststoffbränden sind Kohlenstoffmonooxid, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoff alias Ruß und Wasser.³³ Thermoplasten - einer der häufigsten Werkstoffe zur Verkleidung von Elektrogeräten - zeigen beim Verbrennungsvorgang oft eine höhere Rauchgasentwicklung als Duroplaste, welche aufgrund ihrer Vernetzung eher zur Verkohlung neigen. Ein ähnliches Verhalten weisen hochtemperaturresistente Polymere auf, die aufgrund ihrer aromatischen Ringstruktur häufig zu graphitähnlichen Netzwerken verkohlen. Eine hohe Rauchgasentwicklung geht im Brandfall mit erhöhter Toxizität einher. Ein Ziel von Flammschutzmitteln kann daher die Verminderung der Rauchgasentwicklung sein. Ungünstigerweise schließt eine geringere Rauchgasentwicklung oft eine verminderte Brennbarkeit und Brandausbreitung aus.³⁷

Um Flammschutzmittel und deren Wirkungsweise analysieren zu können, muss zunächst ein fundamentales Verständnis des Brandvorgangs an sich bestehen. Ein Brand benötigt grundsätzlich immer drei Faktoren, die in einer Koinzidenz zueinander stehen: einen Brennstoff, ein Oxidationsmittel und eine Energiequelle. Es ergibt sich das Verbrennungsdreieck (Abbildung 5).

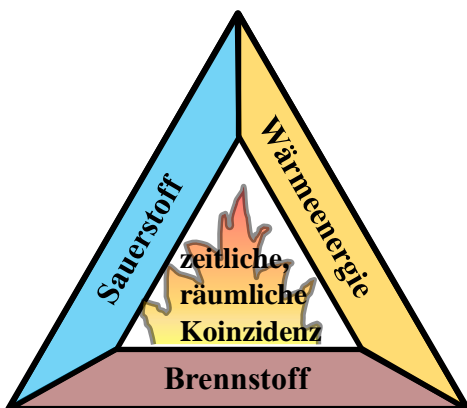


Abbildung 5: Verbrennungsdreieck.

In der Regel ist Luftsauerstoff das Oxidationsmittel, sodass von einer ständigen Bereitstellung dieser Komponente ausgegangen werden kann. Üblicherweise startet ein Brand mit der Erhöhung der Temperatur des Plastikgegenstandes durch eine Hitzequelle bis zu dem Punkt, an dem die Spaltung von Bindungen innerhalb des Polymers stattfindet. Die dabei entstehenden flüchtigen Komponenten bilden ein leicht entflammables Luft-Gas-Gemisch, welches sich bei Erreichen der Selbstentzündungstemperatur oder des Flammpunktes entzündet. Dadurch entsteht neue

Wärmeenergie, die zur Bildung weiterer flüchtiger Komponenten beiträgt und somit den Brand beschleunigt.³⁸ Durch diese Rückkopplung entsteht eine Art „Teufelskreis“ des Brandes (Abbildung 6).

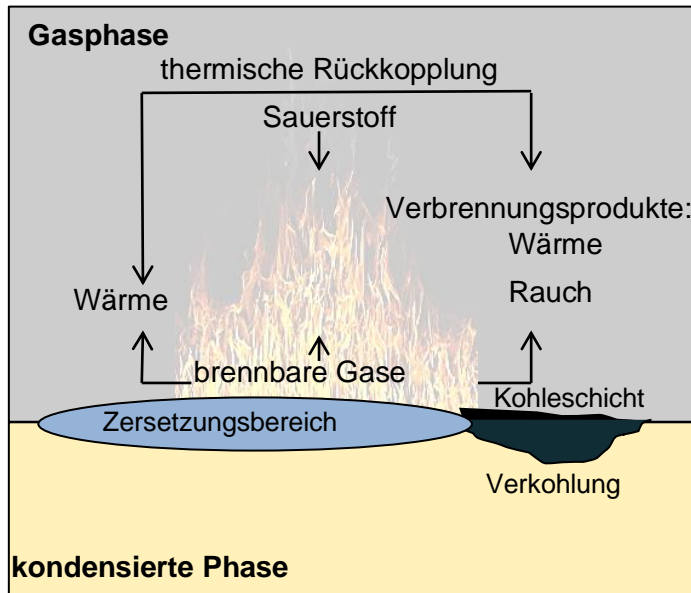


Abbildung 6: Rückkopplung beim Brandvorgang.

Bei semikristallinen Thermoplasten, wie beispielsweise den in dieser Arbeit primär betrachteten, erweicht das Polymer durch Erhitzen, schmilzt und tropft schließlich ab. Die dabei zum Abbau des Polymeren führende Energie hängt hauptsächlich von den Wärmefluss betreffenden Faktoren ab³⁹, sodass das Unterbrechen oder Verringern der internen Wärme innerhalb des Kunststoffbauteils zum Erhalt des Polymeren und damit zu Flammenschutz führt.

Der Polymerabbau kann in zwei verschiedene Arten differenziert werden. Zum einen existiert ein nicht-oxidierender thermischer Abbau, der durch Pyrolyse in der kondensierten Phase und damit durch einfache Kettenspaltung auftritt. Dieser kann der Bildung von freien Radikalen oder der Bildung zweier stabiler Moleküle durch Wasserstoffübertragung zugeordnet werden. Zum anderen gibt es einen oxidierenden thermischen Abbau, in welchem eine Reaktion mit Luftsauerstoff zu niedermolekularen Verbindungen führt sowie Crosslinking und Kettenspaltung auftreten.³⁶ Bei thermischem Abbau durch eine Flamme, deren Temperatur über 300 °C liegt, wird der nicht-oxidierende thermische Abbau favorisiert, da die Pyrolyse schneller vonstattengeht als der Sauerstoff der Umgebung in das Polymer diffundieren kann.⁴⁰ Damit ist der Mechanismus der zufälligen Kettenspaltung vorherrschend. Die entstehenden Radikale können durch inter- oder intramolekulare Wasserstoffübertragung zu neuen Radikalen führen, welche zu einem weiteren Polymerabbau beitragen (Abbildung 7)^{41,42}:

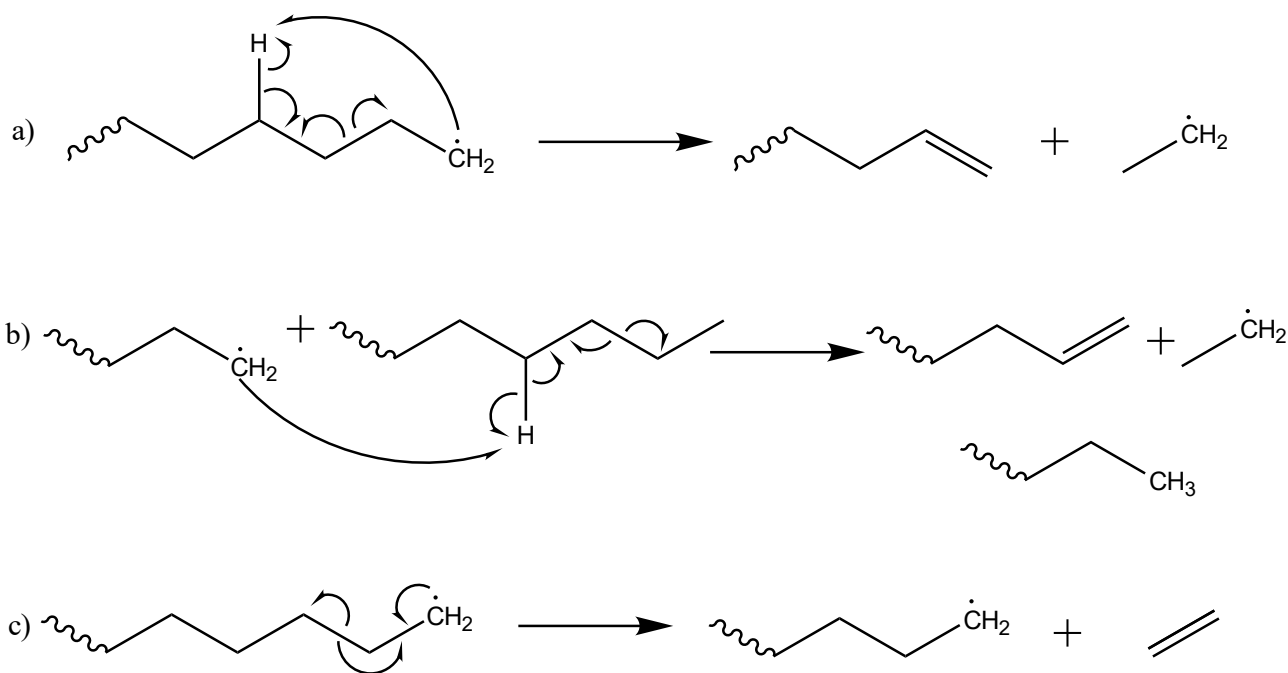


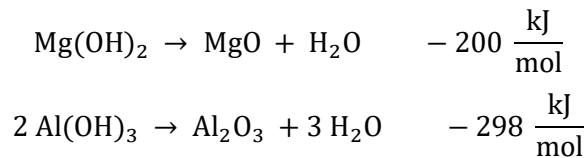
Abbildung 7: nicht-oxidierender thermischer Abbau. a) intramolekularer H-Transfer b) intermolekularer H-Transfer c) Kettenendspaltung.

Polymere mit großen Seitengruppen favorisieren aufgrund von sterischen Effekten die Kettenendspaltung.⁴¹ Außerdem kann sogenanntes Crosslinking auftreten. Bei diesem vernetzen die entstehenden Radikale die Polymerketten untereinander, sodass kein Molekulargewicht abgebaut wird, sondern eine Strukturänderung auftritt.⁴³ Die Mechanismuswahl sowie der Start der Pyrolyse sind abhängig von der Bindungsenergie.³⁹ Doppelbindungen, Sauerstoff in der Polymerkette, Verzweigungen und Verunreinigungen erniedrigen die Pyrolysetemperatur, sodass eine leichtere Entflammung möglich ist. Hohe mittlere Molmassen und Aromaten in der Hauptkette stabilisieren das Polymer thermisch. Es sollten höhere Entflammungstemperaturen notwendig sein.³⁸ Technische Kunststoffe wie PA6 und PBT sind aufgrund ihrer Struktur oft leicht entflammbar und führen durch brennendes Abtropfen zu einer schnellen Brandausbreitung.

Um den Verbrennungsvorgang zu inhibieren oder diesem vorzubeugen, werden Flammenschutzmittel genutzt. Diese können dem Polymer entweder während der Verarbeitung als separater Stoff beigemischt werden (additive FSM) oder direkt molekular während der Polymerisation verbunden oder grafted werden (reaktive FSM). Grundsätzlich lassen sich Flammenschutzmittel anhand ihrer Wirkweise in physikalisch und chemisch unterteilen.^{10,44}

Zu den physikalischen Wirkweisen gehört das Kühlen. Diese Flammenschutzmittel zerfallen in einem endothermen Prozess, welcher der kondensierten Phase des Polymers Energie entzieht, sodass die Temperatur unterhalb die Zersetzungstemperatur des Polymers fällt. Dadurch entstehen keine Pyrolysegase mehr und die Flamme erlischt. Zu diesen Flammenschutzmitteln gehören die

Metallhydroxide, die eine zusätzliche Verdünnung und Kühlung durch Produktion von Wasser erreichen (Schema 1), wie beispielsweise Aluminium- oder Magnesiumhydroxid⁴⁵:



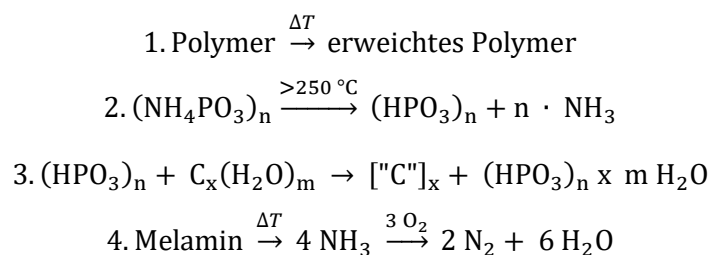
Schema 1: Ablauf der Kühlung durch Hydroxide.

Solche endothermen Reaktionen agieren daher als Kühlkörper.³⁹

Weiterhin gehört Verdünnung der Gasphase durch inerte Gase zu den physikalischen Wirkmechanismen von Flammenschutzmitteln. Bei der thermischen Zersetzung dieser Flammenschutzmittel entstehen inerte Gase wie Ammoniakgas, Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf oder Ähnliches. Melaminphenylphosphat ist ein Beispiel, welches all die genannten inerten Gase freisetzt.⁴⁶

Beim sogenannten Charing wird hingegen eine kohlenstoffartige, feste Schutzschicht auf der Oberfläche des Polymers ausgebildet, sodass kein Sauerstoff und weniger Wärmeenergie an den Brennstoff gelangen können. Wird diese Schutzschicht durch freigesetzte Gase zusätzlich aufgebläht, spricht man von Intumeszenz.⁴⁴

Intumeszenz (Schema 2) gehört zu den chemischen Wirkweisen. Dafür werden Flammenschutzmittel mit drei Komponenten benötigt: eine azide Komponente, ein Kohlespender und ein Treibmittel. Intumeszenz beginnt mit dem Erweichen des Polymers. Anschließend wird eine meist anorganische Säure freigesetzt, beispielsweise aus Ammoniumpolyphosphat, die zu einer Verkohlung des Kohlespenders, wie etwa Polyalkoholen, führt. Das Treibmittel, z.B. Melamin, setzt Gas frei und führt zum Aufschäumen der Kohleschicht, die durch Vernetzungsreaktionen verfestigt wird.⁴⁷

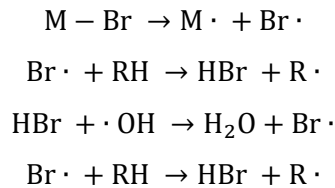


Schema 2: Ablauf der Intumeszenz mit beispielhaften Komponenten.

Der Vorteil dieser Methode liegt in den oft halogenfreien Flammschutzgemischen.

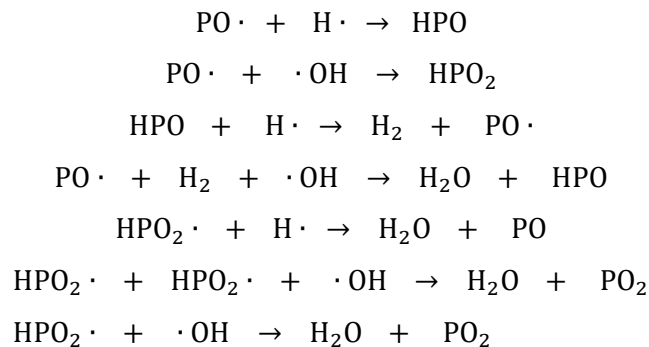
Dennoch sind die am häufigsten verwendeten Flammenschutzmittel in technischen Kunststoffen Radikalbildner (Schema 3). Sie fangen die in der Flamme gebildeten hochreaktiven Radikale ab, vergiften die Flamme und führen zu ihrem Erlöschen. Ursprünglich wurden bromierte FSM

eingesetzt, da die C-Br-Bindung stabil genug ist, um Einarbeitungstemperaturen zu überstehen und labil genug ist, um bei Brandtemperaturen einer Spaltung zu unterliegen.^{10,44}



Schema 3: Radikalmechanismus bei halogenhaltigen (hier bromhaltigen) FSM.

Aufgrund des Verdachts der Mutagenität, Kanzerogenität, Toxizität und Umweltschädlichkeit verliert man zunehmend das Interesse am Einsatz dieser FSM. Sie werden nur beschränkt zugelassen und daher häufig durch phosphorhaltige Radikalbildner ersetzt.⁴⁸ Je nach eingesetzter Phosphorspezies wirken diese in der kondensierten Phase als Teil eines intumeszenten Systems oder entwickeln einen Flammvergiftungsmechanismus auf Basis von Phosphorradikalen (Schema 4).⁴⁴



Schema 4: Radikalmechanismus bei phosphorhaltigen FSM.

In den in dieser Arbeit betrachteten Kunststoffen, PA6 und PBT, müssen phosphorhaltige FSM jedoch in hohen Beladungen von bis zu 30 % eingesetzt werden, um die den Anforderungen entsprechenden Flammschutzklassifizierungen zu erhalten.⁴⁴

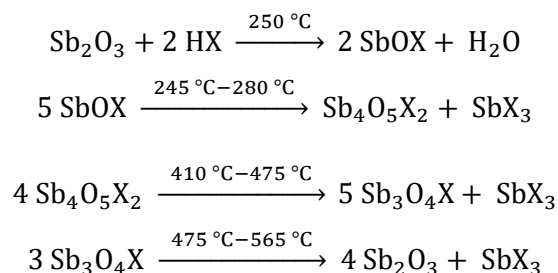
Ein letzter chemischer Wirkmechanismus schließt sich an den der Radikalgeneration an. Führen Radikale oder andere Mechanismen zu einer Kettenspaltung in der kondensierten Phase des Polymers, beginnt das Polymer abzutropfen und entzieht dem Brand damit den Brennstoff. Solche Tropfmittel können allerdings auch zu einer Ausbreitung des Brandes führen, wenn ein brennendes Abtropfen stattfindet.³⁹

Unabhängig vom Wirkmechanismus gibt es Zusätze, die alleine nicht als Flammenschutzmittel wirken, das jeweilige FSM aber vorteilhaft unterstützen. Antimonoxid ist ein solcher Synergist, der halogenierte und teilweise auch phosphorhaltige Flammenschutzmittel durch Radikalbildung positiv beeinflusst.⁴⁹

2.4 Spezifischer Flammenschutz in den genannten technischen Kunststoffen

Das am häufigsten in PA6 verwendete Flammenschutzmittel ist Melamincyanurat (MC). Es ändert den Abbaumechanismus des Polymers von oxidativem Abbau zur hauptsächlichlichen Spaltung von intramolekularen Bindungen mit der niedrigsten Energie. Dadurch wird die Produktion flüchtiger Gase vermieden und zusätzlich ein nicht-brennendes Abtropfen des Polymers erleichtert.⁵⁰ Außerdem werden häufig Phosphinatsalze als Flammenschutzmittel eingesetzt. Beispielsweise besitzt Aluminiumdiethylphosphinat (DEPAL) alleine schlechtere flammeschützende Eigenschaften als in Kombination mit Melamin(poly)phosphat. Hier stellt sich ein Synergismus mit stickstoffhaltigen Molekülen dar.⁵¹ Auch Carbon-Nanotubes besitzen flammeschützende Eigenschaften in PA6, da sie durch ihr entstehendes nanomolekulares Netzwerk Abtropfen und Zersetzung zu flüchtigen, brennbaren Produkten verhindern.⁵² Kürzlich konnten mit Siloxanen basierend auf Schiffschen Basen gute Flammchutzergebnisse in PA6 erzielt werden. Interessant ist dabei der auftretende Synergismus zwischen C-N-Verbindungen und Benzolringen.⁵³ Die genannten Flammenschutzmittel besitzen jedoch den Nachteil, dass sie häufig die thermische Stabilität von PA6 verringern sowie dessen mechanische Eigenschaften verschlechtern. Damit sind viele Miniaturisierungsprozesse nicht mehr möglich.⁹

Die am häufigsten verwendeten Flammenschutzsysteme für PBT basieren in der Regel auf einer halogenierten Komponente und einem Antimonsynergisten. Halogenfreie Flammenschutzsysteme nutzen hauptsächlich Phosphor.¹⁵ Polymere Systeme bieten dabei einige Vorteile gegenüber kleinen Molekülen. Polymere unterliegen meist nicht dem sogenannten Blooming-Effekt, durch den PBT aufgrund seiner Kristallinität dazu tendiert, sich von jeglichem externen Material zu reinigen. Auch können sowohl Verfärbungen als auch Änderungen in mechanischen Eigenschaften oft verhindert werden.⁵⁴ Ein Großteil der halogenierten Flammenschutzmittel basiert auf bromierten Strukturen. Grundsätzlich ist auch Chlor denkbar, führt jedoch zu weniger effektiven Flammenschutzmitteln. Je nach Molekül müssen 5 % - 15 % des Flammschutzmittels integriert werden.¹⁵ Diese halogenierten Strukturen, wie bromiertes Polystyrol (bPS) oder bromiertes Polyacrylat (bPAK), wirken häufig in der Gasphase und fangen dort Radikale ab. Zur Unterstützung dieses Mechanismus wird oft eine Antimonquelle von 3 % - 7 % als Synergist verwendet. Antimon wirkt dabei wie in Schema 5:



Schema 5: Wirkmechanismus von ATO als Synergist.

Entstehendes Antimontrihalogenid kann dann insgesamt zu drei Molekülen Halogenwasserstoff führen, die wiederum Radikale abfangen können.⁵⁵

Dabei kommt Antimonoxid eher eine katalytische Rolle zu. Durch die katalytischen Prozesse werden bromierte Produkte, wie bromierte Phenole, während des Brandvorgangs bereits bei sehr niedrigen Temperaturen frei.⁵⁶ Ein häufig verwendetes polymeres Flammenschutzmittel für PBT ist Poly(pentabrombenzylacrylat). Die Besonderheit liegt hier in der guten Kompatibilität mit anderen Koadditiven, sodass zusätzlich zu den Brandeigenschaften andere Eigenschaften wie Abtropfen relativ einfach verändert werden können.⁵⁷ Trotzdem bleiben Probleme wie Korrosivität auch bei polymeren halogenierten Flammenschutzmitteln bestehen.¹⁵ Möglicherweise könnten künftig alle halogenierten FSM aufgrund der neuen REACH-Verordnung vom Markt genommen werden. Diese Regelungen beschäftigen sich mit den Risiken von Chemikalien und verpflichten Unternehmen zur Information über und Identifikation eines sicheren Umgangs mit dem von ihnen in Verkehr gebrachten Stoff. Phosphorbasierte Flammenschutzmittel scheinen dadurch eine Alternative zu halogenierten FSM zu sein. Allerdings besitzen diese eine geringere Effizienz, sie müssen in höheren Konzentrationen verwendet werden. Mit Antimonquellen besteht eher ein Antagonismus als ein Synergismus.¹⁵ Bei 1,4-diisobutyl-2,3,5,6-tetrahydroxy-1,4-diphosphacyclohexan-1,4-dioxid müssen beispielsweise 10 % - 15 % verwendet werden, um moderate Flammchutzergebnisse zu erzielen.⁵⁸ Betrachtungen mit der Infrarotkamera stützen die These, dass solche Radikalbildner zu einer niedrigeren Brandkörpertemperatur führen, sodass ein verbessertes Brandverhalten hervorgerufen werden kann.⁵⁹ Phosphinate wie Zinkdiethylphosphinat (DEPZN) werden in noch höheren Konzentrationen angewendet, obwohl sie mit Stickstoffverbindungen synergistische Effekte aufweisen. Auch mit anorganischen Salzen sind Synergismen bekannt.¹⁵ Interessanterweise zeigen vor allem Flammenschutzmittel mit Stickstoff in Nachbarschaft zu Phosphor verbesserte Flammhemmung und erhöhte Charbildung.⁶⁰ Durch Intumeszenz und Kohleschichtbildung wird jedoch die Oberflächentemperatur des Brandkörpers sowie die Tropfentemperatur erhöht, sodass hier zunehmend brennendes Abtropfen auftreten kann.⁶¹ Es wird daher vermehrt nach neuartigen Flammenschutzmittelklassen gesucht, die sowohl die möglichen nachteiligen Auswirkungen auf Materialeigenschaften nicht hervorrufen, als auch die nötige flammeschützende Performance aufweisen.

2.5 Die bisherige Verwendung der Stoffklasse der Oxyimide

Basierend auf den oft auftretenden Synergismen zwischen Stickstoff und anderen Atomen oder Molekülteilen wurden Oxyimide als neuartige Flammschutzmittel untersucht. Ihre namensgebende Struktureinheit ist die Folgende (Abbildung 8):

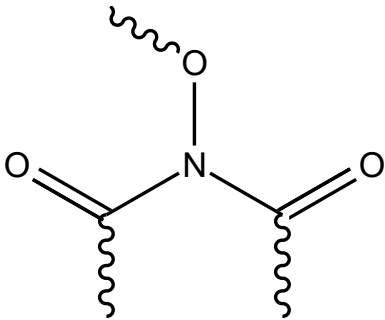


Abbildung 8: Strukturelement Oxyimid.

Zunächst beschränkte sich der Oxyimideinsatz als Flammschutzmittel auf Polypropylen.^{62,63} Grundsätzlich können Oxyimide auch als Organokatalysatoren für Michael-Additionen oder als Promoter für die Synthese von poröser Cellulose verwendet werden.^{64,65} Da Oxyimide aufgrund der schwachen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung Radikale generieren können und daher als Radikalgeneratoren bekannt sind, werden sie als Sauerstofffänger in Polypropylenfolien verwendet.⁶⁶ Aufgrund dieser radikalgenerierenden Eigenschaften wurden Oxyimide in Polypropylen als beispielhaftes Polyolefin von Pfaendner et al. als Flammschutzmittel untersucht.^{62,63} Dabei konnte in diversen Untersuchungen eine moderate bis gute Flammschutzwirkung in gängigen Brandtests erzielt werden. Auch Messungen der Oxidations-Induktions-Zeit deuten auf eine gute Performance als Flammschutzmittel hin. Allerdings traten teilweise Verfärbungen der Prüfkörper auf. Untersuchungen hinsichtlich eines Synergismus untermauern die Wirkweise von Oxyimiden als Radikalgeneratoren und ihren potenziellen Einsatz als Synergist für Flammschutzmittel in Polyolefinen. Sowohl in diversen phosphorhaltigen Verbindungen wie Phosphinaten oder Phosphatestern als auch in Metallhydroxiden bestätigen Oxyimidester synergistisches Verhalten und verbessern die Brandklassifizierung.⁶⁷ Oxyimide werden manigfaltig zur Radikalgeneration auch in situ verwendet⁶⁸ und scheinen daher in die Flammschutzmittelklasse der Radikalgeneratoren zu fallen, weshalb sie generell als potenzielle Synergisten für mittels Flammvergiftung arbeitende FSM gelten.

2.6 Analytik von Flammschutzmitteln: Low-scale Brandtests

Es gibt unzählige kleinere, labortechnische oder vollständige Tests, um Brandverhalten zu untersuchen. Abhängig vom zukünftigen Einsatz eines Kunststoffes werden unterschiedliche Testmethoden notwendig. Zu den Standardmethoden gehören der limited oxygen index (LOI), die Cone Kalorimetrie und das Underwriter Laboratories 94 (UL94) Brandtestverfahren, auf welches in dieser Arbeit primär eingegangen wird.⁴⁴

Generell lässt sich sagen, dass das materialabhängige Brandverhalten unter realen Brandbedingungen von zahlreichen weiteren Faktoren beeinflusst wird. Dazu gehören unter anderem Ventilation, Lagerbedingungen und Wärmetransport.³³ Deshalb sind labortechnische Untersuchungen wie das UL94-Verfahren lediglich ein Hinweis auf den Ablauf einer realen Brandsituation. Für ein besseres Verständnis müssen Realraumbrandtests durchgeführt werden, die jedoch extrem aufwendig und kostspielig sind. Im UL94-Verfahren wird nach ISO 10351 ein Polymerstab vertikal eingespannt und zweimal für zehn Sekunden beflammt. Je nachdem, ob eine Entflammung möglich ist, ob brennendes oder nicht-brennendes Abtropfen stattfindet und wie lange zeitlich als auch flächenmäßig gesehen die Probe brennt, findet eine Klassifizierung statt.⁶⁹ Diese Klassifizierung gibt einen sehr guten Einblick in Entflammungsmöglichkeit und Brandausbreitung, sagt jedoch nichts über Flammschutzmechanismen aus. Cone Kalorimetrie bietet neben vielem anderen eine Analyse der Wärmefreisetzungsrates und der Rauchproduktion. Eine exakte Korrelation mit UL94-Klassifizierungen ist jedoch nicht möglich, ebenso wenig eine Korrelation mit den Werten des LOI-Verfahrens.⁷⁰ Die verschiedenen Verfahren von Brandtests müssen daher einzeln betrachtet und zusammengefasst werden.

Grundsätzlich ist es möglich, Temperaturen und Temperaturverläufe mittels Infrarotkamera sichtbar zu machen. Um die Oberflächentemperatur eines Objektes aufzunehmen, bedient sich die Infrarot (IR)-Kamera dabei einer Methode, bei der durch IR-Strahlung ausgelöste Änderungen im elektrischen Strom in Thermogramme umgerechnet werden.⁷¹ Der Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit der kontaktlosen Messung eines jeden Körpers, dessen Temperatur über dem absoluten Nullpunkt liegt. Jeder dieser Körper sendet Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich von 780 nm bis 1 mm aus, wobei die ausgesandte Strahlung von der Temperatur T und dem Emissionsgrad ϵ des Körpers bestimmt wird.⁷² Dabei wird zwischen schwarzem, grauem und selektivem Strahler unterschieden. Ideale schwarze Strahler besitzen einen konstanten Emissionsgrad von $\epsilon = 1$ und können allgemein mit dem Planck'schen Strahlungsgesetz beschrieben werden.⁷³ Selektive Strahler weisen Wellenlängenabhängigkeiten auf und sind daher für quantitative Untersuchungen ungeeignet. Graue Strahler besitzen einen Emissionsgrad von $\epsilon < 1$, der jedoch als konstant angenommen wird. Fast alle realen Körper werden dadurch beschrieben.⁷⁴ Die Abhängigkeit des Emissionsgrades von Material, Oberfläche, Beobachtungswinkel und Temperatur macht eine Kalibrierung dessen notwendig, obwohl Kunststoffe aufgrund ihrer hohen Emissivität und niedrigen Reflexivität gut für eine sensitive

Thermografie geeignet sind.⁷⁵ Aus diesen Gründen wurde die IR-Kamera von einigen Forschungsgruppen dazu verwendet, Temperaturverläufe beim Abbrennen von zum Teil flammgeschützten Kunststoffen zu analysieren.⁷⁶

2.7 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bestimmen: Molecular Modelling

Ein in der Biochemie und Pharmazie häufig verwendetes Tool, um physikalische, chemische oder biologische Eigenschaften aufgrund der dreidimensionalen Struktur eines Stoffes voraussagen, ist das Molecular Modelling (MM). Insbesondere Struktur-Wirkbeziehungen können so computergestützt simuliert und untersucht werden.⁷⁷ Die semi-empirische Methode wird mittlerweile auch von Polymerchemikern angewendet, um Eigenschaften wie die energetische Lage, die Geometrie oder Kennzahlen, beispielsweise die Glasübergangstemperatur von Acrylaten, beziehungsweise Polymerisationsparameter inklusive der Wachstumsrate zu bestimmen.⁷⁸ Bekannt ist dabei die häufige Anwendung im Wirkstoffdesign, bei dem die wahrscheinlichste Linkerstelle und an diese angepasste reaktive Gruppen im dreidimensionalen Modell simuliert und die effektivste Wirkstoffgruppe anhand ihrer elektronischen Struktur determiniert wird.⁷⁷ In der organischen Chemie werden häufig einfache Programme verwendet, die anhand von Informationen über Konformation, Bindungslänge und elektronische Struktur ein dreidimensionales Modell der Struktur visualisieren können.⁷⁸ Die Wechselwirkungen, die aus solchen Modellen berechnet werden können, können Hinweise auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von frei beweglichen Molekülen, sprich gelösten oder flüssigen beziehungsweise gasförmigen Molekülen, geben. Das in dieser Arbeit verwendete Programm Chemdraw 3D arbeitet nach einer Rechenmethode, die vor allem die elektronische Struktur und damit einhergehend das Kraftfeld der einzelnen Atome berücksichtigt. Die von Norman L. Allinger entwickelte MM2-Kraftfeldmethode baut auf einer Minimierung der sterischen Energie durch Rotation um sterisch gehinderte, also nicht vollständig frei drehbare, Bindungen auf. Ziel ist das Erreichen eines lokalen oder globalen Minimums und damit die Bestimmung des stabilsten Zustandes des Stoffes oder des Stoffgemisches.⁷⁹ Dazu werden sowohl experimentelle Daten als auch quantenmechanisch berechnete Daten verwendet. MM2 basiert dabei auf einer Mischung aus Hill-Gleichung und berechneten sowie experimentell bestimmten Parametern von verschiedenen Kristallzellen. Die größten Abweichungen ergeben sich bei dieser Methode in den berechneten Schwingungsfrequenzen, die Abweichungen liegen bei den Biegeschwingungen sogar höher als bei den Torsionsschwingungen. Eine Vorhersage von spektroskopischen Daten ist mit MM2 daher nicht möglich.⁸⁰ Simulationen mit tatsächlichen Polymerstrukturen und nicht nur Ausschnitten aus dem Polymer benötigen hohe Rechenleistungen der Computer. Die Vorhersage von Reaktionen, Radikalbildungspunkten oder Ähnlichem bedarf zeitintensiver Datenauswertung und theoretischer Verknüpfung mit experimentellen Erkenntnissen,⁷⁸ sodass eine tiefgehende Analyse mit MM2

außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt. Genaue Bestimmungen verlangen einen Vergleich mit experimentell bestimmten Van-der-Waals-Parametern, liefern dann allerdings Vorhersagen mit Abweichungen unter 1 %.⁸⁰ Zwar wird computergestütztes Molecular Modelling nicht nur mit dieser hohen Genauigkeit in der organischen Chemie angewendet, einfache Berechnungen der Minima der sterischen Energie für Flammschutzmittel wurden nach Kenntnis der Autorin bis dato jedoch nicht durchgeführt und auch nicht mit Flammschutzmitteleffektivität in Verbindung gebracht. Eine einfache MM2-Simulation kann das sterische Energieminimum der Flammschutzmittel in der Polymermatrix bestimmen und dadurch bereits Hinweise auf die Radikalbildungseffektivität geben.

3 Zielsetzung und Konzept

3.1 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Entwicklung einer Syntheseroute für neuartige Oxyimide, welche den aktuellen Standards entspricht. Besonderes Augenmerk soll dabei auf Färbung und Temperaturstabilität gelegt werden, um die Einarbeitung in technische Kunststoffe wie PA6 und PBT auch im industriellen Maßstab zu ermöglichen. Überdies ist die Einhaltung der REACH-Konformität überaus wichtig und führt ebenso zu Voraussetzungen, die bei der Synthese realisiert werden müssen. Dazu wird die Funktionalität im Oxyimid auf Oxyimidether und Oxyimidester spezialisiert. Durch ein Moleküldesign mit aromatischen Resten wird eine hohe Temperaturstabilität erreicht.^{81,82} Außerdem soll zusätzlicher Stickstoff im Molekül im Hinblick auf seine flammgeschützende Wirkung untersucht werden. Um die Synthese letztendlich optimieren zu können, wird außerdem die Priorität dieser Dissertation auf die Aufklärung des flammenschützenden Mechanismus gelegt. Im Hinblick auf diese spezielle Analytik soll außerdem ein neues qualitatives Testverfahren implementiert werden, um frühzeitig auf einen Flammenschutzmechanismus zu schließen.

Die Wirksamkeit des Flammenschutzes ist durch Testverfahren festzustellen. Hier ist insbesondere das UL94-Standardtestverfahren zu nennen, mit dem die Brennbarkeit von PA6 und PBT flammgeschützt mit den neu dargestellten Oxyimiden untersucht werden kann. Ein Vergleich mit kommerziell verfügbaren Flammenschutzmitteln ist durchzuführen und erste Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Hinblick auf den Flammenschutzmechanismus sind, mithilfe geeigneter Verfahren, zu entwickeln.

Dabei ist die Kompatibilität des Flammenschutzmittels mit der Polymermatrix kontinuierlich zu überprüfen. Außerdem bestehen folgende generelle Anforderungen an die Oxyimide:

- Temperaturstabilität über 250 °C, um eine Einarbeitung in PA6 und PBT zu ermöglichen.
- Hohe Reinheit des Produkts, um eine Färbung oder den Abbau der Polymermatrix durch Edukte zu vermeiden.
- Hohe Effizienz bei geringer Beladung des Polymers, damit Miniaturisierungsprozesse möglich sind.
- Die Edukte sollten kommerziell verfügbar sein, um die Wirtschaftlichkeit der neuartigen Flammenschutzmittel zu fördern.

3.2 Konzept der vorliegenden Dissertation

In diesem Abschnitt werden das strukturelle Design sowie das experimentelle Vorgehen während dieser Arbeit vorgestellt.

3.2.1 Synthesestrategie

Zur Synthese der Oxyimidester wird die von Annina Leipold⁶⁷ und Maria Stec⁸² bereits verwendete Route angepasst und optimiert. Dabei wird mittels Schotten-Baumann-Reaktion eine Veresterung zwischen Säurechlorid und Alkohol vorgenommen. Das als Katalysator dienende Amin wird mengenmäßig so weit wie möglich verringert, um im Sinne des Umweltschutzes weniger Pyridin zu nutzen. Optimal wäre ein Ersatz des Pyridins, um bestmögliche REACH-Konformität zu erreichen. Die Einhornvariante der Schotten-Baumann-Reaktion (Abbildung 9) liefert dabei die besten Ergebnisse.

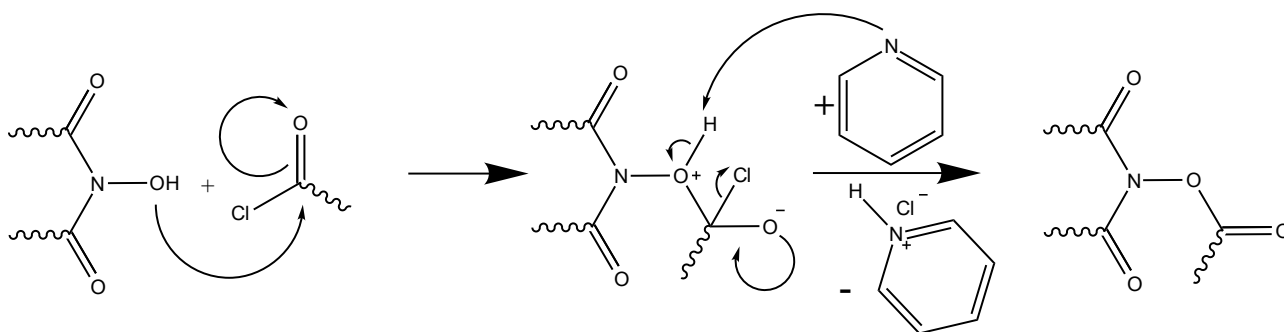


Abbildung 9: Mechanismus der Einhorn-Variante der Schotten-Baumann-Reaktion zur Oxyimidestersynthese.

Im Sinne einer ressourcenschonenden Reaktionsführung wird das Lösemittel destillativ entfernt, aufgereinigt und in weiteren Synthesen wirtschaftlich wiederverwendet. Die Aufreinigungsmethode des Produkts wird ebenfalls optimiert, um die geforderten Reinheitsgrade darzustellen.

Die Oxyimidether werden mittels Williamson'scher Ethersynthese synthetisiert. Dabei wird ebenso auf Rückgewinnung und ressourcenschonende Rückführung des verwendeten Lösemittels durch Destillation geachtet. Auch im Fall der Oxyimidether wird eine Aufreinigungsmethode gesucht, die die erforderlichen Reinheitsgrade liefert.

Als Edukte werden für die Ester vor allem die aromatischen Dicarbonsäuren verwendet, da diese in drei verschiedenen Konformationen kommerziell erhältlich sind. So kann auch die Position der Oxyimidgruppen zueinander im Hinblick auf deren Effizienz als Flamschutzmittel untersucht werden. Entsprechend werden für den Kern der Oxyimidether Dibromoxylole verwendet. Als aromatische Reste können sowohl das Hydroxyderivat des Phthal- sowie Naphthalimids kostengünstig und kommerziell erworben werden, sodass die Reaktion mit diesen Partnern

durchgeführt wird. Für die Einführung eines höheren Stickstoffgehalts werden weitere Edukte gesucht und teilweise selbst synthetisiert.

Bestreben hinter der neuartigen Syntheseroute für die Oxyimide ist das Darstellen von reinen, möglichst farblosen Produkten, welche eine bessere Verträglichkeit mit der Polymermatrix liefern können. Dadurch wird nicht nur ein attraktiver Gewinn aufgrund der geringeren Vergilbung, sondern auch ein geringerer Polymerabbau erreicht. Durch das Einführen mehrerer funktioneller Gruppen wird außerdem eine höhere FlammSchutzeffizienz erreicht und damit die Beladungsmenge für die Polymere verringert. Damit kann auch das Ziel einer Miniaturisierung umgesetzt werden.

3.2.2 Performancevergleich mit Standards

Für Vergleiche wird für die Verwendung als Synergist hauptsächlich Antimontrioxid (ATO) herangezogen. Dieses unterstützt oft halogenhaltige FlammSchutzmittel in der Gasphase. Aufgrund der Toxizität von ATO ist sein Ersatz Gegenstand der Forschung. Um die Performancevergleiche durchzuführen, werden verschiedene Additive sowohl mit Antimontrioxid als auch mit Oxyimid verarbeitet und in Bezug auf ihre FlammSchutzeigenschaften analysiert. Dabei werden die gleichen Mengen ATO und Oxyimid verwendet.

Für Vergleiche als alleiniges FlammSchutzadditiv in PBT wird ein von Clariant hergestelltes Zinkdiethylphosphinat oder ein anderes phosphorhaltiges FlammSchutzmittel wie Aluminiumdiethylphosphinat genutzt. In PA6 hingegen kommt als Standardvergleich Melamincyanurat zum Einsatz. Beide FlammSchutzmittel werden in hohen Beladungen verwendet und für einen Performancevergleich ausgewählt, da sie standardmäßig in technischen Kunststoffen Verwendung finden.

Technische Kunststoffe werden häufig in glasfaserverstärkter Variante eingesetzt, um Eigenschaften wie hohe Festigkeitswerte sowie gute elektrische Isolation zu nutzen.⁸³ In dieser Arbeit wird sich auf unverstärkte technische Kunststoffe beschränkt, da diese zunehmend Verwendung finden und wenig flammgeschützte Varianten mit guter technischer Verarbeitbarkeit existieren.

3.2.3 Brandverhalten und analytische Brandtests

Ob Oxyimide effektive FlammSchutzmittel oder Synergisten darstellen, kann mittels standardisierter Brandtests im Labormaßstab herausgefunden werden. Zu den qualitativen Tests gehört dabei der UL94-Brandtest, der über die Möglichkeit einer Eignung als FSM beziehungsweise einen auftretenden Synergismus entscheidet. Synergismus ist definiert als ein besseres Brandergebnis

bei Verwendung von Additiv und Synergist gegenüber dem Brandergebnis der einzelnen Zusätze. Als Optimum wird dabei eine Brandklassifizierung von V-0 angestrebt.

Ist ein nach UL94-Kriterien effektives FSM oder eine effektive Flammschutzmittelkombination gefunden worden, können weitere, das Brandverhalten betreffende Daten untersucht werden. Dazu soll in dieser Arbeit die Verwendung einer Infrarotkamera standardmäßig implementiert werden. Durch Vergleiche mit bekannten Flammschutzmittelkombinationen und deren Wirkmechanismen soll eine Möglichkeit entwickelt werden, bereits zu Beginn der Brandanalytik Hinweise auf den vorliegenden Mechanismus des Flammschutzmittels zu erhalten. Im Sinne einer Zuordnungsmatrix soll es durch die Betrachtung des Brandvorgangs mittels Infrarotkamera möglich sein, den hauptsächlich vorherrschenden Wirkmechanismus des Flammschutzmittels zu bestimmen.

Zu den Standardverfahren der Untersuchung von extrudierten Compounds gehört unter anderem die Bestimmung des Schmelzflussindex (MVR). Zusammen mit Gelpermeationschromatografie (GPC) kann ein möglicher Abbau der Polymermatrix nach der Extrusion festgestellt werden. Um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und Wirkmechanismen der Flammschutzmittel näher zu untersuchen, sind weitere Methoden notwendig. Mit einer Infrarotkamera lässt sich der Brandvorgang selbst beobachten und beurteilen. Mikroskopische Methoden wie Licht- und Rasterkraftmikroskopie helfen bei der Analytik von Schutzschichten und Oberflächen der Compounds. Mittels Cone Kalorimetrie lassen sich viele wichtige Parameter, wie die Wärmefreisetzungsrate und die Rauchproduktion, bestimmen. Py-GC/MS hingegen ermittelt die thermischen Abbauprodukte eines Compounds beziehungsweise Flammschutzmittels, aus denen auf die zugrunde liegenden Mechanismen geschlossen werden kann. Ähnlich verhält es sich mit Infrarotspektroskopie, wenn sie bei gebrannten Kunststoffproben eingesetzt wird. Mit Hilfe dieser Analytik lassen sich Rückschlüsse auf einen vorliegenden Flammschutzmechanismus beziehungsweise Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ziehen.

3.2.4 Methodisches Vorgehen

Während der Durchführung der experimentellen Arbeit wird nach einer systematischen Struktur gearbeitet. Diese ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Oxyimide werden gemäß einer Synthesematrix dargestellt und nach Aufreinigung analytischen Methoden wie Thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Kernspinresonanz (NMR) Spektroskopie unterzogen. Gegebenenfalls wird die Syntheseroute aufgrund des Feedbacks angepasst und wiederholt. Die aufgereinigten und analysierten Produkte werden mittels Kleinextrusion eingearbeitet und der MVR der Granulate bestimmt. Mittels Spritzgusses werden Prüfkörper gefertigt und diese auf ihre Vergilbung (YI) geprüft, bevor sie der UL94-Brandprüfung unterzogen werden. Je nach Klassifizierung werden in der Extrusion verschiedene Parameter angepasst. Grundsätzlich werden die Prüfkörper während

des Brandvorganges mit einer IR-Kamera beobachtet und nach dem Brandvorgang lichtmikroskopisch untersucht. Weitere Analytik zum Brandverhalten wie Cone Kalorimetrie, py-GC/MS, Glühdrahtprüfung (GWIT), Bestimmung des Kriechstromindex (CTI) und IR-Spektroskopie werden durchgeführt, um auf einen Wirkmechanismus zu schließen.

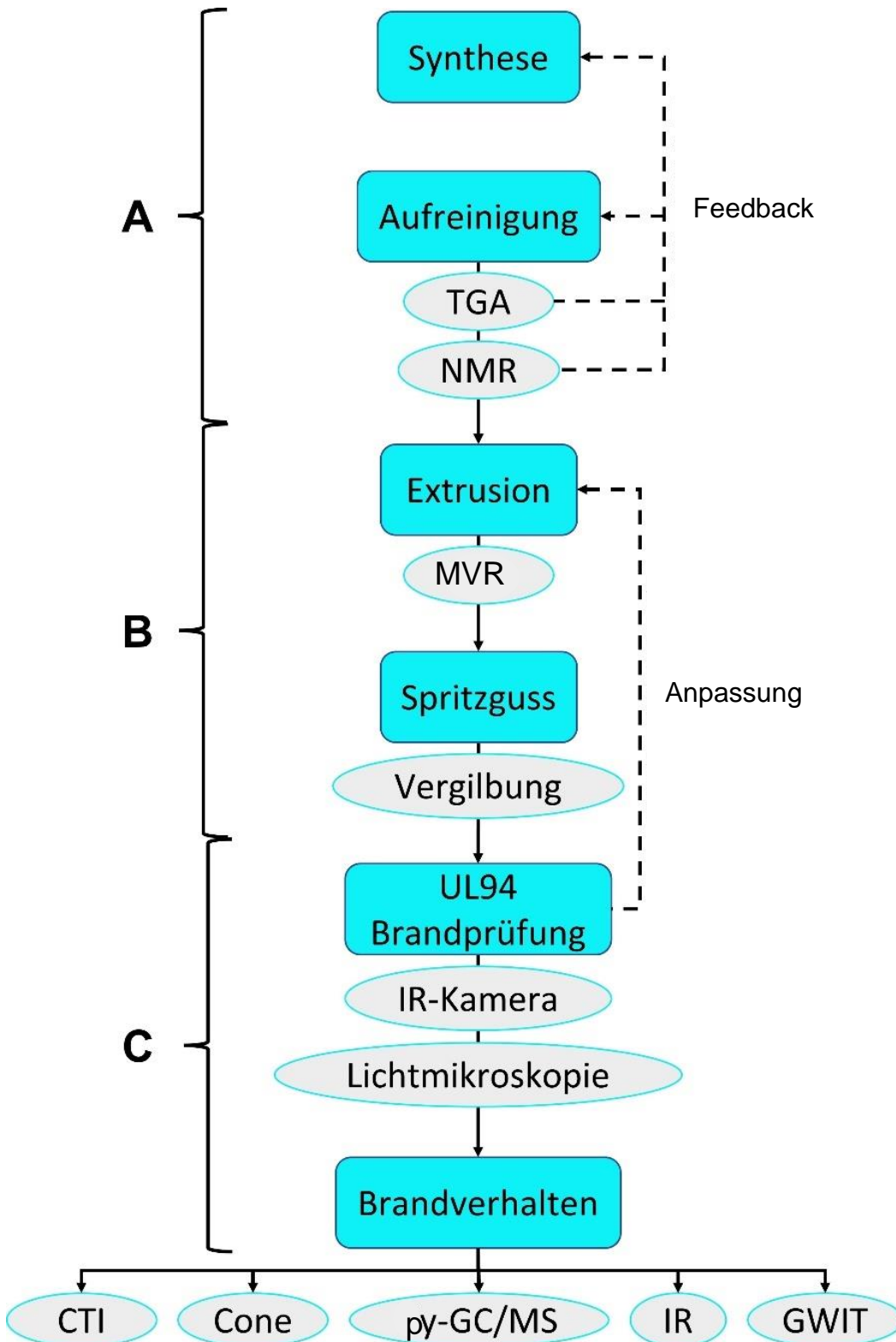


Abbildung 10: Übersichtsschema des systematischen Vorgehens während dieser Arbeit.

Dabei gelten je nach Bereich unterschiedliche Anforderungen oder Bedingungen:

A) Synthese der Oxyimide

- Entwicklung Produktmatrix
- Temperaturstabilität von mindestens 250 °C
- Reines Produkt ohne Rückstände

B) Einarbeitung und Verwendbarkeit

- PA6/PBT ohne Glasfaserverstärkung
- Strangextrusion, Granulierung
- Keine signifikante Erhöhung des MFI
- Spritzguss von UL94-Brandprüfkörpern
- Möglichst wenig Verfärbung/geringer YI

C) Flammenschutz und Mechanismus

- Bestimmung der Brandklasse nach UL94
- Analyse des Brandvorgangs mittels IR-Kamera
- Bei guten Brandergebnissen mechanistische Evaluationen

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthesen und Syntheseoptimierung

Um einen breiten Überblick über Oxyimide mit aromatischen Resten auf Basis der vorangegangenen Arbeiten zu erhalten, die eine Auswertung in Bezug auf Strukturelemente ermöglicht, wurde die Synthesematrix in Tabelle 1 entwickelt.

Alle in der Synthesematrix dargestellten Oxyimide konnten synthetisiert werden. Allerdings war eine Anpassung der Syntheseroute je nach gewähltem Strukturelement notwendig. Um die Auswirkungen eines größeren Ringsystems auf die Flammseigenschaften untersuchen zu können, ist ein aromatisches *N*-Hydroxyimid mit mindestens zwei konjugierten Ringen notwendig. Die Wahl fällt in dieser Arbeit auf das *N*-Hydroxy-1,8-naphthalimid, welches sowohl kommerziell erhältlich als auch im Labor eigens synthetisierbar ist. *N*-Hydroxy-1,8-naphthalimid ist als Zwischenprodukt in der Synthese des Tosylderivats nach Sheikh et al. (Abbildung 11) bekannt.⁸⁴ Die nukleophile Substitution läuft nach dem in Abbildung 11 dargestellten Mechanismus ab und führt zu Ausbeuten von 80 %.

Tabelle 1: Synthesematrix der Oxyimide.

	Stickstoff im äußeren Rest	Stickstoff im mittigen Grundgerüst	naphthalisches Ringsystem Oxyimidether	benzylisches Ringsystem Oxyimidether	benzylisches Ringsystem Oxyimidester	naphthalisches Ringsystem Oxyimidester	
ortho-Substitution		---					
meta-Substitution		---					
para-Substitution	---	---					
drei reaktive Oxyimidgruppen	---		---	---			
polymeres Oxyimid	---	---	---			---	

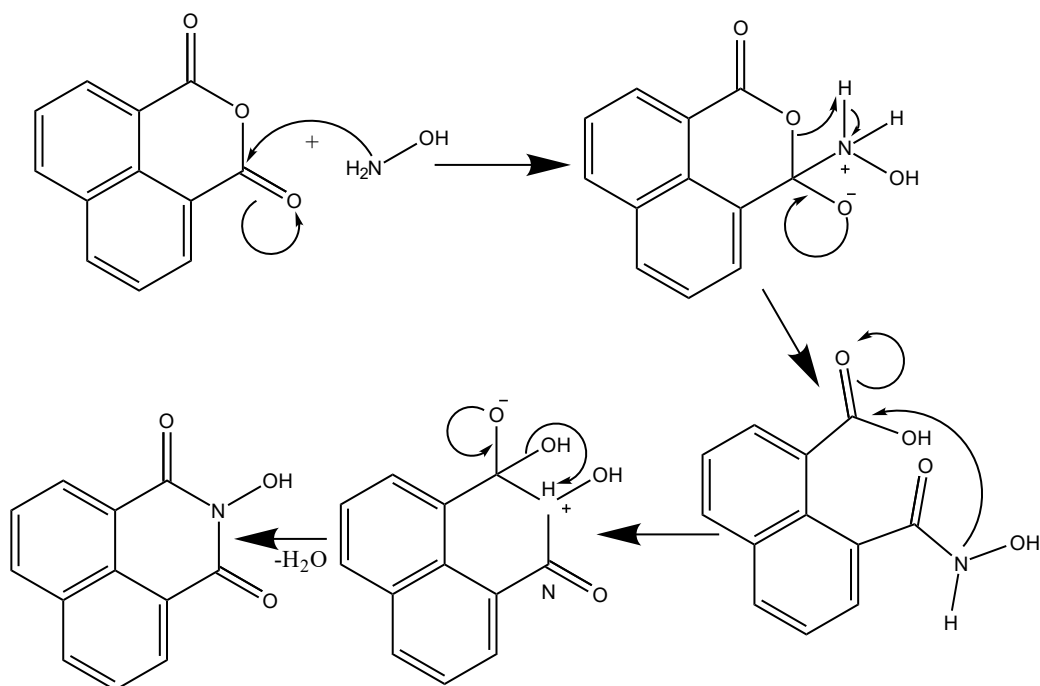


Abbildung 11: Reaktionsmechanismus der Synthese von *N*-Hydroxy-1,8-Naphthalimid.

Im $^1\text{H-NMR}$ und IR sowie in der thermogravimetrischen Analyse (TGA) sind keine Verunreinigungen oder Unterschiede zur Analytik des kommerziellen Produkts erkennbar. Auch ein hochskalierter Ansatz liefert 2 kg des reinen Produktes. Aufgrund der besseren Verfügbarkeit und kontrollierbarer Reinheit wird zum Großteil das Eigenprodukt für weitere Synthesen verwendet.

4.1.1 Oxyimidester

Diese spezifizierte Form der Oxyimide mit der Strukturgruppe $-\text{NOCOO}-$ wird aufgrund der Vorarbeiten gemäß den Vorgaben von Maria Stec⁸² in purem, wasserfreiem Pyridin unter konstantem Wasserausschluss mittels Stickstoffatmosphäre synthetisiert. Eine Aufreinigung gestaltet sich durch den hohen Amineinsatz schwierig. Die Produkte enthalten auch nach mehrfachen Aufreinigungsschritten Spuren von Pyridin. Daher werden Syntheseveruche mit diversen Lösemitteln und mit stöchiometrischen Mengen verschiedener Amine durchgeführt. Als Lösemittel kommen dabei lediglich Pyridin oder Tetrahydrofuran (THF) in Betracht. Da Lösemittel mit Hydroxygruppen selbst als Edukte fungieren können, können Alkohole nicht verwendet werden. Auch in Dimethylsulfoxid und Toluol ist eine Synthese nicht erfolgreich. Aufgrund der potenziellen Mutagenität sowie Umweltgefahr, die von Pyridin ausgehen, wird THF als Lösemittel gewählt. Außerdem kann eine Aufreinigung des THFs über ein Destillationsverfahren erreicht werden, sodass eine Wiederverwendung möglich ist. Als Aminkomponente werden sowohl Pyridin als auch Triethylamin untersucht. Mit Triethylamin als Ersatz für Pyridin ist eine Synthese von Oxyimidestern in THF zwar möglich, die Ausbeute wird jedoch von 78 % auf 10 % erniedrigt. Daher werden die

Oxyimidester mittels Einhornvariante der Schotten-Baumann-Reaktion (Abbildung 12) in Tetrahydrofuran mit Pyridin als Aminkomponente synthetisiert.

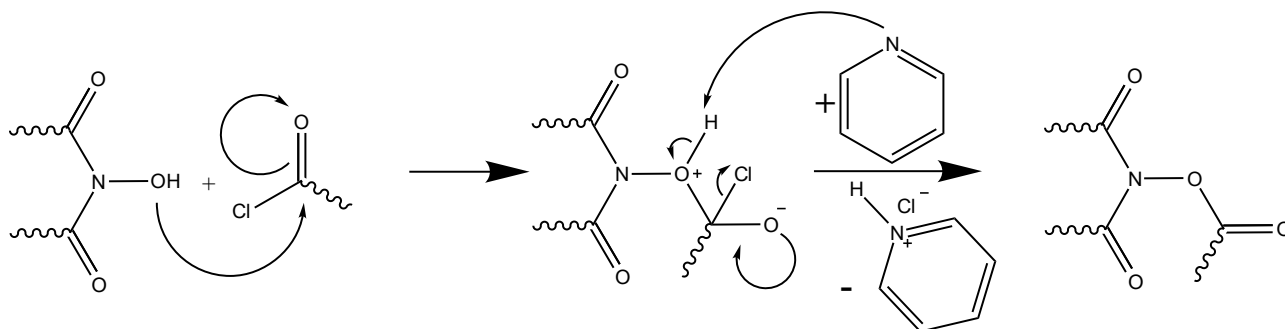
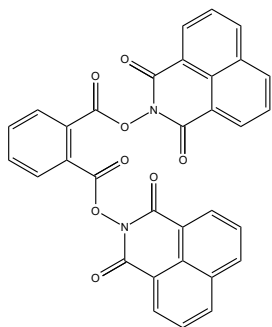


Abbildung 12: Mechanismus der Einhorn-Variante der Schotten-Baumann-Reaktion zur Oxyimidestersynthese.

Die einzige Möglichkeit zur effektiven Aufreinigung besteht in einer zweitägigen Soxhletextraktion mittels Tetrahydrofuran. Andere Methoden wie Säulenchromatografie führen entweder zu einer Spaltung des Oxyimids oder besitzen eine ungenügende Effizienz. Während der Soxhletextraktion mit THF ist außerdem der Produktverlust gering. Dabei werden Amin- sowie Eduktreste vollständig ausgewaschen. Nach diesem Verfahren konnten folgende naphthalische Oxyimide dargestellt werden:

O,O'-phthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Phthanap)



Phthanap ist ein farbloses, plättchenartiges Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 270 °C. Diese liegt daher knapp über der Einarbeitungstemperatur von PBT. Phthanap wird mit einer Ausbeute von bis zu 90 % synthetisiert und kann in PA6 und PBT eingearbeitet werden. Es besitzt einen aromatisch-stechenden Geruch, der auch bei der Verarbeitung nicht verfliegt.

Abbildung 13: Struktur von *O,O'*-phthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Phthanap).

O,O'-isophthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Isonap)

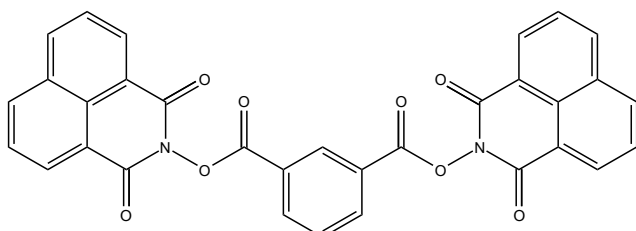


Abbildung 14: Struktur von *O,O'*-isophthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Isonap).

Isonap ist ein farbloses Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 343 °C und daher für die Einarbeitung in PA6 und PBT geeignet. Die Ausbeute beträgt bis zu 82 %. Die Aufreinigung mittels Soxhletextraktion

für mindestens drei Tage ist bei diesem Produkt jedoch essenziell, um überschüssiges THF zu entfernen.

O,O'-terephthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Terenap)

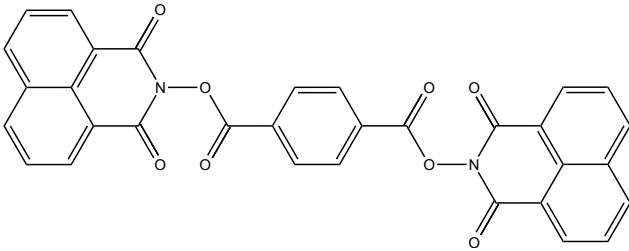


Abbildung 15: Struktur von *O,O'*-terephthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Terenap).

Terenap ist ebenfalls ein farbloses Pulver und besitzt eine Zersetzungstemperatur von 370 °C. Eine Einarbeitung in PA6 und PBT ist daher möglich. Die Synthese ist mit Ausbeuten bis zu 75 % durchführbar. Terenap besitzt dabei einen blumigen Geruch, welcher sich nach Trocknung an Luft intensiviert.

Um den Einfluss der Anzahl reaktiver Gruppen zu untersuchen, wird außerdem ein naphthalisches Oxyimid mit drei reaktiven Gruppen synthetisiert:

tris(1,3-dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)benzen-1,3,5-tricarboxylat (Trimesinap)

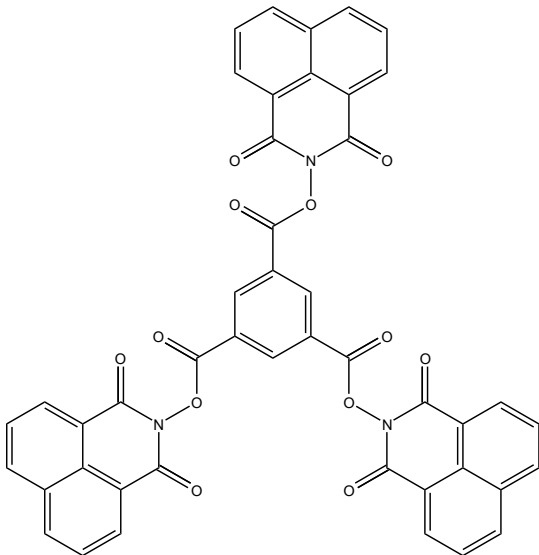


Abbildung 16: Struktur von *tris*(1,3-dioxo-1*H*-benzo[*de*]isoquinolin-2(3*H*)-yl)benzen-1,3,5-tricarboxylat.

Trimesinap ist ein gelbliches Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 389 °C, sodass eine Einarbeitung in PA6 sowie PBT möglich ist. Die Ausbeuten liegen bei dieser Synthese bei 70 %. Trimesinap wird dabei ebenfalls mittels Einhorn-Variante der Schotten-Baumann-Reaktion, allerdings in Aceton, hergestellt. In THF werden die Edukte nur ungenügend gelöst und die Dispersion während der Reaktion ist zu gering. Aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit des chlorierten Edukts muss diese Synthese unter Eiskühlung durchgeführt werden.

Um eine Analytik der FlammSchutzmitteleigenschaften der Oxyimidester in Abhängigkeit der Ringsystemgröße zu gewährleisten, wurden die Oxyimidester mit einem phthalischen Ringsystem anstatt eines naphthalischen Ringsystems synthetisiert. Die Syntheseroute ist dabei identisch zu den vorher genannten Oxyimidestern.

O,O'-phthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Phthaphal)

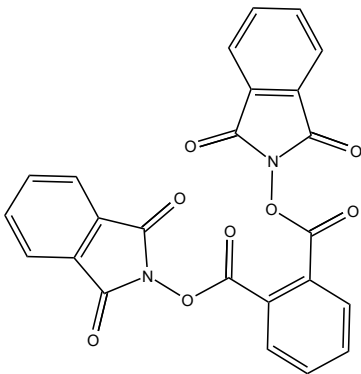


Abbildung 17: Strukturformel O,O'-phthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Phthaphal).

Mit 12 % ist die Ausbeute trotz mehrfacher Syntheseoptimierung mit Abstand am niedrigsten. Außerdem ist die Zersetzungstemperatur mit 208 °C zu niedrig für eine Einarbeitung sowohl in PBT als auch in PA6. Das farblose, nach Honig riechende Pulver wird daher nicht für weitere Forschung verwendet.

Trotzdem werden weitere isomere Oxyimidester auf Phthalimidbasis synthetisiert.

O,O'-isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Isophthal)

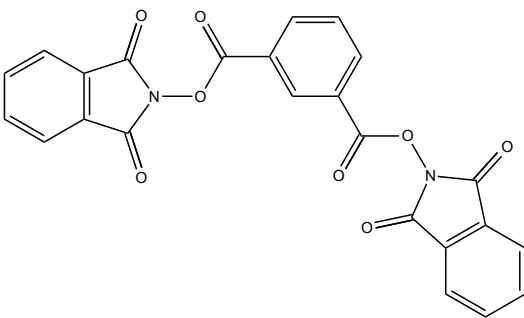


Abbildung 18: Strukturformel O,O'-isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Isophthal).

Isophthal ist ein farbloses Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 318 °C und Ausbeuten von 67 %. Die Aufreinigung dieses Produktes ist dabei besonders wichtig. Bei ungenügender Aufreinigung, insbesondere bei im technischen Großmaßstab hergestelltem Produkt, bleiben Eduktreste zurück, die bei der weiteren Verarbeitung zu Auswirkungen wie Polymerabbau und Verfärbung führen. Das aufgereinigte Produkt ist für die Einarbeitung in PA6 und PBT geeignet.

O,O'-terephthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Terephthal)

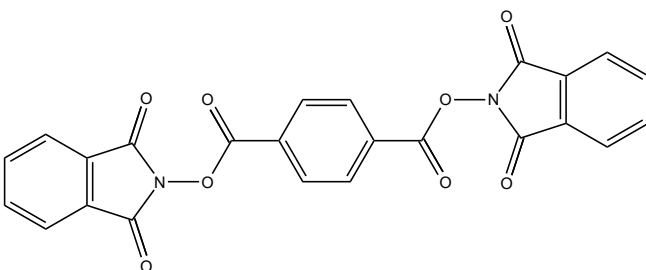


Abbildung 19: Strukturformel O,O'-terephthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Terephthal).

Terephthal besitzt keine Färbung sowie eine Zersetzungstemperatur von 309°C. Es ist damit wie sein naphthalisches Pendant für die Einarbeitung in PA6 und PBT geeignet. Allerdings liegt die Ausbeute bei maximal 50 %. Nach der Aufreinigung fällt besonders dessen nadelartige Struktur ins Auge.

Das entsprechende phthalische Oxyimid mit drei reaktiven Gruppen wurde analog zu Trimesinap in Aceton synthetisiert.

Tris(1,3-dioxisoindolin-2-yl)benzen-1,3,5-tricarboxylat (Trimesiphthal)

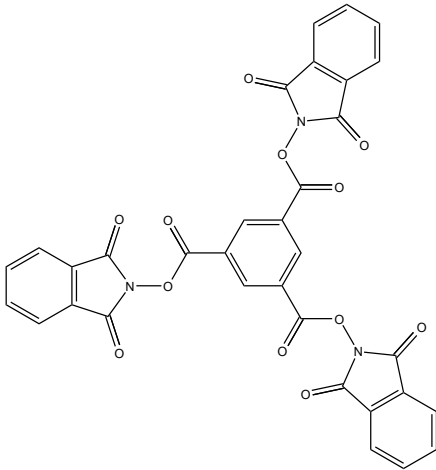


Abbildung 20: Struktur von *tris(1,3-dioxisoindolin-2-yl)benzen-1,3,5-tricarboxylat (Trimesiphthal)*.

Trimesiphthal ergibt bei Aufreinigung mittels Soxhletextraktion in THF ein farbloses Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 318 °C und Ausbeuten bis zu 70 %. Wird lediglich durch Waschen mit Salzsäure und Wasser aufgereinigt, bleibt aufgrund von Pyridin und Eduktrückständen eine gelbliche Färbung zurück. Die Zersetzungstemperatur dieses unreinen Produkts beträgt 308 °C. Zur Extrusion wird das reine Produkt verwendet.

Oxyimidester zeichnen sich alle durch eine hohe thermische Stabilität aus. Auch intermolekular treten hohe Wechselwirkungen auf, die einen Schmelzvorgang unter Zersetzung bewirken. Separate Schmelz- und Zersetzungstemperaturen kommen nicht vor. Die Löslichkeit der Oxyimidester beschränkt sich auf Trifluoressigsäure (TFA) mit einigen Tropfen Hexafluoroisopropanol (HFIP). In Dimethylsulfoxid ist die Löslichkeit mäßig bis schlecht. In Wasser, THF, Ethanol, Hexan, Chloroform oder Mischungen war keine Löslichkeit zu erreichen.

4.1.2 Oxyimidether

Da Ester generell zu Umesterung neigen und diese Reaktion bei der Einarbeitung von Oxyimidestern in PBT und PA6 ebenfalls auftritt, wurde eine reaktive Molekülstruktur gesucht, die zwar den Oxyimiden zuzuordnen ist, aber keiner Esterstruktur entspricht. Die Lösung ist: Oxyimidether. Folgende können über eine abgewandelte Williamson'sche Ethersynthese nach Bell und Santora synthetisiert werden.⁸⁵

α,α' -Bis(phthalimide-*N*-oxy)-*o*-xylene (*o*PIBE)

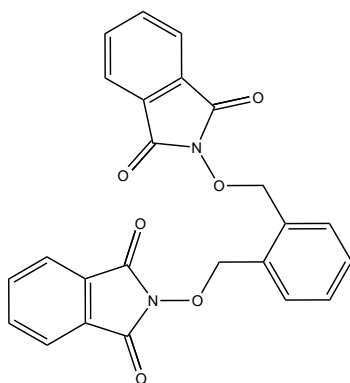


Abbildung 21: Struktur von α,α' -Bis(phthalimide-*N*-oxy)-*o*-xylene (*o*PIBE).

Dieser *ortho*-Oxyimidether entspricht einem rosa farbenen Pulver, welches in einer Ausbeute von 90 % synthetisiert werden kann. Das Produkt besitzt dabei einen für Ether typischen blumigen Geruch. Die erstaunlich hohe Zersetzungstemperatur von 291 °C erlaubte eine Einarbeitung in PA6. Eine Einarbeitung in PBT ist zumindest im wirtschaftlichen Bereich aufgrund der meist höheren Extrusionstemperaturen schwierig. Auf eine mögliche Farbveränderung des Compounds wird bei der Compoundierung besonders geachtet.

α,α' -Bis(phthalimide-*N*-oxy)-*m*-xylene (*m*PIBE)

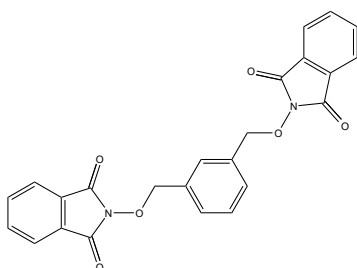


Abbildung 22: Struktur von α,α' -Bis(phthalimide-*N*-oxy)-*m*-xylene (*m*PIBE).

*m*PIBE ist ein gelbliches Pulver mit stechend-fruchtigem Geruch. Das Produkt mit einer Zersetzungstemperatur von 292 °C kann in Ausbeuten von bis zu 70 % hergestellt werden. Eine Einarbeitung ist damit in PA6 möglich. In PBT kann Zersetzung während der Compoundierung auftreten.

α,α' -Bis(phthalimide-*N*-oxy)-*p*-xylene (*p*PIBE)

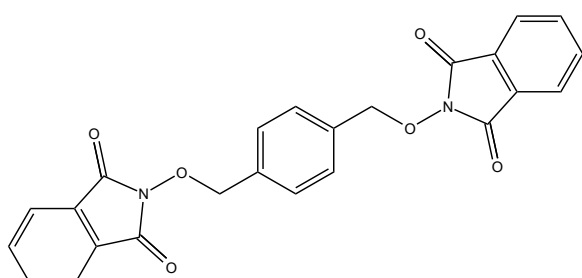
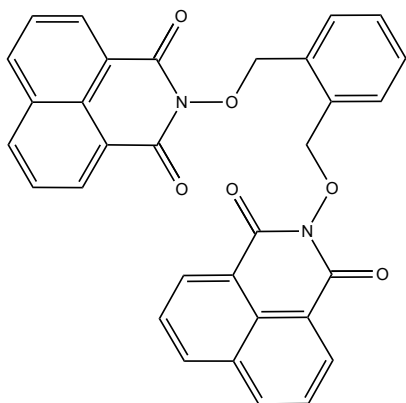


Abbildung 23: Struktur von α,α' -Bis(phthalimide-*N*-oxy)-*p*-xylene (*p*PIBE).

Das hier in Ausbeuten von 93 % synthetisierte Produkt entspricht einem farblosen Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 307 °C. Das Oxyimid ist damit für die Einarbeitung in PBT und PA6 geeignet. Es besitzt einen süßlichen Geruch mit herber Note ähnlich zu Zedernholz.

Um auch bei den Oxyimidethern den Einfluss der Größe des Ringsystems zu untersuchen, wird die Synthesematrix, wie bei den Oxyimidestern, um eine naphthalische Komponente erweitert.

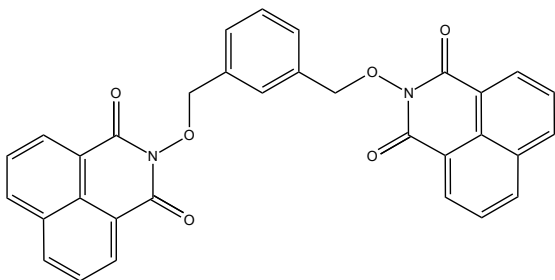
α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*o*-xylene (*o*NIBE)



*o*NIBE ist ein gelbliches Pulver, welches in Ausbeuten von 76 % synthetisiert werden kann. Die Zersetzungstemperatur des Produktes liegt bei 304 °C, sodass eine Compoundierung in PA6 und PBT möglich ist. Im Gegensatz zu seinem phthalischen Pendant besitzt *o*NIBE eher einen stechenden Geruch.

Abbildung 24: Struktur von α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*o*-xylene (*o*NIBE).

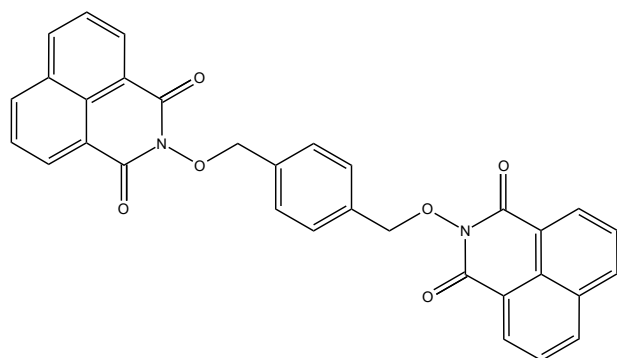
α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*m*-xylene (*m*NIBE)



Die Synthese von *m*NIBE ist mit Ausbeuten von 70 % möglich. Das Produkt ist ein hellrosa Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 287 °C. Die Verwendung in PA6 ist damit möglich, in PBT kann Zersetzung stattfinden.

Abbildung 25: Struktur von α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*m*-xylene (*m*NIBE).

α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*p*-xylene (*p*NIBE)



*p*NIBE ist nach Aufreinigung in Methanol ein farbloses bis hellgelbes Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 313 °C und einer Ausbeute von 80 %. Es ist damit für die Einarbeitung in PA6 und in PBT geeignet. Es ist außerdem der einzige Oxyimidether, welcher geruchlos ist.

Abbildung 26: Struktur von α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*p*-xylene (*p*NIBE).

Generell sind Oxyimidether temperaturlabiler als Oxyimidester und daher teilweise nicht für Extrusionen in PBT geeignet. Einer Verwendung in Extrusionen mit PA6 steht die Temperaturlabilität jedoch nicht im Weg, da die Extrusionstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperaturen liegt. Auffällig ist der bei fast allen Oxyimidethern auftretende blumige Geruch. Damit weisen diese Strukturen eine allgemeine Eigenschaft von Ethern auf.

Bei den vorgenannten Oxyimidethern ist eine Synthese einer Struktur mit drei reaktiven Gruppen auf gleicher Route mangels Verfügbarkeit eines passenden Ausgangsproduktes nicht möglich. Drei reaktive Oxyimidethergruppen können in einer Struktur zusammengefügt werden, indem die Stickstoffmoleküle in einem Sechsring zusammengeführt werden. Die Ringschlussreaktion ist dabei eine Festphasensynthese. Die Verwendung von Lösemitteln führt unabhängig von der Rührgeschwindigkeit zur Formierung von bimolekularen Kopplungsprodukten und nicht zum trimolekularen Ringschluss. Wird die Festphasenreaktion bei den erforderlichen Temperaturen durchgeführt, kann der folgende Oxyimidether mit einer erhöhten Stickstoffkonzentration im inneren Ring synthetisiert werden.

Tribenzoyloxycyanurat (TBCU):

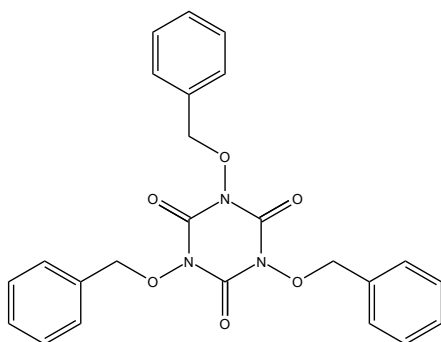


Abbildung 27: Struktur von Tribenzoyloxycyanurat (TBCU).

TBCU ist ein farbloses, kristallines Pulver ohne den charakteristisch blumigen Geruch, der bei den anderen Oxyimidethern auftritt. Stattdessen tritt ein alkoholartiger, stechender Geruch auf. Die Synthese ist mit einer maximalen Ausbeute von 25 % möglich. Da die Zersetzungstemperatur von TBCU bei 270 °C liegt, ist die Einarbeitung nur in PA6 möglich.

Um eine generell erhöhte Stickstoffkonzentration im Oxyimid zu untersuchen, wurden Oxyimide mit Stickstoff in beiden Ringsystemen synthetisiert.

2-(Pyridin-2-yloxy)isoindolin-1,3-dion (P2OID)

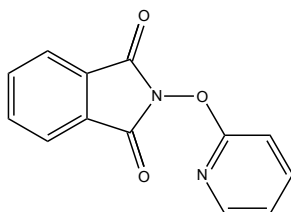


Abbildung 28: Struktur von 2-Pyridin-2-yloxy)isoindolin-1,3-dion (P2OID).

P2OID entspricht einem rosafarbenen Pulver mit einer Zersetzungstemperatur von 132 °C und ist daher zur Einarbeitung in PBT oder PA6 nicht geeignet.

Als weitere Struktur wurde der Oxyimidether mit Strukturisomerie synthetisiert.

2-(Pyridin-3-yloxy)isoindolin-1,3-dion (P3OID)

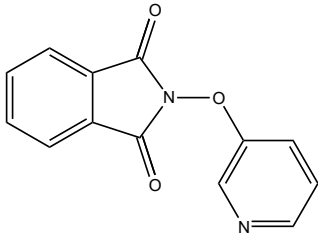


Abbildung 29: Struktur von 2-(Pyridin-3-yloxy)isoindolin-1,3-dion (P3OID).

Dieses Produkt weist eine rötliche Färbung auf. Das Pulver besitzt eine Zersetzungstemperatur von 150 °C und ist daher weder für Extrusionen in PBT noch für Verarbeitung in PA6 geeignet.

Als einziges Oxyimid mit erhöhter Stickstoffkonzentration ist somit TBCU für die Einarbeitung in PA6 geeignet.

4.1.3 Polymere Oxyimide

Auch in Polymeren können in einem Molekül mehrere reaktive Gruppen eingeführt werden. Deshalb werden zwei polymere Oxyimide synthetisiert. Statt Phthal- und Naphthalimid wird auf 2,6-dihydroxy-3a,4,4a,7a,8a-hexahydro-4,8-ethenopyrrolo[3,4-f]isoindole-1,3,5,5,7(2H,6H)-tetraon oder auch *N,N*-Dihydroxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (BCDI) genannt zurückgegriffen.

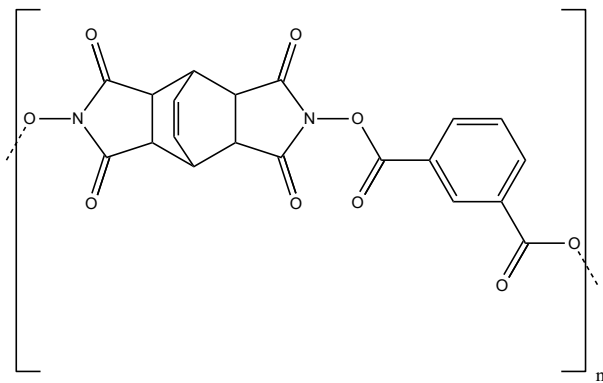


Abbildung 30: Struktur von Poly-isophthal-*N,N'*-Dioxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (Poly-Isophthal-BCDI).

Der polymere Oxyimidester Poly-isophthal-*N,N'*-Dioxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (Poly-Isophthal-BCDI) wird gemäß der Vorschrift von Anina Leipold synthetisiert.⁸¹ Der entstandene kristalline, farblose Feststoff besitzt einen Zersetzungstemperaturbereich von 330 °C bis 340 °C.

Damit ist dieses Oxyimid für die Einarbeitung sowohl in PBT als auch in PA6 geeignet. Eine Bestimmung der molaren Masse mittels GPC ist aufgrund eines fehlenden Lösemittels leider nicht möglich. In THF löst sich der Ester nur ungenügend und in HFIP findet eine Spaltung in niedermolekulare Anteile statt. Das Auftreten eines Zersetzungstemperaturbereichs deutet auf ein Gemisch unterschiedlicher Kettenlängen hin. Im Vergleich zu den scharfen Zersetzungspunkten bei

den bi- und trifunktionalen Oxyimidestern liegt der Zersetzungsbereich bei diesem Produkt höher und ist unschärfer. Die Zersetzungstemperatur verschmiert also über einen weiteren Temperaturbereich.

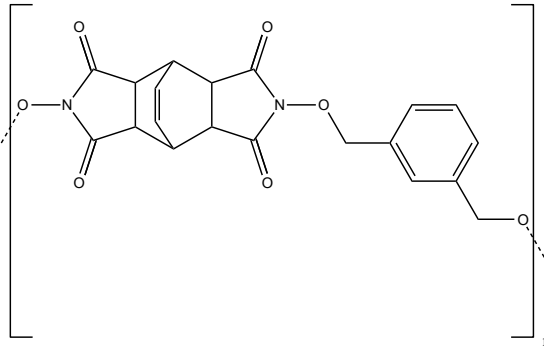


Abbildung 31: Struktur von Poly-*m*-Benzylether-*N,N'*-Dioxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (Poly-*m*BE-BCDI).

Der polymere Oxyimidether Poly-*m*-Benzylether-*N,N'*-Dioxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (Poly-*m*BE-BCDI) wird analog zur Synthese der anderen Oxyimidether mittels Williamson'scher Ethersynthese hergestellt. Das synthetisierte Produkt ist kristallin sowie farblos und besitzt einen Zersetzungsbereich von 345 °C bis 355 °C und kann damit sowohl in PA6 als auch in PBT eingearbeitet werden.

Auch in diesem Fall ist eine Bestimmung der molaren Masse wegen des zuvor genannten Problems nicht möglich. Auch hier weist das Vorliegen eines Zersetzungsbereiches und dessen Höhe auf eine erfolgreiche Polymerisation hin

4.2 Erweiterung des UL94-Verfahrens um eine Infrarot-Kamera⁸⁶

Um die flammschützenden oder brandhemmenden Eigenschaften eines Compounds zu untersuchen, werden in der Regel Brandprüfungen nach allgemein anerkannten Prüfungsverfahren durchgeführt. In dieser Arbeit wird das UL94-Verfahren der Underwriter Laboratories angewendet. Dieses liefert, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben, rein qualitative Ergebnisse, die verglichen werden. Auf den zugrunde liegenden Flammschutzmechanismus lässt sich nicht schließen, was jedoch Ziel der vorliegenden Dissertation ist. Daher wird zur Anwendung in PA6 und PBT ein Verfahren entwickelt, um bereits während der UL94-Prüfung Rückschlüsse auf die Art des Flammschutzmittels und dessen Wirkklasse zu ziehen.

Jedes Objekt emittiert Wärmestrahlung – sogenannte Infrarotstrahlung. Diese Strahlung tritt in einem Wellenlängenbereich von 780 nm bis 1,0 mm auf und kann daher genutzt werden, um thermische Veränderungen von Oberflächen aufgrund von physikalischen oder chemischen Reaktionen zu verfolgen bzw. zu analysieren. Dabei induziert die Infrarotstrahlung eine Veränderung im elektrischen Widerstand im Kamerasensor, welche diese Differenz in ein Thermogramm umsetzt.⁷¹ Da diese Geräte immer kleiner und günstiger werden, ergibt sich die Möglichkeit, Brandvorgänge mit einer IR-Kamera zu beobachten. Insbesondere durch die hohe Emissivität von Kunststoffen, im Gegensatz zu den eher reflektierenden Metallen, lässt sich bei dieser Anwendung eine hohe Sensitivität erwarten.

In den letzten Jahren haben einige Gruppen bereits eine IR-Kamera zur Beobachtung verschiedener Einzelheiten von Brandvorgängen verwendet. Dazu zählen:

- die Entwicklung von Brandmodellen reiner Polymere,⁷⁶
- die Betrachtung von Oberflächentemperaturen sowie deren Verläufe, insbesondere die Formation von Polymertropfen während des Brandes⁸⁷
- die Analyse internaler Temperaturen von verstärktem und unverstärktem Polymer im Vergleich.⁵⁹

In diesen Arbeiten werden die Resultate jedoch nicht mit den zugrunde liegenden Mechanismen von Flammschutzmitteln in Verbindung gebracht. Dies ist jedoch das Ziel der hier entwickelten Methode. Andere Gruppen haben sich allerdings bereits damit beschäftigt, bestimmte auftretende Temperaturänderungen den zugehörigen Flammschutzmittelkategorien zuzuordnen. Kühlende Flammschutzmittel führen beispielsweise zu niedrigeren Tropfentemperaturen, sodass das Polymer nicht mehr brennend abtropft und eine Brandausbreitung verhindert werden kann.²⁹ Gegensätzlich dazu ist die Oberflächentemperatur bei intumeszenten Systemen erhöht.⁸⁸ Auf diesen Ergebnissen wird aufgebaut. Dazu werden Compounds mit Flammschutzmitteln untersucht, deren

Flammschutzmechanismus bekannt ist. Die verschiedenen spezifischen Änderungen und Phänomene der sechs verschiedenen Flammschutzmittelkategorien können so analysiert werden. Aus den Ergebnissen wird eine Zuordnungsmatrix erstellt, sodass Flammschutzmittel mit unbekanntem Mechanismen einer oder mehreren der sechs Kategorien zugeordnet werden können.

Aluminiumtrihydrat (ATH) ist ebenso wie Melamincyanurat als kühlendes Flammschutzmittel bekannt. Aus Aluminiumtrihydrat entsteht im Brandfall Wasser bzw. Wasserdampf, welcher die Brandgase nicht nur verdünnt, sondern durch den endothermen Entstehungsprozess auch die kondensierte Phase abkühlt.⁴⁴ Diese Abkühlung ist in der Oberflächentemperatur ersichtlich (Abbildung 32).

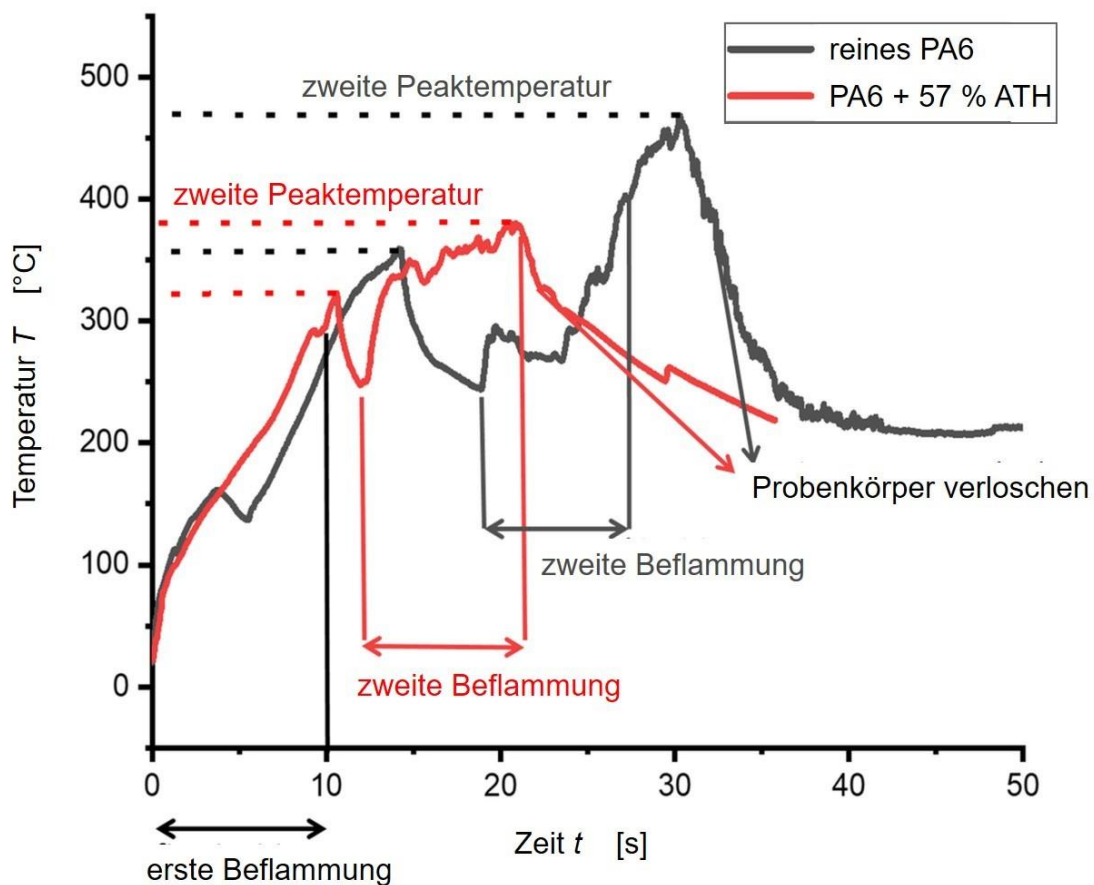


Abbildung 32: Vergleich der Temperaturprofile von Brandtests von reinem PA6 (schwarz) und einem Compound aus PA6 mit 57 % Aluminiumtrihydrat (rot).

Die Peaktemperatur des Compounds ist im Schnitt um 100 °C niedriger als die des reinen PA6. Diese Temperaturerniedrigung ist charakteristisch für kühlende Flammschutzmittel. Außerdem ist die Zeit, die der flammgeschützte Prüfling nach der Verlöschung benötigt, um auf eine Temperatur von 200 °C abzukühlen, wesentlich kürzer. Dies ist nicht verwunderlich, da das reine Polymer von

einer höheren Peaktemperatur abkühlen muss als der Compound. Zusätzlich ist die Zeit, die der flammgeschützte Compound zum Erreichen der Peaktemperaturen benötigt, verkürzt. Darin lässt sich der verdünnende Effekt des Aluminiumtrihydrats erkennen. Durch das entstehende Wasser steht weniger brennbares Material zur Verfügung, welches eine höhere Temperatur erreichen kann.

Ein weiterer Mechanismus von Flammenschutzmitteln ist die Formierung von Schutzschichten. Melaminborat formt eine solche Schutzschicht, die die kondensierte Phase sowohl vor der Flamme als auch der Hitze abschirmt. Die Effekte auf die Temperaturprofile werden anhand von PBT und einem mit 10 % Melaminborat (MB) flammgeschützten PBT untersucht (Abbildung 33).

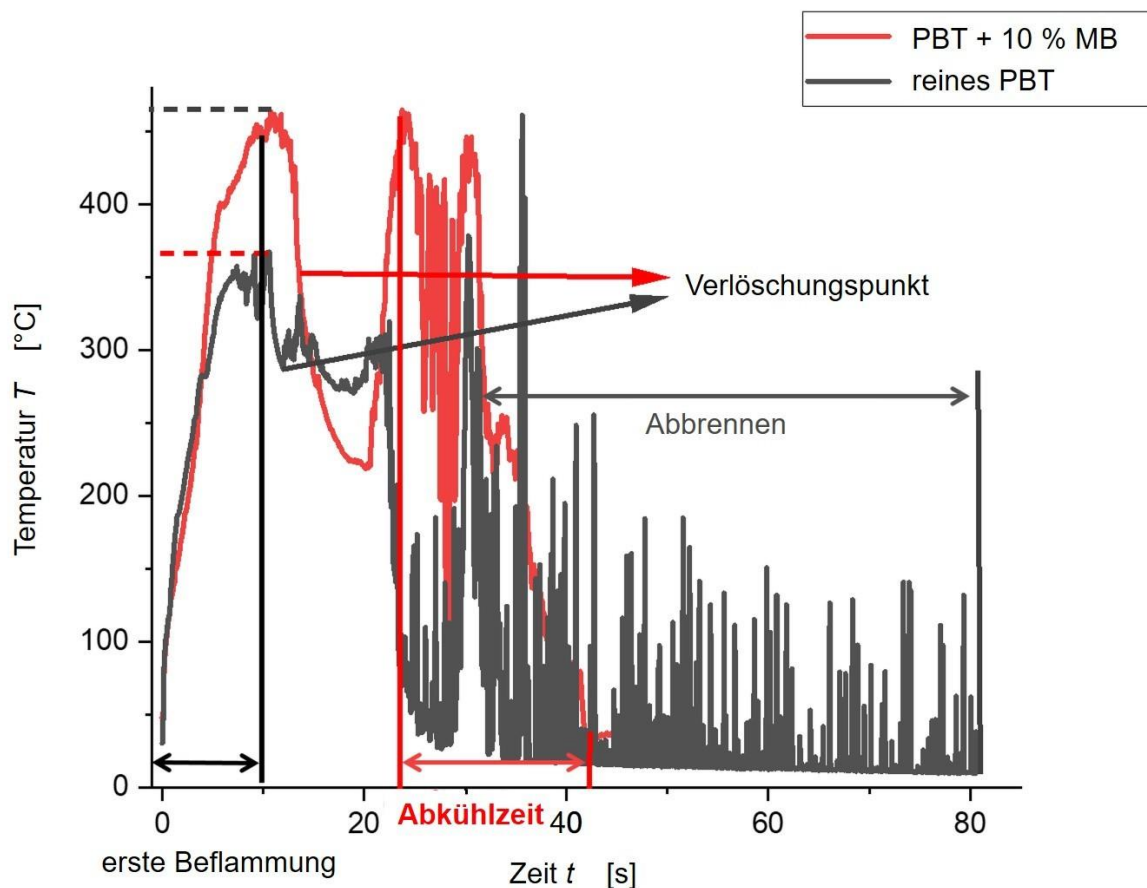


Abbildung 33: Vergleich der Temperaturprofile von PBT (schwarz) und PBT + 10 % Melaminborat (rot).

Im Gegensatz zu den kühlenden Flammenschutzmitteln ergibt sich in diesem Fall eine über 120 $^{\circ}\text{C}$ höhere Peaktemperatur, obwohl die Zeit zum Erreichen der Peaktemperatur äquivalent ist. Da die IR-Kamera lediglich die Temperaturdifferenz der beobachteten Oberfläche messen kann, ist dieses Ergebnis zu erwarten. Die thermisch isolierende Schutzschicht verringert die Wärmeleitung ins Innere des Prüfkörpers, wodurch die Beflammung die Oberflächentemperatur im Vergleich zum

ungeschützten Prüfkörper erhöht. Die Schutzschicht führt außerdem zu einer höheren Reflexion von infraroter Strahlung. Dadurch wird die Verlöschungstemperatur ebenso wie die Peaktemperatur erhöht und die Abkühlzeit verkürzt.

Ein ähnlicher Flammschutzmechanismus ist Intumeszenz. Hierbei wird die entstehende Schutzschicht durch sich entwickelnde Gase aufgeschäumt. Ammoniumpolyphosphat (APP) ist ein intumeszentes Flammschutzmittel und präsentiert die zunächst erwartete höhere Peaktemperatur nicht (Abbildung 34).

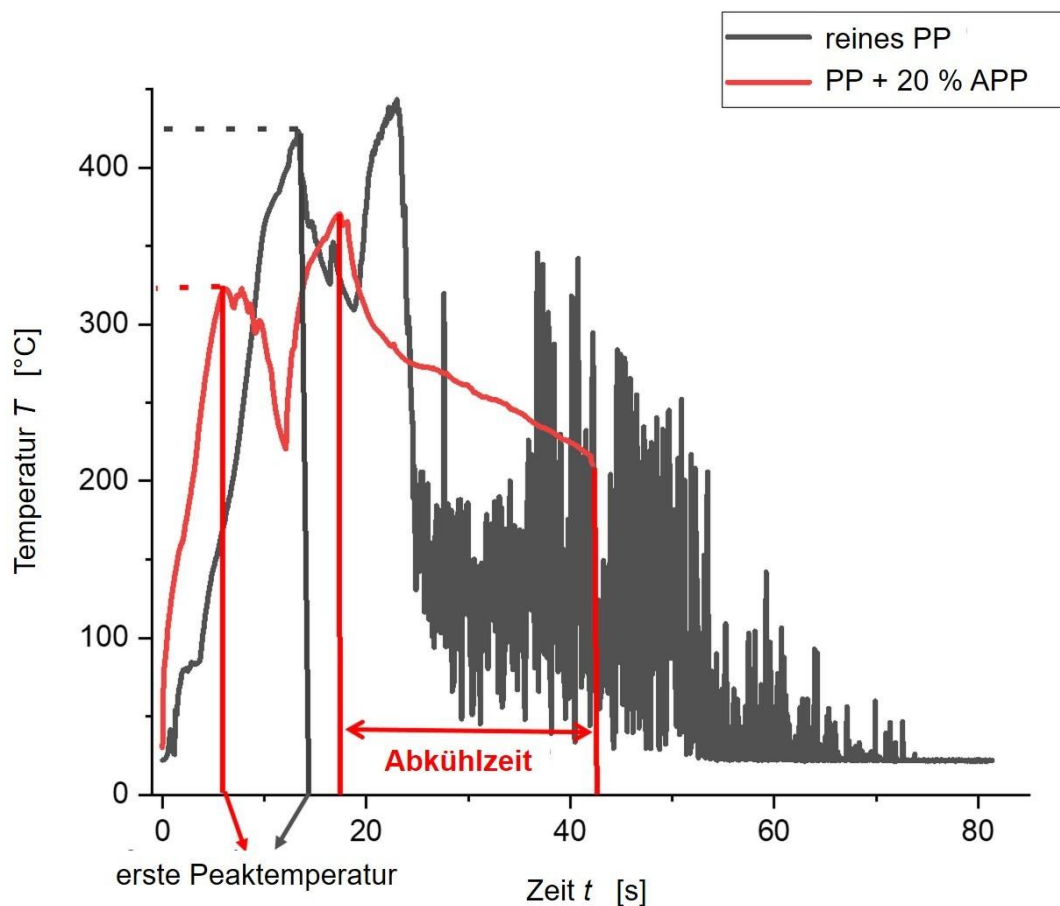


Abbildung 34: Vergleich der Temperaturprofile von reinem Polypropylen (PP, schwarz) und PP + 20 % Ammoniumpolyphosphat (APP, rot).

Die niedrigeren Peaktemperaturen lassen sich durch den anderen Aufbau einer intumeszenten Schicht im Gegensatz zu einer herkömmlichen Schutzschicht erklären. Die Gasentwicklung entspricht einem endothermen Prozess. Zusätzlich besitzt eine intumeszente Schicht eine wesentlich geringere Dichte, sodass sich die Wärme besser verflüchtigen kann. Dieses Phänomen der konvektiven Kühlung ist in intumeszenten Systemen bekannt.⁸⁹ Dadurch sind die Peaktemperaturen um etwa 80 $^{\circ}\text{C}$ niedriger und werden in etwa der Hälfte der Zeit erreicht. Da die

Schicht eine niedrige Dichte bei gleichzeitig hohem Volumen besitzt, kann sie die aufgenommene Wärmeenergie jedoch länger speichern. Sie besitzt ein isolierendes Verhalten.⁶¹ Dadurch ist die Abkühlzeit um 30 Sekunden verlängert. Intumeszente Systeme zeigen die längste Abkühlzeit von allen vorgenommenen Messungen. Zusätzlich lässt sich beobachten, dass die Wärmeausdehnung (Abbildung 35) bei diesem Flammenschutzmittel auf den unteren Bereich des Prüflings beschränkt ist, welcher sich in nächster Nähe zur Brennerflamme befindet. Im reinen Polymer wird die zugeführte Wärme oftmals über annähernd das gesamte Formteil verteilt.

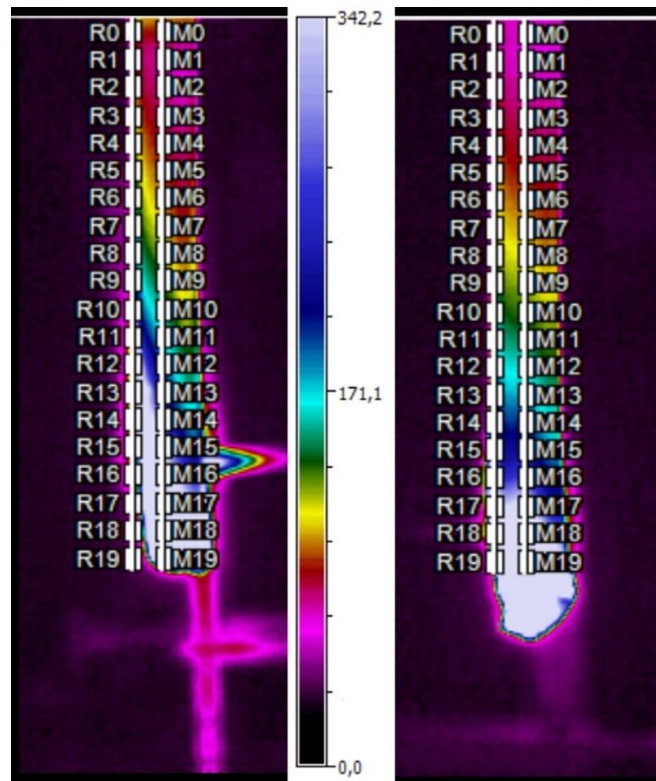


Abbildung 35: Vergleich der Wärmeausdehnung in PP (links) und PP + 10 % APP (rechts) während der UL94-Prüfung.

Während die Wärmeausdehnung bei dem flammgeschützten Compound auf das untere Drittel und damit drei Messzellen begrenzt ist, breitet sich die Wärme in reinem Polypropylen über die Hälfte des Stabes über fast zehn Messzellen aus.

Ein gegenteiliger Effekt lässt sich in Compounds mit Flammenschutzmitteln, die den Radikalgeneratoren angehören, beobachten. Radikalgeneratoren wirken zwar hauptsächlich in der Gasphase, indem sie die Flamme durch Bindung von Hydroxyl- und Wasserstoffradikalen vergiften, dennoch zeigen sie auch in der kondensierten Phase einen Effekt. Die bei der Verbrennung entstehenden Hydroxyl- und Wasserstoffradikale führen zu einem Abbau des reinen Polymers. Durch diesen Abbau kann Wärmeenergie nicht mehr über die Atombindung weitergeleitet werden.

Das bedeutet, dass Radikalgeneratoren dieses Wärmeleitungsvermögen nicht unterdrücken und damit der Prüfkörper einer größeren Wärmeausdehnung unterliegt (Abbildung 36).

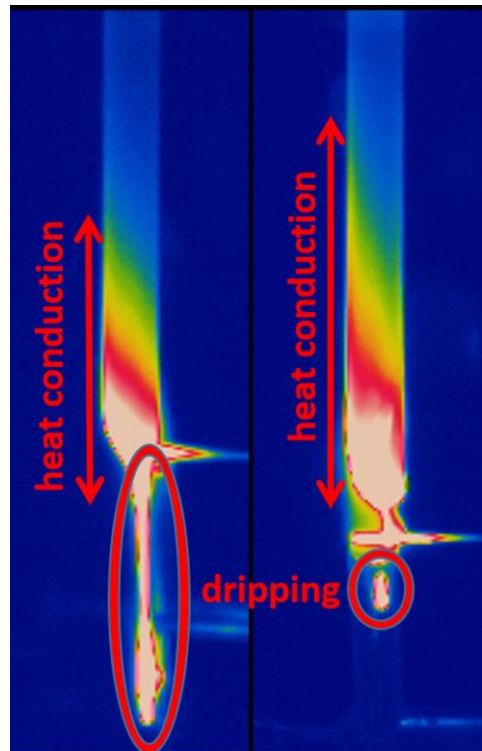


Abbildung 36: IR-Kamera-Aufnahme von reinem PBT (links) und PBT + 15 % DEPAL (rechts).

Zusätzlich zeigt sich, dass sich die Tropfenform von einem Abfließen hin zu kleinen runden Tropfen ändert. Diese Veränderung führt zu einer konstanten Entfernung von entflammablem Material. Konstantes Abtropfen von kleinen Tropfen ist dabei üblicherweise besser als ein Abtropfen großer Stücke oder ein Abfließen. Letzteres führt aufgrund des brennenden Abtropfens oft zu einer Brandausbreitung.⁹⁰ Die Tropfenform lässt sich mit Hilfe der IR-Kamera also ebenfalls für die Bestimmung des Flammenschutzmechanismus heranziehen.

FSM, die die Rauchproduktion vermindern oder unterdrücken, sind eine weitere Kategorie von FSM, deren Effekt in der Bildgebung der IR-Kamera und nicht in den Temperaturprofilen zu sehen ist. Dies ist zum Beispiel bei Melaminborat der Fall. Durch die IR-Kamera und der Verwendung bestimmter Farbfilter, in diesem Fall „Grey“, lassen sich Rauchproduktion und aufsteigender Rauch sichtbar machen (Abbildung 37).

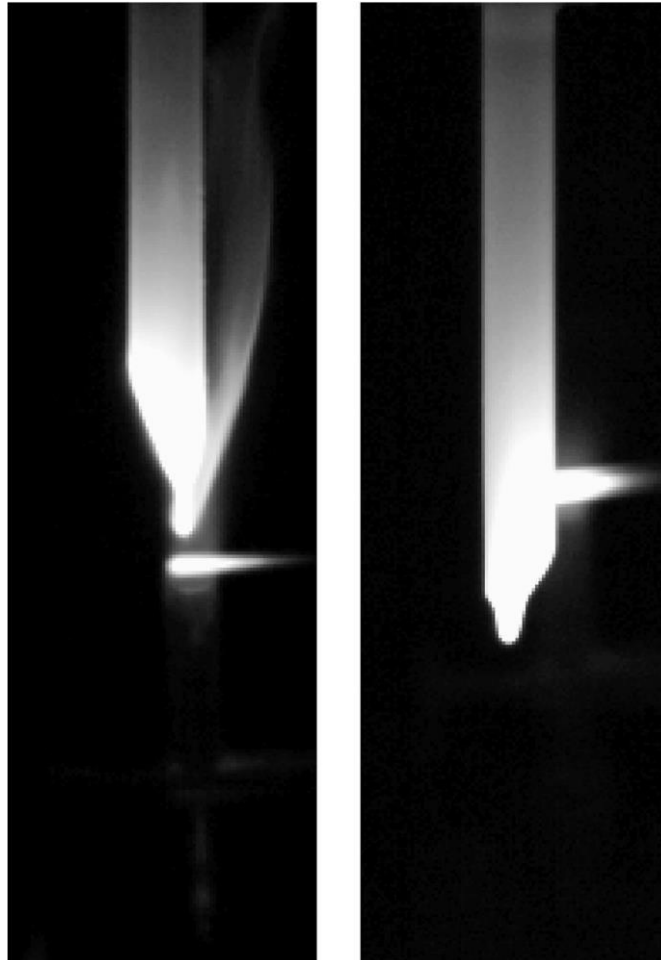


Abbildung 37: IR-Aufnahme während des Brandvorgangs mit Farbfilter Grey von PBT (links) und PBT + 12 % Calciumborat/-silikatgemisch 1:1 (rechts).

Der aufsteigende Rauch im linken Bild ist durch den Farbfilter als grauer Schatten sichtbar. Calciumborat/-silikatgemisch 1:1 ist als Rauchunterdrückungsmittel bekannt. Im rechten Bild, in dem dieses Flammschutzmittel in dem Compound verwendet wurde, ist eine Rauchentwicklung nicht zu sehen. Inwieweit ein Flammschutzmittel die Rauchproduktion schwächt, kann damit qualitativ mittels IR-Kamera untersucht werden.

Es ist also möglich, mit der IR-Kamera ein unbekanntes Flammschutzmittel auf dessen Wirkmechanismus zu analysieren. Um eine Einordnung vorzunehmen, kann die aus den Ergebnissen entwickelte Tabelle 2 verwendet werden.

Tabelle 2: Zuordnung der mittels IR-Kamera sichtbaren Effekte während der UL94-Prüfung zum Wirkmechanismus eines Flammschutzmittels.

Wirkmechanismus	Effekt, welcher mittels IR-Kamera sichtbar ist
Kühlen	niedrigere Peaktemperaturen schnelleres Abkühlen
Verdünnung	kürzere Zeitspanne, um Peaktemperatur zu erreichen
Schutzschicht	höhere Peaktemperaturen höhere Verlöschungstemperatur kürzere Abkühlzeit
Intumeszenz	niedrigere Peaktemperaturen verlangsamtes Abkühlen kürzere Zeitspanne, um Peaktemperatur zu erreichen
Radikalgeneration	größere Wärmeausbreitung kleines, konstantes Abtropfen
Entzug von brennbarem Material	Änderung der Tropfenform und -größe
Rauchunterdrückung	weniger Rauch bei Verwendung des Farbfilters Grey

Diese Ergebnisse können bei den Untersuchungen von Oxyimiden als Synergist oder Flammschutzmittel angewendet werden, sofern eine Verbesserung der Brandeigenschaften erreicht wird. So können die Oxyimide oder synergistische Flammschutzmittelkombinationen direkt nach der Brandprüfung analytisch einer Wirkklasse von Flammschutzmitteln zugeordnet werden.

4.3 Die Verwendung der Oxyimide als Synergisten

In vorangegangenen Arbeiten trat bei der Verwendung von Oxyimiden als Synergisten in Polypropylen (PP) ein sogenannter positiver Synergismus auf.⁹¹ Aufgrund der radikalgenerierenden Eigenschaft der Oxyimide unterstützen diese das eingesetzte Flammenschutzmittel. Die Kombination beider führt zu einem besseren Ergebnis in der UL94-Prüfung, als es die Addition der einzelnen Ergebnisse von Flammenschutzmittel und Oxyimid als Synergist vermuten lässt. Deshalb werden Oxyimide auch in technischen Kunststoffen wie PA6 und PBT als Synergisten untersucht. In PBT werden als FSM unter anderem phosphor- oder schwefelhaltige Flammenschutzmittel genutzt. Daher wird eine Variation von Standardflammenschutzmitteln mit Oxyimiden kombiniert. Alle Edukte müssen dabei eine höhere Temperaturstabilität als die Einarbeitungstemperatur von PBT von 270 °C besitzen. Die Extrudate werden auf einem Labor-Doppelschnecken-Extruder Process 11 der Firma Thermo Scientific mit einer Austragsgeschwindigkeit von 150 rpm, einem kontinuierlichen Temperaturgradienten von jeweils 5 °C pro zwei Elementen und einem Gesamtgradienten von 20 °C hergestellt. Betrachtet man die MVR-Werte der Compounds, lässt sich eine teilweise Spaltung des Polymers erkennen (Tabelle 3). Eine genaue Darstellung der jeweiligen MVR-Werte findet sich im Anhang dieser Arbeit (Tabelle 34 und 35).

Das Problem eines geringfügigen Matrixabbaus von PBT durch Phosphinate ist dem Hersteller dieser Flammenschutzmittel bereits bekannt und die erhöhten Werte bei allen Compounds mit DEPAL oder Zinkdiethylphosphinat (DEPZN) sind zu erwarten. Auffällig ist, dass dieser durch Aluminiumdiethylphosphinat hervorgerufene Abbau durch die Zugabe von Trimesiphtal verhindert werden kann. Isophthal zeigt lediglich bei DEPAL-Partikeln mit größerer Korngröße (KG) eine geringfügige Verbesserung. Trimesiphtal ist aufgrund seiner Trifunktionalität ein wesentlich größeres Molekül als Isophthal. Es schmilzt bei der Einarbeitung nicht auf, sondern wird physikalisch in der Polymermatrix eingelagert, sodass es statistisch gesehen den Kontakt zwischen Polymer und DEPAL verringert. Das erklärt den geringeren Polymerabbau in diesen Compounds. Der Einfluss auf den MVR-Wert bei Compounds mit Zinkdiethylphosphinat ist dagegen bei allen verwendeten Oxyimiden gering. Zinkdiethylphosphinat ist aufgrund seiner geringeren Größe und geringeren Ladung als DEPAL auch bei Zugabe der Oxyimide in der Lage, die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten zu verringern, sodass die Viskosität der Polymerschmelze erniedrigt wird.

Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol-diphosphit (btBPP) führt genauso wie die Phosphinate zu einem teilweisen Abbau der Polymerketten. Phosphite können sowohl mit Hydroxylendgruppen als auch mit Carboxylgruppen reagieren. Je höher die eingesetzte Konzentration des Phosphits ist, desto kürzer darf die Verweildauer im Extruder sein, um einem Abbau vorzubeugen.⁹² In diesem Fall scheint die Verweildauer auch aufgrund der bereits gemischten Vorlage die kritische Zeit zu überschreiten, sodass ein Polymerabbau stattfindet. Diese Reaktion kann auch durch die Zugabe von Oxyimiden nicht verhindert werden. Das Phosphazen hat den geringsten Einfluss auf den MVR-Wert des PBTs. Auch die Oxyimidester verursachen keine signifikante Auswirkung. Beide Moleküle

besitzen Stickstoff in direkter Verbindung zu Sauerstoff oder Phosphor und weisen kaum Möglichkeiten zur Esterspaltung auf. Daher verringern beide den MVR-Wert nicht signifikant. Eine Ausnahme stellt der Compound aus PBT, Phosphazen und *p*PIBE dar. Hier kommt es durch Wechselwirkungen zwischen Phosphazen und Oxyimidether zum Abbau der Polymermatrix.

Eine weitere häufig verwendete Klasse von Flammschutzmitteln in PBT sind nicht-phosphorhaltige Moleküle wie Stannate, Melamin oder Silikate. Auch diese werden mit Oxyimiden compoundiert, um mögliche Synergismen zu untersuchen. Dabei werden als Standardflammschutzmittel ein Melamincyanurat-Komplex, Melaminborat (MB), Zinkstannat, ein Aluminiumhydroxid (ATH) mit Silikatbeschichtung und ein 4-(2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl)phenol (HPP) untersucht (Tabelle 4). Lediglich die Compounds mit Borat erhöhen den MVR-Wert signifikant. Alle anderen Kombinationen erreichen nur geringe Abweichungen im MVR-Wert bei Vergleich mit reinem PBT. Melaminborat ist im Gegensatz zu Melamincyanurat eine ionische Verbindung und besitzt Kristallwasser. Die elektrische Ladung in Verbindung mit Wasser kann dazu führen, dass einige der Esterbindungen verseift werden. Auffällig ist auch hier die Erniedrigung der Viskosität, wenn *p*PIBE als Synergist verwendet wird. Dieses Phänomen tritt sowohl mit Phosphinaten und Phosphazen als auch mit dem untersuchten Phenol auf. Alle drei funktionellen Gruppen können mit Ethern Reaktionen eingehen, die zu einer Polymerspaltung führen, sodass eine Compoundierung von Phosphinaten, Phosphazenen und Phenolen mit Oxyimidethern erniedrigte Polymerviskositäten bedingt. Auch wenn dies Nachteile bei der Verarbeitbarkeit hervorruft, können die Ether zu einem positiven Beitrag des Flammschutzes führen. Daher werden die Compounds der UL94-Brandprüfung unterzogen. Wengleich sich die Brandzeiten der phosphorhaltigen Compounds durch die Zugabe von Oxyimiden teilweise verringern, ergeben sich keine verbesserten Brandklassifizierungen (Tabelle 3).

Tabelle 3: UL94-Brandergebnisse bei PBT-Compounds mit phosphorhaltigen Standardflammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.

Flammschutzmittel	Menge	Synergist	Menge	MVR-Wert [cm ³ /10 min]	UL94- Ergebnis	Brand- zeit [s]
DEPAL (kleine KG)	10 %	---	---	120 ± 90	5 x V-0	1,0
DEPAL (kleine KG)	2 %	Trimesiphtal	1 %	34 ± 1	5 x V-2	0,0
DEPAL (kleine KG)	2 %	Isophtal	1 %	110 ± 10	5 x V-2	0,0
DEPAL (kleine KG)	10 %	Isophtal	2 %	130 ± 50	5x V-2	1,8

DEPAL (große KG)	10 %	---	---	210 ± 50	5 x V-0	0,0
DEPAL (große KG)	2 %	Trimesiphtal	1 %	29 ± 1	5 x V-2	3,2
DEPAL (große KG)	5 %	Trimesiphtal	1 %	38 ± 1	5 x V-2	0,0
DEPAL (große KG)	2 %	Isophthal	1 %	84 ± 1	5 x V-2	0,0
DEPAL (große KG)	5 %	Isophthal	1 %	125 ± 1	5 x V-2	0,0
DEPAL (große KG)	10 %	Isophthal	2 %	140 ± 30	2 x V-0, 3 x V-2	3,4
DEPZN	10 %	---	---	91 ± 2	1 x V-0, 4 x V-2	19,4
DEPZN	10 %	Trimesiphtal	2 %	90 ± 20	5 x V-2	40,3
DEPZN	10 %	Isophthal	2 %	64 ± 2	5 x V-2	39,8
DEPZN	10 %	pPIBE	2 %	64 ± 2	5 x V-2	19,6
---	---	Isophthal	2 %	20 ± 1	4 x V-2, 1 x n. b.	80,0
---	---	Trimesiphtal	2 %	26 ± 1	5 x V-2	77,7
---	---	pPIBE	2 %	46 ± 1	5 x n. b.	553,9
btBPP	5 %	---	---	170 ± 30	5 x V-2	5,5
btBPP	1 %	Isophthal	1 %	27 ± 2	2 x V-2, 3 x n. b.	298,3
btBPP	2 %	Isophthal	1 %	150 ± 10	5 x n. b.	550,3
Phosphazen	10 %	---	---	74 ± 4	2 x V-2, 3 x n. b.	186,1
Phosphazen	10 %	Trimesiphtal	2 %	61 ± 4	1 x V-2, 4 x n. b.	220,4
Phosphazen	10 %	Isophthal	2 %	66 ± 2	3 x V-2, 2 x n. b.	152,3
Phosphazen	10 %	pPIBE	2 %	100 ± 20	5x n. b.	274,3

Die Ergebnisse zeigen keinen positiven Synergismus dieser Flammenschutzmittel mit Oxyimiden. Vielmehr tritt eher ein Antagonismus auf, der vor allem bei btBPP auffällt. Dieses Phosphit fängt als Antioxidans Radikale ab und verhindert damit die flammeschützende Wirkung des Isophthals in der

Gasphase, indem es die entstehenden Radikale des Oxyimidesters bindet. Der Antagonismus ist hier also durchaus zu erwarten und ein Hinweis auf den Flammenschutzmechanismus der Oxyimide. Sie bilden Radikale und sind daher in der Gasphase aktiv. Die guten bis sehr guten UL94-Ergebnisse der mit Phosphinat extrudierten Compounds werden durch die Zugabe des Oxyimids geschmälert, unterschreiten jedoch nicht das fünfmalige V-2-Ergebnis des allein mit Oxyimid geschützten Extrudats. Phosphinate wirken durch Flammvergiftung in der Gasphase, sind also ebenfalls Radikalbildner. Die gebildeten Radikale beeinflussen sich daher gegenseitig und rekombinieren, sodass die flammeschützende Wirkung vermindert wird und statt des V-0-Ergebnisses nur noch V-2 erreicht werden kann. Eine Verbesserung des Brandergebnisses des Flammenschutzmittels kann nur bei Phosphazenen mit Isophthal erreicht werden. Hier überwiegt die flammeschützende Wirkung des Isophthals. Dennoch wird kein positiver Synergismus erzielt.

Ähnliche Ergebnisse werden bei UL94-Brandprüfungen von PBT-Compounds mit nicht-phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln und Oxyimiden erzielt (Tabelle 4).

Tabelle 4: UL94-Brandergebnisse bei PBT-Compounds mit nicht-phosphorhaltigen Standardflammenschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.

Flammenschutzmittel	Menge	Synergist	Menge	MVR-Wert [cm ³ /10 min]	UL94- Ergebnis	Brand- zeit [s]
Melamincyanurat	10 %	---	---	17 ± 1	5 x V-2	15,3
Melamincyanurat	2 %	Isophthal	1 %	24 ± 1	1 x V-2, 4 x n. b.	350,7
Melamincyanurat	5 %	Isophthal	1 %	22 ± 1	5 x V-2	8,0
Melamincyanurat	10 %	Isophthal	2 %	21 ± 1	5 x V-2	14,2
---	---	Isophthal	2 %	20 ± 1	4 x V-2, 1 x n. b.	57,4

Melaminborat	10 %	---	---	62 ± 1	5 x V-2	41,3
Melaminborat	2 %	Isophthal	1 %	58 ± 2	3 x V-2, 2 x n. b.	273,9
Melaminborat	5 %	Isophthal	1 %	66 ± 4	4 x V-2, 1 x n. b.	178,6
Melaminborat	10 %	Isophthal	2 %	93 ± 5	1 x V-2, 4 x n. b.	410,9
Zinkstannat	5 %	---	---	46 ± 2	5 x n. b.	328,5
Zinkstannat	1 %	Isophthal	1 %	24 ± 2	5 x n. b.	365,7
Zinkstannat	2 %	Isophthal	1 %	22 ± 1	5 x n. b.	441,9
ATH	10 %	---	---	36 ± 3	2 x V-2, 3 x n. b.	316,0
ATH	1 %	Isophthal	1 %	36 ± 4	2 x V-2, 3 x n. b.	330,4
ATH	2 %	Isophthal	1 %	36 ± 1	5 x n. b.	381,1
ATH	10 %	Isophthal	2 %	49 ± 2	3 x V-2, 2 x n. b.	180,1
HPP	5 %	---	---	44 ± 1	2 x V-2, 3 x n. b.	227,2
HPP	5 %	Trimesiphtal	2 %	43 ± 1	5 x V-2	77,9
HPP	5 %	Isophthal	2 %	42 ± 1	5 x V-2	88,9
HPP	10 %	pPIBE	2 %	65 ± 8	5 x V-2	80,1
---		Trimesiphtal	2 %	46 ± 1	5 x V-2	77,7
---		pPIBE	2 %	---	5 x n. b.	553,9

Auch bei diesen synergistischen Untersuchungen kommt hauptsächlich keine Wirkung oder sogar ein Antagonismus vor. Dieser kann vor allem durch die Veränderungen in der Viskosität und damit zusammenhängend dem brennenden Abtropfen erklärt werden. Wird die Viskosität wie beim Compound aus PBT, 10 % Melaminborat und 2 % Isophthal deutlich erniedrigt, tropft das Polymer im Brandfall nicht mehr ab, sondern fließt regelrecht in einem Schwall ab. Die Oberfläche des Schwalls im Verhältnis mit der abtropfenden Polymermenge ist gegenüber den kleinen Tropfen verringert, sodass die großen Polymertropfen aufgrund geringerer Konvektion nicht verlöschen. Zum

einen wird die Brandausbreitung begünstigt. Zum anderen bleibt kein Rückstand des Prüfstabes erhalten. Damit wird das Ergebnis nicht bestanden (n. b.) erzielt, welches schlechter als das vormalige V-2-Ergebnis ausfällt. Das deutlich suboptimalere Brandergebnis bei 2 % Melamincyanurat mit 1 % Isophthal in PBT lässt sich dadurch jedoch nicht erklären. Hier ändern sich die MVR-Werte nicht. Mit erhöhtem Gehalt an Melamincyanurat negiert sich dieser Effekt, mit Melaminborat tritt er nicht auf. Cyanurat liegt im Gleichgewicht mit der tautomeren *Isocyanursäure* vor, welche Hydroxylgruppen besitzt. Jene können mit dem Oxyimidester Isophthal reagieren und umestern, sodass *N*-Hydroxyphthalimid frei wird. Dieses führt wiederum zu einem erhöhten Polymerabbau. Außerdem können demnach sowohl der Anteil abreagierten Melamincyanurats als auch der Anteil umgeesterten Isophthals nicht mehr zum Flammenschutz beitragen. Daher schneiden die Compounds mit erhöhtem Gehalt an Melamincyanurat in der UL94-Brandprüfung wieder besser ab.

Generell tritt bei Kombination von Oxyimiden mit Standardflammschutzmitteln in PBT also kein Synergismus auf, obwohl dieser in Polypropylen bekannt ist. Möglicherweise sind die Oxyimide aber in anderen technischen Polymeren als Synergisten einsetzbar. In der vorliegenden Arbeit wird die Priorität neben PBT auf den technischen Kunststoff PA6 gelegt. Auch in PA6 werden Oxyimide als Synergisten untersucht. Oxyimidester führen allesamt zu einem Abbau der Polymermatrix. Teilweise ist durch den Abbau des Kunststoffes keine Extrusion möglich, da die Viskosität der Polymerschmelze so sehr erniedrigt ist, dass die Austragsgeschwindigkeiten trotz Entgasung überschritten werden und das „Ziehen“ eines granulierbaren Polymerstrangs so nicht möglich ist. Da die Oxyimidester eine Umesterung hervorrufen, können alternativ nur Oxyimidether als Synergisten betrachtet werden. Als Standardflammschutzmittel in PA6 werden, teilweise angelehnt an die Untersuchungen in PBT, Melamincyanurat (MC), ein 1,2,3-Propantriolkomplex (HFFR) und ein Zinkdiethylphosphinat (DEPZN) untersucht (Tabelle 5).

Tabelle 5: UL94-Brandergebnisse von PA6-Compounds mit Standardflammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.

FSM	Menge	Synergist	Menge	MVR-Wert [cm ³ /10 min]	UL94- Brandergebnis	Brandzeit [s]
MC	3 %	---	---	31 ± 1	2 x V-0, 3 x V-2	17,2
MC	10 %	---	---	25 ± 1	3 x V-0, 2 x V-2	8,4
MC	2 %	TBCU	0,5 %	24 ± 1	5 x V-2	12,9
---	---	TBCU	1 %	34 ± 1	5 x V-2	27,7
HFFR	10 %	---	---	69 ± 1	5 x V-2	31,4
HFFR	10 %	<i>p</i> PIBE	2 %	135 ± 2	4 x V-0, 1 x V-2	0,0
---	---	<i>p</i> PIBE	2 %	75 ± 8	4 x V-0, 1 x V-2	0,0
DEPZN	10 %	---	---	71 ± 1	4 x V-0, 1 x V-2	31,3
DEPZN	10 %	<i>p</i> PIBE	2 %	52 ± 2	5 x V-0	2,8

Melamincyanurat beeinflusst den MVR-Wert nicht; auch bei diesem synergistischen Compound ergibt sich keine Veränderung. Allerdings sind die in diesem Fall eingesetzten Mengen so gering, dass keine generelle Aussage getroffen werden kann. Sowohl der 1,2,3-Propantriolboronkomplex als auch das Zinkdiethylphosphinat führen zu einem erhöhten MVR-Wert. Bei HFFR wird dieser Effekt durch die Zugabe des Oxyimidethers *p*PIBE verstärkt, bei DEPZN hingegen verhindert. Die salzartige Struktur des Phosphinats kann durch den Oxyimidether kompensiert werden, sodass das PA6 weniger den elektrostatischen Wechselwirkungen des Salzes ausgesetzt ist und so der Abbau der Polymermatrix vermindert werden kann.

Durch die gemeinsame Extrusion von Melamincyanurat mit TBCU ergibt sich eine Verschlechterung des Brandergebnisses. Auch Melamincyanurat allein mit einem Gehalt von 10 % vermag kein Ergebnis von fünfmal V-0 zu erhalten. Bei den Compounds mit TBCU überwiegen die Flammschutzeigenschaften des TBCU. Sowohl der gemischte Compound als auch derjenige mit TBCU alleine erhalten fünfmal V-2. Melamincyanurat wird in der Regel in Polyamiden ohne Synergist angewendet.⁹³ TBCU verringert den Verdünnungseffekt in der Gasphase durch Melamincyanurat und minimiert die Kühlung. So wird der flammhemmende Effekt des Melamincyanurats vermindert. Bei HFFR überwiegt jedoch der Effekt des Oxyimidethers *p*PIBE. Borverbindungen wirken in der kondensierten Phase mittels Carbonisierung und in der Gasphase durch kühlende Effekte.⁹³ *p*PIBE unterstützt hier die Ausbildung einer Schutzschicht. Allerdings führen sowohl HFFR als auch *p*PIBE zu einer Erniedrigung der Schmelzviskosität. Ähnlich zeigt sich die Wirkung von *p*PIBE mit Zinkdiethylphosphinat. *p*PIBE wirkt also nicht nur als Radikalgenerator in der Gasphase, sondern

auch in der kondensierten Phase, indem es dort die Carbonisierung bzw. die Ausbildung einer Schutzschicht unterstützt. 2 % *p*PIBE vermögen also in Kombination mit 10 % DEPZN ein reines V-0 Brandergebnis zu liefern. Allerdings verkörpern auch die einzelnen Additive bereits viermal V-0. Die Verbesserung durch die Kombination beider ist daher nur gering. Interessanterweise ist die Erhöhung des MVR-Wertes bei Kombination von Zinkdiethylphosphinat mit *p*PIBE signifikant geringer als bei alleinigem Einsatz einer der beiden Zusätze. Auch in PA6 tritt daher kein signifikanter Synergismus auf.

Da aber zunehmend Hinweise darauf auftreten, dass Oxyimide Radikalbildner sind, stellt sich die Frage, ob ein häufig verwendeter synergistischer Radikalbildner – Antimontrioxid (ATO) – durch ein Oxyimid ersetzt werden kann. Antimontrioxid ist als krebserregend eingestuft, weshalb es zunehmend Bestrebungen gibt, dieses Surrogat in PBT zu ersetzen. Daher werden verschiedene Compounds mit ATO und analoge Compounds mit Oxyimidethern synthetisiert und verglichen (Tabelle 6).

Bereits bei der Betrachtung der Standards ohne ATO treten verschiedene Phänomene bei der Verarbeitung auf (Anhang: Tabelle 37). Eine 1:1-Mischung aus Calciumborat und Calciumsilikat erhöht dabei den MVR-Wert nicht. Im Gegensatz dazu führt Melaminborat zu einem Abbau der Polymermatrix. Melaminborat gehört zu den Monoboraten, Calciumborat jedoch zu den Polyboraten. Außerdem liegt bei Calciumborat weniger Kristallwasser vor.⁹⁴ Das könnte das unterschiedliche Verhalten bei der Compoundierung erklären. Das hydrolyseempfindliche PBT wird durch das freigesetzte Wasser angegriffen und depolymerisiert. Dadurch erhöht sich bei Verwendung des Melaminborats der MVR-Wert und beim Einsatz von Calciumborat nicht. Interessanterweise führt die gemeinsame Compoundierung des Calciumborat/-silikat-Gemisches mit Isophthal zu einer Erhöhung des MVR, obwohl beide Einzelcompounds keinen Effekt ergeben. Eine Erklärung findet sich in dem im Gemisch enthaltenen Calciumsilikat. Silikate sind vierwertige Anionen und besitzen damit eine höhere Ionenstärke als Borate. Die Silikatanionen können dazu führen, dass das Isophthal bereits bei der Extrusion in Ionen seiner Edukte gespalten wird. Rückstände der Edukte von Isophthal führen aufgrund des Säurerests jedoch zu einer Umesterung und damit zu einer Spaltung des PBTs.

Bromiertes Polystyrol (bPS) und bromiertes Polyacrylat (bPAK) werden alleine oder in Kombination mit Antimontrioxid ohne signifikante Veränderung der Viskosität wirksam. Lediglich das bromierte Polystyrol führt in kombinierter Anwendung mit einem Oxyimidester zu einer Erhöhung des MVR-Wertes. Dieses Phänomen tritt bei Mischung mit dem Oxyimidether TBCU nicht auf. Die funktionellen Gruppen des TBCU liegen aufgrund der Ringstruktur sterisch geschützt vor, sodass eine Spaltung durch das Polystyrol während der Extrusion nicht möglich ist. Damit kann auch das PBT nicht depolymerisiert werden.

Tabelle 6: UL94-Ergebnis der Compounds zum Vergleich von Antimontrioxid und Oxyimiden als Synergisten in PBT.

Flammschutzmittel	Menge	Synergist	Menge	MVR-Wert [cm ³ /10 min]	UL94 Ergebnis	Brand- zeit [s]
Calciumborat/-silikat	6 %	---	---	21 ± 1	5 x n. b.	846,3
Calciumborat/-silikat	12 %	---	---	22 ± 2	5 x n. b.	495,6
Calciumborat/-silikat	12 %	ATO	6 %	24 ± 1	5 x V-0	0,0
Calciumborat/-silikat	6 %	Isophthal	6 %	64 ± 9	5 x n. b.	683,2
bPS	12 %	ATO	6 %	21 ± 1	2 x V-0, 3 x V-2	4,8
bPS	12 %	Isophthal	6 %	40 ± 5	5 x V-2	15,9
bPS	12 %	Trimesi- phthal	6 %	70 ± 30	5 x V-2	0,0
bPS	12 %	Isophthal	2 %	80 ± 30	5 x V-2	15,9
bPS	12 %	TBCU	2 %	33 ± 1	5 x V-2	25,7
bPS	14 %	ATO	7 %	21 ± 1	3 x V-0, 2 x V-2	9,2
bPS	14 %	Isophthal	3 %	27 ± 3	1 x V-0, 4 x V-2	10,2
bPAK	12 %	---	---	26 ± 2	5 x V-2	21,1
bPAK	12 %	ATO	6 %	25 ± 1	5 x n. b.	404,5
bPAK	12 %	Isophthal	2 %	11 ± 1	1 x V-0, 4 x V-2	38,6
bPAK	10 %	ATO	5 %	25 ± 1	1 x V-0, 4 x V-2	5,2
bPAK	8 %	ATO	4 %	24 ± 3	5 x V-2	55,3
bPAK	6 %	Isophthal	2 %	20 ± 1	2 x V-0, 3 x V-2	196,1
bPAK	6 %	Isophthal	6 %	23 ± 1	5 x V-2	19,1
bPAK	12 %	Isophthal	6 %	25 ± 1	1 x V-0, 4 x V-2	144,4
bPAK	5 %	Terenap	1 %	24 ± 3	5 x V-2	0,0
bPAK	5 %	Terenap	2,5 %	46 ± 1	5 x V-2	14,9

Bis auf Compounds mit bromiertem Polyacrylat lässt sich ein Oxyimid nicht als Ersatz für Antimontrioxid verwenden, wenn die gleichen Brandergebnisse erzielt werden sollen (Tabelle 6). Durchschnittlich liefert das Brandergebnis der Compounds mit bromiertem Polystyrol in Kombination mit Oxyimiden eine um zwei verminderte Anzahl an V-0-Ergebnissen.





Wird das Oxyimid in höheren Konzentrationen verwendet, wirkt sich dies in einer zunehmenden Verbesserung des Brandergebnisses aus. Die Effizienz der Radikalgeneration von Oxyimiden ist daher geringer als in Antimontrioxid. In der Calciumborat/-silikat-Mischung bedingt Isophthal keine Wirkung. Borate rufen in der Regel Kühlung und Verdünnung hervor, synergistische Effekte mit Antimontrioxid sind bekannt. Dieser Synergismus tritt nach allgemein anerkannter Meinung dadurch auf, dass Antimontrioxid über einen breiten Temperaturbereich kontinuierlich Radikale freisetzt. Dies ist bei Oxyimiden nicht der Fall. Der Temperaturbereich der Radikalgeneration bei Oxyimiden ist nicht kompatibel mit dem verwendeten Gemisch. Im Gegensatz dazu ist Antimontrioxid nicht als Synergist für bromiertes Polyacrylat geeignet, Isophthal zeigt jedoch einen positiven Synergismus. Für ein Ergebnis von V-0 ist eine wesentlich größere Menge von über 20 % an Antimontrioxid notwendig. Isophthal bringt teilweise V-0 bereits in Konzentrationen von 2 % hervor; bei 6 % Inkorporation verschlechtert sich das Ergebnis allerdings wieder. Es gibt daher einen optimalen Gehaltsbereich bei der Einarbeitung von Oxyimidestern, um ein bestmögliches Brandschutzergebnis zu erzielen.

Generell zeigt sich sowohl in PBT als auch in PA6, dass es kaum positive Synergismen mit Oxyimiden gibt. Vielmehr tritt teilweise Antagonismus auf. Ein Ersatz von Antimontrioxid durch Oxyimide ist nicht möglich. Auch wenn Beide radikalgenerierende Eigenschaften aufweisen, sind die Wirkungsbereiche offensichtlich zu verschieden, um einen vollständigen Ersatz zu ermöglichen. Allerdings provozieren die Oxyimide alleine in niedrigen Konzentrationen bereits Verbesserungen in Brandzeit und Brandergebnis. Aufgrund dieser Erkenntnis werden die Oxyimide vorrangig als singuläre Flammenschutzmittel in PA6 und PBT untersucht und der Flammenschutzmechanismus aufgeklärt.

4.4 Oxyimide als alleinige Flammschutzmittel in PBT

Da insbesondere die Brandzeiten der Compounds mit Oxyimidestern in PBT erniedrigt sind, werden Oxyimide zunächst in PBT als Flammschutzmittel eingearbeitet und analysiert. Die Compoundierung verläuft dabei analog zu den synergistischen Compounds auf einem Labor-Doppelschnecken-Extruder bei 270 °C und einer Austragsgeschwindigkeit von 150 rpm. Bei der Einarbeitung von Oxyimidestern in PBT ergibt sich eine Verfärbung der Spritzgusskörper. Die Verfärbung reicht dabei von farblos über schwach gelb bis zu einer ausgeprägten Gelbfärbung. Da dies im wirtschaftlichen Sinne Problematiken ergibt, wurde untersucht, woher die Färbung stammt. Grundsätzlich ergeben sich dafür zwei Möglichkeiten. Die eine entspricht einer intrinsischen Färbung des Oxyimides aufgrund des ausgedehnten π -Elektronen-Systems oder intrinsischer Effekte wie π -Stacking. Die zweite Möglichkeit ist das Zustandekommen von Verfärbung aufgrund von Salzbildung. Wird der Extrusion von PBT mit Isophthal Calciumstearat zugegeben, so verstärkt sich die Gelbfärbung, bei Zugabe von Zinkstearat nimmt diese jedoch ab. Um den Effekt von unterschiedlichen Gegenionen auf die Farbe unabhängig von der Polymermatrix zu betrachten, wurde das verwendete *N*-Hydroxyphthalimid vor der Umsetzung mit Isophthaloyldichlorid in verschiedenen anorganischen Laugen für einen Ionenaustausch gerührt. Nach Umsetzung zum Oxyimid ergeben sich folgende Färbungen (Tabelle 7):

Tabelle 7: Färbung der Oxyimide bei verschiedenen Gegenionen.

Ion	Wasserstoff	Natrium	Kalium	Calcium
Farbe	farblos	orange-rot	braun-rot	orange
Bild				

Verschiedene Salze ergeben also unterschiedliche Färbungen. Allerdings besitzt Isonap im direkten Vergleich mit Isophthal eine leichte, hellgelbe Verfärbung. Damit ergibt sich die Färbung der Spritzgusskörper sowohl aus der Salzfarbe des Oxyimides als auch aus Farbphänomen aufgrund der Einflüsse des π -Systems.

Bei der Extrusion von Oxyimidestern in PBT ergibt sich im Gegensatz zur Extrusion in PA6 kaum eine Erniedrigung der Viskosität. Lediglich bei der Einarbeitung von Phthanap treten eine erniedrigte Viskosität sowie eine deutliche Braunfärbung auf. Daher werden auch bei diesen Extrusionen MVR-Messungen durchgeführt (Tabelle 8):

Tabelle 8: MVR-Werte von Oxyimidestern eingearbeitet in PBT.

Prozent eingearbeitet	1 %	2 %	3 %	5 %
MVR (PBT) in cm ³ /10min	31 ± 3	---	---	---
MVR (Phthanap) in cm ³ /10min	255 ± 77	42 ± 1	49 ± 1	578 ± 65
MVR (Isonap) in cm ³ /10min	26 ± 3	22 ± 3	87 ± 7	99 ± 3
MVR (Terenap) in cm ³ /10min	29 ± 1	27 ± 1	183 ± 14	49 ± 8
MVR (Trimesinap) in cm ³ /10min	88 ± 6	37 ± 1	39 ± 2	47 ± 2
MVR (Isophthal) in cm ³ /10min	20 ± 1	20 ± 1	27 ± 1	36 ± 1
MVR (Terephthal) in cm ³ /10min	35 ± 1	---	---	---
MVR (Trimesiphthal) in cm ³ /10min	17 ± 1	26 ± 2	32 ± 2	33 ± 2
MVR (Poly-Isophthal-BCDI) in cm ³ /10min	42 ± 1	---	---	---

Bei der Extrusion von PBT werden Temperaturen von 260 °C bis 270 °C verwendet, sodass Phthanap mit einem Zersetzungspunkt bei 270 °C bereits bei der Compoundierung dem Zersetzungsbeginn unterliegen kann. Dadurch lassen sich die schwankenden MVR-Werte bei Phthanap erklären. Außerdem fällt der Ausreißer bei der Einarbeitung von 3 % Terenap auf. Hier kann man eine Erklärung in der Korngröße oder Reinheit finden. Liegen noch Pyridinrückstände aufgrund von ungenügender Soxhletextraktion oder THF-Rückstände aufgrund unvollständiger Trocknung vor, führen diese durch katalysierte Zersetzung zu einem erhöhten MVR-Wert. Ein Einfluss der Korngröße fällt bei Trimesiphthal und Isophthal im Vergleich von gemahlenem und ungemahlenem Produkt auf. Das ungemahlene Produkt bedingt einen erhöhten MVR. Grund dafür können Gleitmitteleffekte sein, die bei einer feinen Mahlung unterdrückt werden können. Daher werden alle synthetisierten Oxyimide in der Regel vor der Compoundierung im Mörser fein gemahlen.

Grundsätzlich kommt auch ein Polymerabbau durch Einarbeitung der Oxyimidester als Begründung für die Erniedrigung des MVR in Betracht. Daher werden zwei ausgewählte Formulierungen mittels GPC untersucht (Abbildung 38). Es wird PBT + 1 % Trimesiphtal analysiert, um die MVR-Erniedrigung im Vergleich zu einer moderaten MVR-Erhöhung von PBT + 3 % Isonap zu untersuchen.

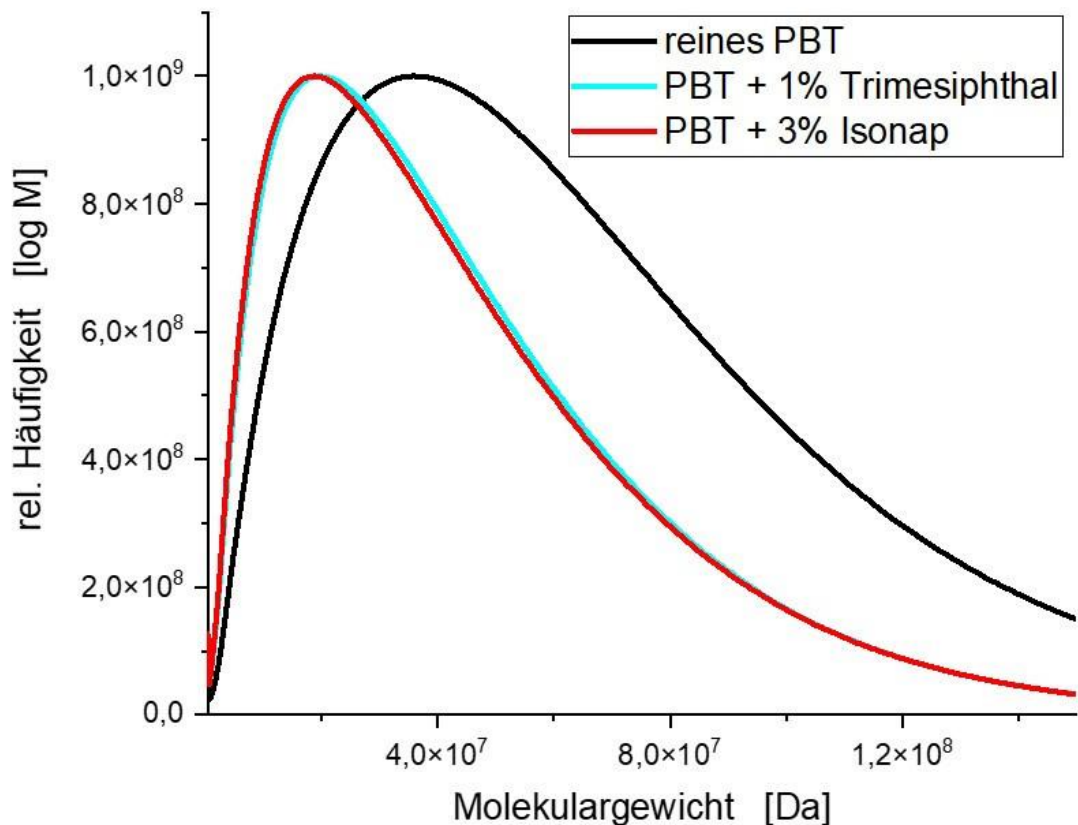


Abbildung 38: GPC von zwei ausgewählten PBT-Compounds flammgeschützt mit Oxyimidestern.

Das Maximum der Verteilung der Formulierung PBT + 3 % Isonap liegt bei 18,8 kDa. Das Maximum von PBT + 1 % Trimesiphtal liegt bei 19,8 kDa. Im Gegensatz dazu liegt das maximale molare Volumen des reinen PBTs vor Extrusion bei 35,6 kDa. Durch eine statistische Kettenspaltung nimmt die Verteilung ab – sie wird hin zu kleinerem Molekulargewicht verschoben. Damit ist ein Abbau der Polymermatrix des PBTs durch Einarbeitung von Trimesiphtal oder Isonap bewiesen. Damit lassen sich auch die erhöhten MVR-Werte erklären. Bei einem Abbau sollte sich zusätzlich die Schmelztemperatur in den Compounds durch Änderung der Größe der amorphen Kristallbereiche ändern. Entsprechend der Arbeiten von Amintowlieh et al. wurde die Veränderung der Schmelztemperatur der Compounds im Vergleich zum reinen Polymer untersucht (Abbildung 39).⁹⁵

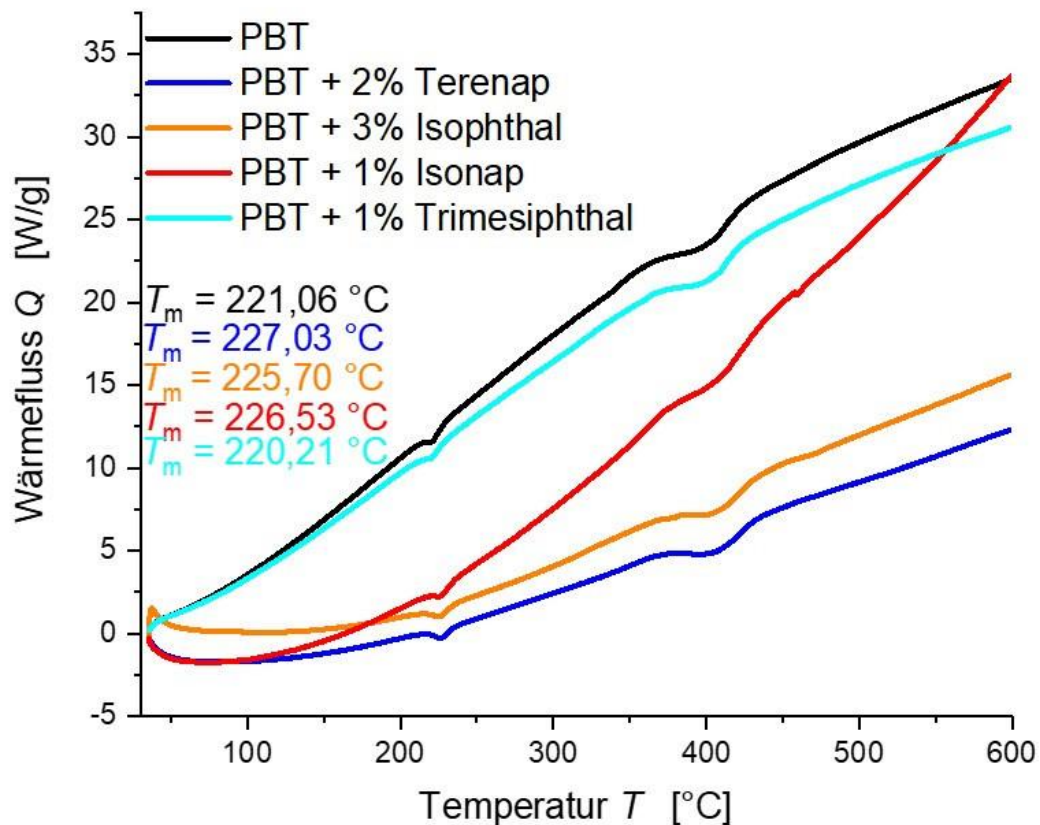


Abbildung 39: Schmelztemperaturen ausgewählter PBT-Oxyimidester-Compounds.

Bis auf die Formulierung von PBT mit 1 % Trimesiphthal erhöht sich bei allen Compounds die Schmelztemperatur signifikant zwischen 4,6 °C und 6,0 °C. Es findet also tatsächlich ein geringfügiger Abbau des Polymers durch die Einarbeitung der Oxyimidester statt.

Dennoch sind die additvierten Granulate mittels Spritzgussverfahren formbar. Die Formgebung findet auf einer Mini-Spritzgussmaschine Babyplast bei einer Werkzeugtemperatur von 280 °C statt. Bei der Verarbeitung fällt beim Spritzguss kein Geruch auf, der auf einen Abbau hinweisen könnte. Allerdings verfärben sich die Spritzgusskörper oftmals gelblich oder verdunkeln sich im Vergleich zum Granulat. Die MVR-Werte von Formkörpern und compoundiertem Granulat differieren auch hier kaum. Obwohl Spritzkörper aus Granulat mit einem höheren Oxyimidgehalt tendenziell eine dunklere Färbung besitzen, lässt sich bei der Betrachtung des Yellowness-Index (YI) keine Konzentrationsabhängigkeit wahrnehmen (Tabelle 9).

Tabelle 9: Yellowness-Index (YI) verschiedener PBT-Oxyimidester-Compounds.

Oxyimidester	1 % Konz.	2 % Konz.	3 % Konz.	5 % Konz.
	2,7	---	---	---
Trimesiphtal	13,28	27,17	30,59	2,49
Isophthal	15,77	22,81	24,58	9,06
Phthanap	0,92	1,51	11,83	---
Isonap	16,41	21,19	16,36	67,38
Terenap	23,90	30,84	16,04	53,46
Trimesinap	10,79	9,36	8,05	13,34

Es scheint bei Trimesiphtal und Isophthal eine Zunahme des YI mit erhöhter eingearbeiteter Konzentration zu geben, wobei die Werte für die Compounds mit 5 % Oxyimidester beide einen deutlich niedrigeren Index aufweisen als bei 1 % verarbeiteter Konzentration. Die Oxyimidester auf Naphthalimidbasis folgen diesem Trend nicht. Generell präsentiert sich bei allen Additivierungen eine Zunahme des YI im Vergleich zu reinem PBT. Eine visuell eindeutig sichtbare Verfärbung ergibt sich jedoch nur bei einer Additivierung mit 5 % Isonap oder 5 % Terenap, was konsistent mit dem YI ist. Da sich bei vorherig dargelegten Analysen allerdings nur ein marginaler Polymerabbau durch die Additivierung nachweisen lässt, kann die Verfärbung nicht vollständig auf Abbauprozesse zurückgeführt werden. Vielmehr ist die Verfärbung mit der Einarbeitung selbst kausal verbunden. Die Additive werden als Feststoffe gemahlen zugesetzt. Je nach Korngröße und Kristallform ändert sich die Färbung des Kunststoffformkörpers bei der Einarbeitung. Die Verfärbung beruht daher größtenteils auf optischen Brechungs- und Reflexionseffekten.

Eine ähnliche Gelbfärbung tritt auch bei der Compoundierung und Formgebung von PBT mit Oxyimidethern auf. Allerdings weisen hier manche der MVR-Werte, im Gegensatz zu den Oxyimidestern, auf einen Polymerabbau hin (Tabelle 10).

Tabelle 10: MVR-Werte von Oxyimidethern eingearbeitet in PBT.

Prozent eingearbeitet	1 %	2 %	3 %
MVR (oPIBE) in cm ³ /10min	230 ± 20	---	---
MVR (mPIBE) in cm ³ /10min	62 ± 2	---	---
MVR (pPIBE) in cm ³ /10min	39 ± 4	46 ± 1	47 ± 3
MVR (oNIBE) in cm ³ /10min	70 ± 10	---	---
MVR (mNIBE) in cm ³ /10min	700 ± 400	---	---
MVR (pNIBE) in cm ³ /10min	60 ± 10	---	---
MVR (TBCU) in cm ³ /10min	30 ± 1	---	---
MVR (Poly-mBE-BCDI) in cm ³ /10min	33 ± 3	---	---

Besonders oPIBE und mNIBE führen zu einer signifikanten Erhöhung, die eine weitere Verarbeitung unmöglich machen. Dieser Polymerabbau tritt während der Einarbeitung anderer Oxyimidether nicht auf. Der Grund für die extrem erniedrigte Viskosität bei Einarbeitung von oPIBE oder mNIBE kann an der Temperaturstabilität liegen. Diese beiden Oxyimidether besitzen die geringsten Stabilitäten und zersetzen sich bei den niedrigsten Temperaturen. GPC-Untersuchungen an einem Compound mit 1 % pPIBE belegen trotz des konstanten MVR-Wertes bereits eine Erniedrigung der Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 40).

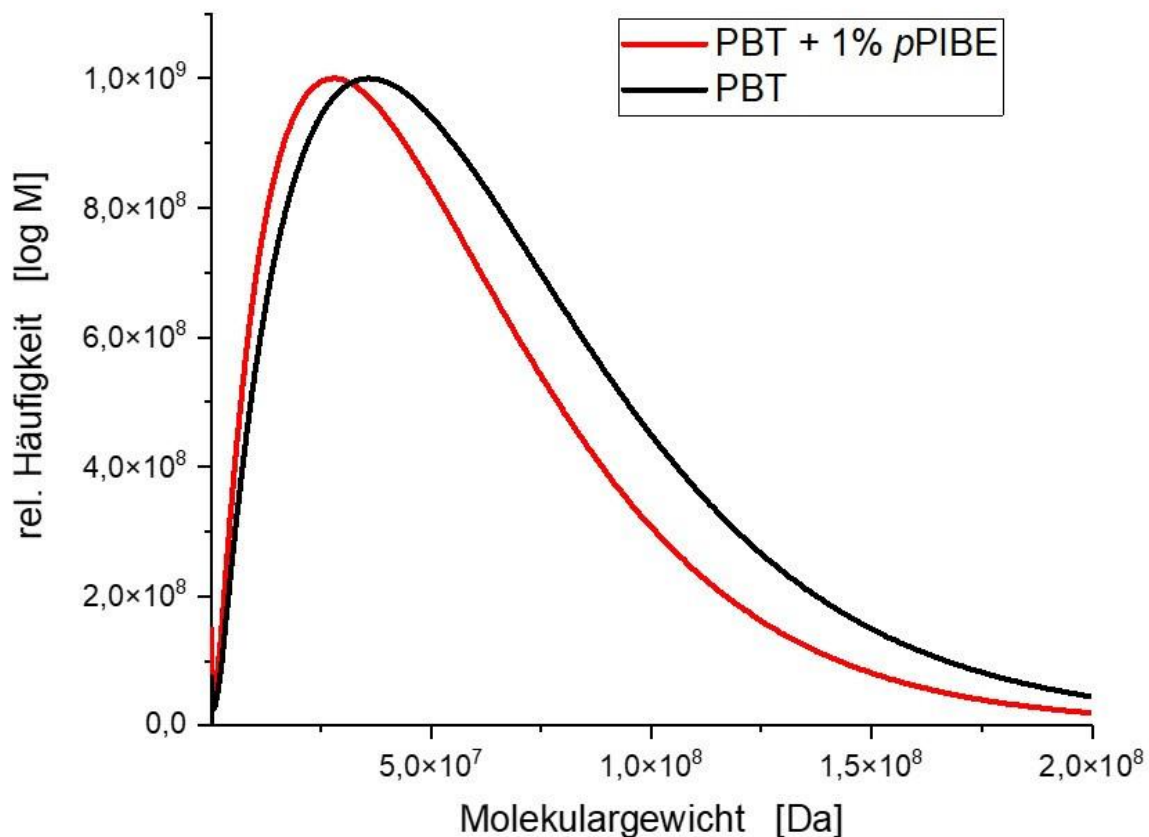


Abbildung 40: GPC von PBT im Vergleich mit PBT + 1 % pPIBE.

Die Oxyimidether verursachen einen Abbau der Polymermatrix des PBTs. In der Regel sind Ether chemisch stabil und würden bei Raumtemperatur nicht mit PBT reagieren. Die hohen Verarbeitungstemperaturen führen jedoch dazu, dass sich ein Teil des Oxyimidethers bereits zersetzt. Die entstehenden Radikale und Ionen greifen die Esterbindungen an und verringern so das Molekulargewicht des Polymers.

Oxyimide führen daher zu einem partiellen Abbau des PBTs, sind allerdings weiterhin im Spritzgussverfahren formbar und können daher bezüglich ihrer Flammgeschutzeigenschaften analysiert werden.

Zunächst werden die Oxyimidester extrudiert in PBT bezüglich ihrer flammgeschützenden Eigenschaften untersucht (Tabelle 11).

Tabelle 11: UL94-Brandergebnisse von PBT flammgeschützt mit Oxyimidestern.

Prozent eingearbeitet	1 %	2 %	3 %	5 %
UL94-Brandergebnis		---	---	---
Brandzeit [s] (PBT)	528,9			
UL94-Brandergebnis				
Brandzeit [s] (Phthanap)	1,3	305,5	85,0	44,5
UL94-Brandergebnis				
Brandzeit [s] (Isonap)	388,4	132,6	7,2	104,3
UL94-Brandergebnis				
Brandzeit [s] (Terenap)	27,7	149,9	59,7	76,7
UL94-Brandergebnis				
Brandzeit [s] (Trimesinap)	14,9	351,8	387,7	315,3
UL94-Brandergebnis				
Brandzeit [s] (Isophthal)	204,1	80,0	222,2	372,6
UL94-Brandergebnis		---	---	---
Brandzeit [s] (Terephthal)	430,5			
UL94-Brandergebnis				
Brandzeit [s] (Trimesiphtal)	403,2	77,7	35,4	249,1
UL94-Brandergebnis		---	---	---
Brandzeit [s] (Polyisophthal-BCDI)	331,8			

■ V-0 ■ V-1 ■ V-2 ■ n.b.

Als erstes fällt auf, dass kein V-0 erreicht werden kann – auch nicht in einem der fünf Durchläufe. Dennoch verbessert ein Oxyimidester in jeder Konzentration den Brandverlauf. Obwohl die Probekörper wie reines PBT fünfmal nicht bestehen, ist die Brandzeit dennoch verkürzt. Bereits bei 1 % Inkorporation von Oxyimidestern auf Naphthalimidbasis wird das Brandergebnis deutlich verbessert. Bei Phthanap wird fünfmal V-2 bei einer Brandzeit von 1,3 s erreicht. Lediglich der Compound mit 1 % Isonap verbessert das UL94-Brandergebnis nicht.

Eine strukturelle Erklärung der Brandergebnisse gestaltet sich schwierig, da viele verschiedene inter- und intramolekulare Wechselwirkungen der Strukturen beachtet werden müssen. An dieser Stelle kann die Methode des Molecular Modelling (MM) durchgeführt mit Chemdraw 3D über die Kraftfeldmethode Hinweise auf den Einfluss der Geometrie auf die Stabilität der Oxyimidester dispergiert in PBT geben. Die Berechnungen der inneren „sterischen“ Energie mittels MM2 in Tabelle 12 ergibt, dass Isonap in PBT die geringste Totalenergie aufweist. Bei geringen Inkorporationsmengen ist die Kombination von PBT und Isonap am stabilsten.

Tabelle 12: Energiebeiträge von naphthalischen Oxyimidestern in PBT berechnet aus Molecular Modelling 2.

Energiebeitrag	PBT + Phthanap	PBT + Isonap	PBT + Terenap	PBT + Trimesinap
Streck-schwingung	9,5764	8,2727	8,1911	10,7983
Biege-schwingung	30,5716	20,3407	20,2941	26,5337
gekoppelte Schwingung	1,1462	0,7692	0,8114	0,9260
Torsion	-30,5415	-31,6530	-32,1152	-40,2473
Nicht-1,4-Van-der-Waals-Kräfte	-13,6926	-13,7332	-0,8239	-20,8512
1,4-Van-der-Waals-Kräfte	81,0677	80,6153	80,4118	103,4921
Dipol-Dipol-Wechselwirkung	23,3457	33,3759	32,7865	38,0961
Totalenergie	101,4735	97,9876	109,5559	118,7477

Zur Besseren Verdeutlichung der Lage der Flammschutzmittel in der Polymermatrix, können 3D-Modelle des Molecular Modellings aus Tabelle 12 in den folgenden Abbildungen 41 - 44 piktografisch dargestellt werden. PBT ist jeweils gelb hinterlegt.

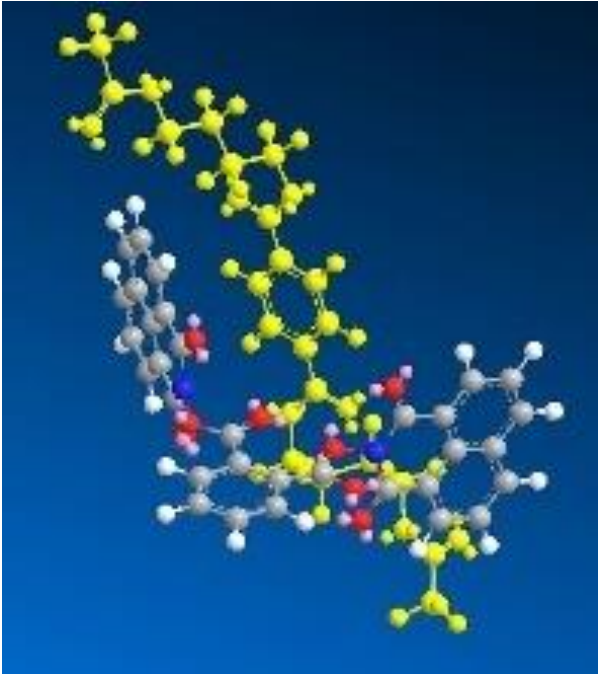


Abbildung 41: 3D-Modell von PBT + Phthanap.

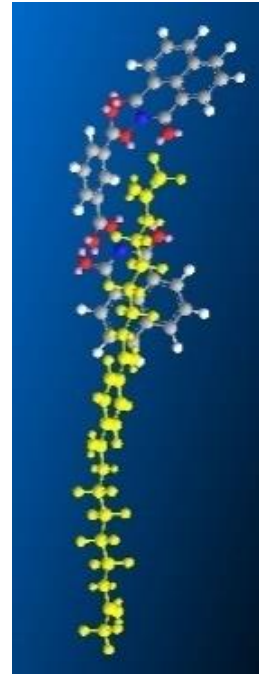


Abbildung 42: 3D-Modell von PBT + Isonap.

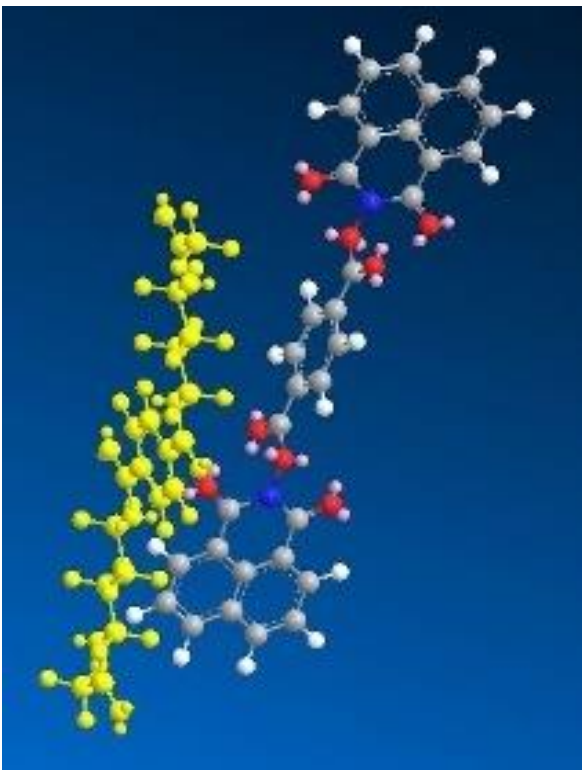


Abbildung 43: 3D-Modell von PBT + Terenap.

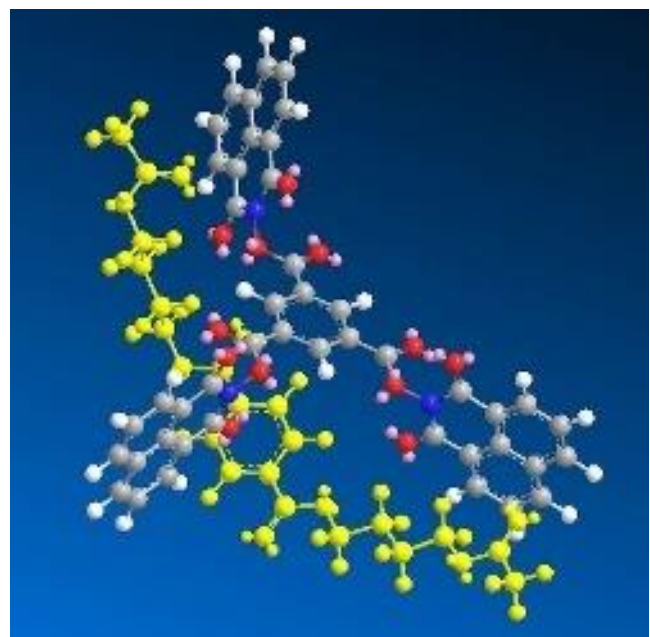


Abbildung 44: 3D-Modell von PBT + Trimesinap.

Die Berechnung einer solchen Struktur-Energie-Beziehung ist immer in Relation zu einem anderen System zu sehen und liefert keine Absolutwerte. Dennoch lassen sich die Anteile einzelner Beiträge insbesondere bei Vergleichen von Isomeren qualitativ auswerten. Generell gilt: Je niedriger die Energie eines Systems ist, desto stabiler ist es.⁹⁶ Für die hier dargestellte Auswertung wurde nur ein Teilstück des Polybutylenterephthalats (in den Abbildungen 41 - 44 gelb dargestellt) verwendet, da ansonsten die Van-der-Waals-Wechselwirkungen innerhalb des Polymers überwiegen. Isonap besitzt wie Terenap einen geringeren Anteil von Biegeschwingungen an der Gesamtkraftfeldenergie. Durch die *meta*- bzw. *para*-Stellung der Naphthalimidreste besitzen diese sterisch mehr Raum, um sich „aus dem Weg zu gehen“. Gleichzeitig ist der Beitrag der nicht-1,4-Van-der-Waals-Kräfte bei Isonap deutlich günstiger. Isonap ordnet sich parallel zur PBT-Kette an, sodass das PBT durch den von den beiden Naphthalimidresten aufgespannten Winkel hindurchpasst. Der aromatische Ring der Terephthalsäure im PBT kann mit dem aromatischen Ring der Isophthalsäure im Isonap π -Stacking-Wechselwirkungen ausbilden. Im Gegensatz dazu ist Terenap komplett parallel zum PBT ausgerichtet, es findet keine Durchdringung statt. Bei Phthanap und Trimesinap hingegen kommt es zur Verschlingung, wodurch bei Trimesinap der Anteil der Dipol-Dipol- und der 1,4-Van-der-Waals-Beiträge deutlich erhöht ist. Dadurch sind diese Kombinationen energetisch instabiler, eine Radikalbildung durch Spaltung des Oxyimidesters ist wahrscheinlicher. Da diese Radikale für die Flammenschutzwirkung verantwortlich sind, zeigt eine Kombination mit höherer Gesamtenergie ein besseres UL94-Brandergebnis.

Man könnte nun erwarten, dass sich dieser Trend fortsetzt – Isonap also in jeder Konzentration das schlechteste Brandergebnis liefert. Dem ist jedoch nicht so. Vielmehr stellt sich heraus, dass es bei allen Oxyimidestern eine optimale Konzentration für das bestmögliche Brandergebnis gibt. Bei Überschreiten dieser Konzentration verschlechtert sich die flammhemmende Wirkung wieder. Dies liegt an der Wirkweise der entstehenden Radikale. Diese führen in bestimmtem Maße zu einer Polymerspaltung. Dadurch wirken Oxyimide auch als Tropfmittel, was zu einer Verringerung der brennbaren Masse im Flammenbereich führt. Wird die Polymerspaltung zu stark erhöht, tropft das Polymer in großen Stücken ab oder fließt konstant ab, was die Brandausbreitung begünstigt und den Prüfstab gegebenenfalls komplett abtropfen lässt. Das Ergebnis der Brandprüfung lautet nicht bestanden (n. b.).

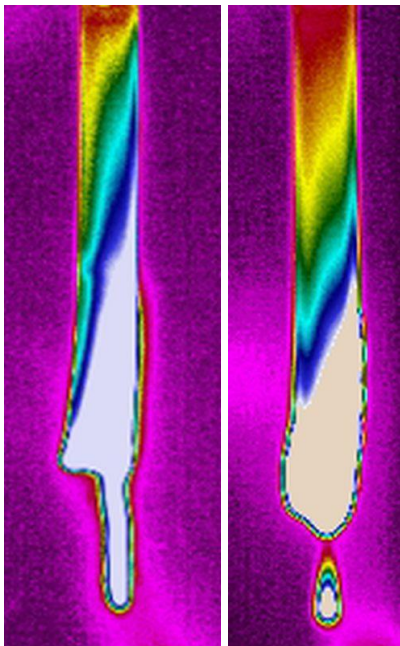


Abbildung 45: Links: IR-Kamerabild von PBT (brennendes Abfließen). Rechts: IR-Kamerabild von PBT + 1 % Trimesiphtal (brennendes Abtropfen).

Dieser Tropfmittelleffekt sei beispielhaft an IR-Aufnahmen von reinem PBT im Vergleich mit PBT + 1 % Trimesiphtal visualisiert (Abbildung 41).

Der Effekt des Oxyimidesters offenbart sich deutlich in der Größe und der Form des Tropfens – Oxyimide sind Abtropf- oder Fließmittel. Aufgrund der Brandausbreitung ergibt sich im UL94-Brandergebnis bestenfalls V-2. Wenn der Prüfstab gänzlich abtropft/-fließt, ist der Test jedoch nicht bestanden. So lässt sich die Verschlechterung der Brandergebnisse bei höheren Konzentrationen an Oxyimidestern erklären.

Bei den phthalischen Oxyimidestern lässt sich die berechnete innere Totalenergie nicht mit den Brandergebnissen korrelieren (Tabelle 13, Abbildung 46 - 48).

Tabelle 13: Energiebeiträge von phthalischen Oxyimidestern in PBT berechnet aus Molecular Modelling 2.

Energie-beitrag	PBT + Isophthal	PBT + Terephthal	PBT + Trimesiphtal
Streckschwingung	6.0281	6.8830	8.0690
Biegeschwingung	35.1578	42.0451	44.8439
gekoppelte Schwingung	0,9226	0,9800	0,9284
Torsion	-25,5991	-22,9766	-28,3252
Nicht-1,4-Van-der-Waals-Kräfte	-13,2779	-10,5401	-17,1303
1,4-Van-der-Waals-Kräfte	56,1646	55,7381	67,0198
Dipol-Dipol-Wechselwirkung	28,5057	26,1587	40,8308
Totalenergie	87,9101	98,1587	116,2364

Eine piktografische Darstellung verdeutlicht die intermolekularen Kräfte visuell (Abbildung 46 – 48).

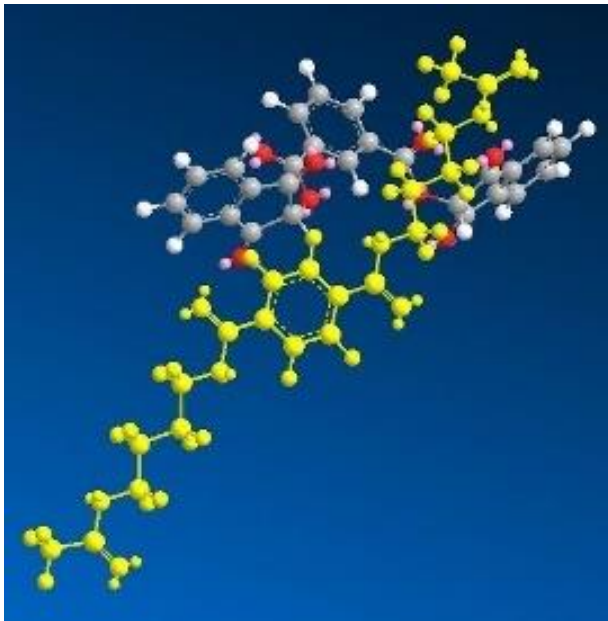


Abbildung 46: 3D-Modell von PBT + Isophthal.

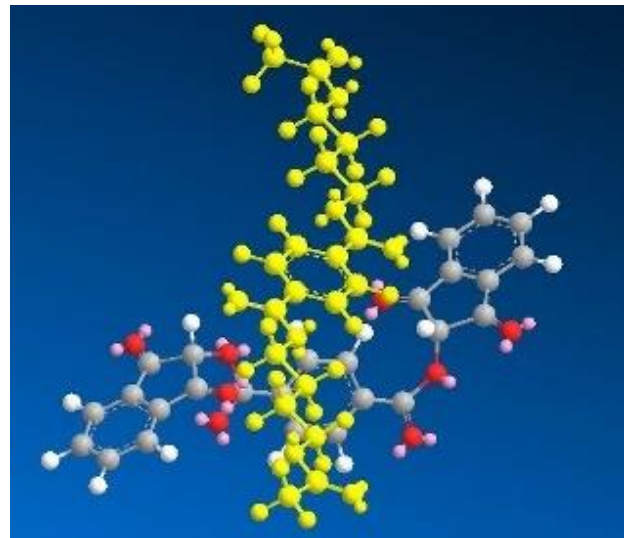


Abbildung 47: 3D-Modell von PBT + Terephthal.

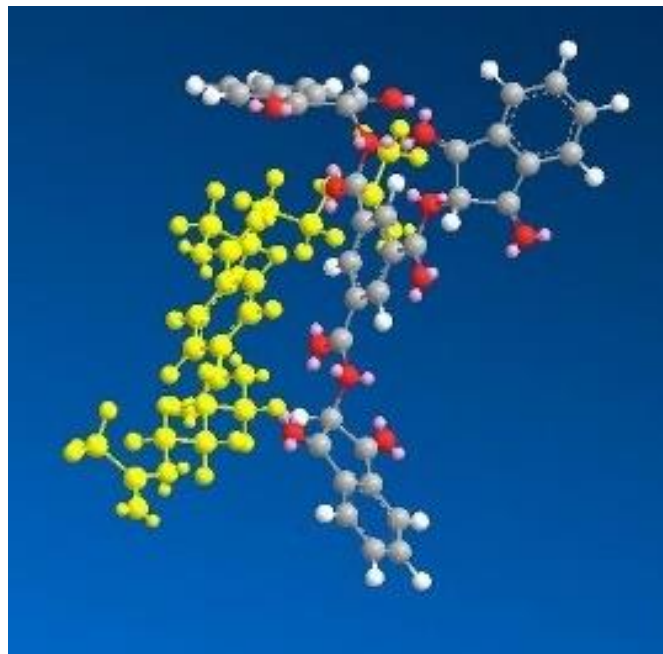


Abbildung 48: 3D-Modell von PBT + Trimesiphthal.











Die Totalenergie folgt derselben Reihenfolge wie bei den naphthalischen Oxyimidestern: *meta*-Konfiguration < (*ortho*-Konfiguration) < *para*-Konfiguration < drei reaktive Gruppen. Die Brandhemmungsqualität folgt bei den phthalischen Derivativen jedoch nicht dieser Reihe. Die Totalenergie kann also nicht ausschlaggebend für die flammgeschützende Eigenschaft der Radikalbildung sein. Betrachtet man jedoch die Stärke der Van-der-Waals-Energien, sowohl 1,4 als auch nicht-1,4-Van-der-Waals-Kräfte, stimmt die Anordnung der Konfigurationen sowohl bei den naphthalischen als auch bei den phthalischen Oxyimidestern mit dem UL94-Brandergebnis überein.

Je niedriger die Van-der-Waals-Wechselwirkungen, desto stabiler die Verbindung. Dass die Van-der-Waals-Wechselwirkungen einen so großen Einfluss auf die Stabilisierung eines Moleküls besitzen, ist verständlich, da diese Kräfte den Hauptteil aller Bindungsenergien ausmachen, insbesondere dann, wenn die Oxyimidester innerhalb der Polymermatrix des PBTs dispergiert sind. Die Berechnungen können teilweise aufgrund der starken Wechselwirkungen und der Kraftfeldminimierung erst nach manueller Positionsänderung durchgeführt werden. Auch bei diesen Oxyimidestern lässt sich eine optimale Konzentration an Additiv feststellen. Bei weiterer Erhöhung verschlechtert sich das Brandergebnis aufgrund des extrem verstärkten Abtropfens wieder. Interessant ist, dass bei Trimesiphtal bessere Brandergebnisse als bei den zweifachen, phthalischen Oxyimidestern erreicht werden. Bei den naphthalischen Oxyimidestern ist dieser Trend umgekehrt. Hieraus lässt sich folgern, dass die Radikalbildungsrate bei den phthalischen Oxyimidestern geringer ist als bei den naphthalischen Oxyimidestern. Der naphthalische Rest stabilisiert die entstehenden Radikale besser als der Phthalimidrest. Dennoch zeigt sich im direkten Vergleich beispielsweise von PBT + 3 % Isonap und PBT + 3 % Isophthal, dass die phthalischen Oxyimidester in der Regel bessere Brandergebnisse liefern. Das liegt am erhöhten Kohlenstoffanteil der naphthalischen Reste, welcher nicht zum Flammenschutz beiträgt.

Grundsätzlich lässt sich anhand der UL94-Ergebnisse festhalten, dass eine größere Anzahl reaktiver Gruppen erstmal die Effektivität des Flammenschutzmittels erhöht und ein höherer Kohlenstoffballast die Effektivität erniedrigt.

Diese Annahmen werden auch bei Compounds mit Oxyimidethern überprüft (Tabelle 14). Dazu werden die entsprechenden Prüfkörper mittels UL94-Brandprüfung untersucht.

Tabelle 14: UL94-Brandergebnisse von Oxyimidethern extrudiert in PBT.

Prozent eingearbeitet	1 %	2 %	3 %
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (oPIBE)	27,9		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (mPIBE)	607,8		
UL94-Brandergebnis			
Brandzeit [s] (pPIBE)	363,2	553,9	406,7
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (oNIBE)	53,5		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (mNIBE)	32,8		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (pNIBE)	312,8		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (TBCU)	324,5		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (Pol-mBE-BCDI)	55,6		

■ V-0 ■ V-1 ■ V-2 ■ n.b.

Lediglich oPIBE, oNIBE und mNIBE liefern fünfmal V-2. Im Fall von oPIBE und mNIBE liegt dies an dem vor dem Spritzguss aufgetretenen Polymerabbau. Durch die bereits verkürzten Polymerketten und die deutlich erniedrigte Viskosität wird der Flamme brennbares Material entzogen. Durch die Wirkung als Tropfmittel fallen große, brennende Polymerstücke vom Prüfkörper ab und der Brand

kann sich ausbreiten. Ein V-2-Brandergebnis ist zwar gegenüber dem fünfmaligen „nicht bestanden“ des reinen PBTs eine Verbesserung, im wirtschaftlichen Bereich können die Additive aufgrund des Polymerabbaus jedoch nicht eingesetzt werden. *n*NIBE ist der einzige Oxyimidether, der in PBT V-2 erreicht, ohne einen stark erhöhten MVR zu besitzen. Ansonsten zeigen die Oxyimidether eine weitaus geringere flammerschützende Wirkung als die Oxyimidester. Die Tendenz, dass ein höherer Kohlenstoffballast die Effektivität verringert, lässt sich nicht bestätigen. Die Oxyimidester können durch den Carbonylsauerstoff mehr Wasserstoffbrückenbindungen mit dem PBT ausbilden. Zusätzlich können die entstehenden Radikale im Oxyimidester aufgrund der größeren mesomeren Zone besser stabilisiert werden. Auch eine Erhöhung des Oxyimidanteils führt bei *p*PIBE nicht zu einer Verbesserung der Flammwirkung. Interessanterweise ergibt die Einarbeitung von 1 % Poly-*m*BE-BCDI bereits ein dreimaliges V-2 Brandergebnis. Hier tritt erneut der Effekt auf, dass mehr reaktive Gruppen zu einer Verbesserung der flammhemmenden Wirkung führen. Eine Erklärung lässt sich auch in den Temperaturstabilitäten der Oxyimide finden. Oxyimidether sind generell temperaturlabiler als ihre Oxyimidester-Analoga. Sie zersetzen sich aufgrund der hohen Extrusions- und Spritzgusstemperaturen bei gleichzeitiger Einwirkung von Scherkräften. Dadurch stehen weniger Oxyimidethermoleküle zur Radikalbildung zur Verfügung – der Flammschutz nimmt ab. Daher lässt sich mit Poly-*m*BE-BCDI ein besseres UL94-Brandergebnis erzielen, es besitzt eine höhere Temperaturstabilität.

Im Allgemeinen tritt bei brennendem PBT starkes Rußen auf. Dieses Rußen wird durch die Oxyimide noch verstärkt (Abbildung 49). Auf den Prüfstäben bleibt eine schwarze Kohlenstoffschicht zurück. Gleichzeitig findet im Kontaktbereich der Flamme ein Aufquellen statt.

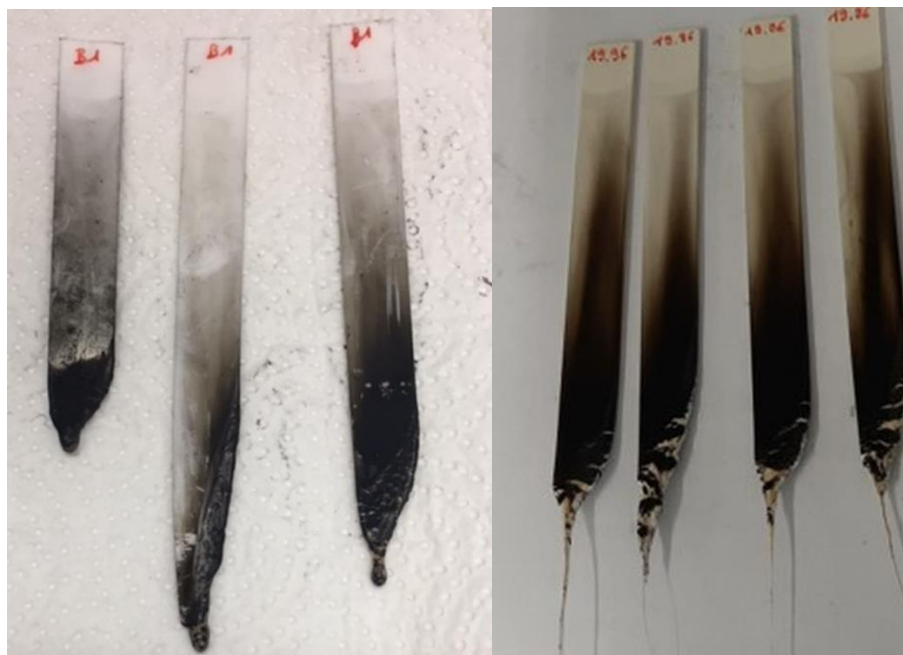


Abbildung 49: Brandprüfstäbe von PBT (links) und PBT + 3 % Isonap (rechts) nach der Beflammung in der UL94-Prüfkammer.

Die Rußschicht ist in diesem exemplarischen Beispiel, wie bei allen Compounds mit Oxyimiden in PBT gegenüber dem reinen PBT, deutlich ausgeweitet. Auch das Aufquellen am unteren Bereich ist ersichtlich. Hier verdoppelt sich die Dicke des Prüfstabes nahezu. In reinem PBT treten stattdessen eher physikalische Fließeffekte auf, die dazu führen, dass am unteren Rand eine unebene Fließfläche und keine Verdoppelung der Dicke entsteht. Eine Volumenzunahme im Rahmen der Brandprüfung, hier das Aufquellen, kommt in der Regel durch Gasentwicklung zustande. Intumeszente Systeme vergrößern so ihre carbonisierte Schutzschicht. Bei den Oxyimiden liegt diese Schutzschicht in PBT jedoch nicht vor und kann deshalb keinen brandhemmenden Effekt liefern. Eine Gasgenese ist dennoch wahrscheinlich und wird weiter untersucht. Dazu werden verschiedene Analysemethoden verwendet, um den Wirkmechanismus von Oxyimiden in PBT zu klären, auch wenn die Resultate im Flammenschutz eher mäßig ausfallen.

4.4.1 Brandanalytik in PBT

Zur Brandanalytik wird die IR-Kamera, wie bereits beschrieben, verwendet, um erste Hinweise auf den vorliegenden Flammenschutzmechanismus zu erhalten. Dazu werden ausgewählte Compounds betrachtet:

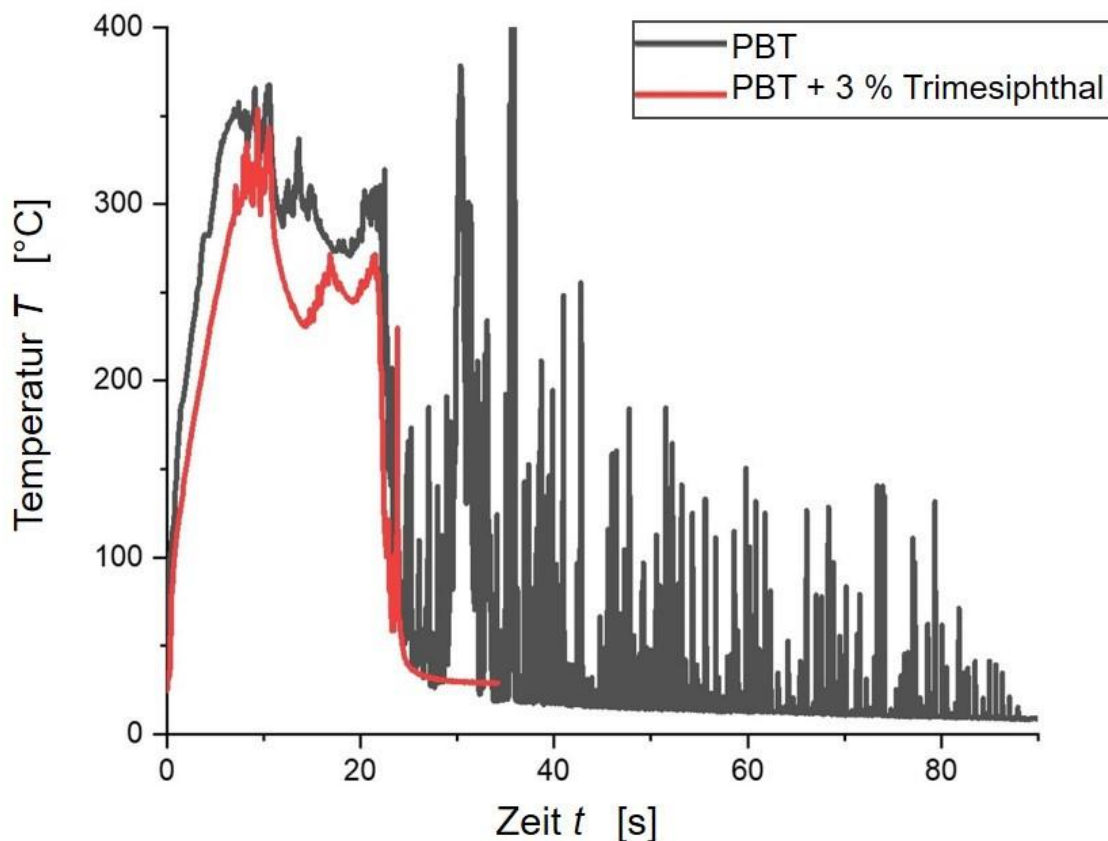


Abbildung 50: Wärmeprofile der UL94-Brandprüfungen von PBT (schwarz) und PBT + 3 % Trimesiphtal (rot).

Die Profile differieren in der ersten Peaktemperatur nicht signifikant, die zweite Peaktemperatur ist aufgrund des starken Abtropfens des PBTs nicht auszuwerten (Abbildung 50). Generell ist die Zeitspanne zum Erreichen der Peaktemperaturen durch den Zusatz von Trimesiphtal verringert. Dies entspricht dem Mechanismus der Verdünnung. Ansonsten kann Trimesiphtal nur der Radikalgeneration zugeordnet werden, da die Wärmeausdehnung im Prüfstab bei Zusatz von Trimesiphtal deutlich erweitert ist und das Tropfverhalten zunimmt. Außerdem ist die Tropfgröße wesentlich verkleinert. Eine weitere Zuordnung ist nicht möglich, da die Kriterien dafür nicht erfüllt worden sind. Ähnliches Verhalten findet sich bei Trimesinap in PBT (Abbildung 51).

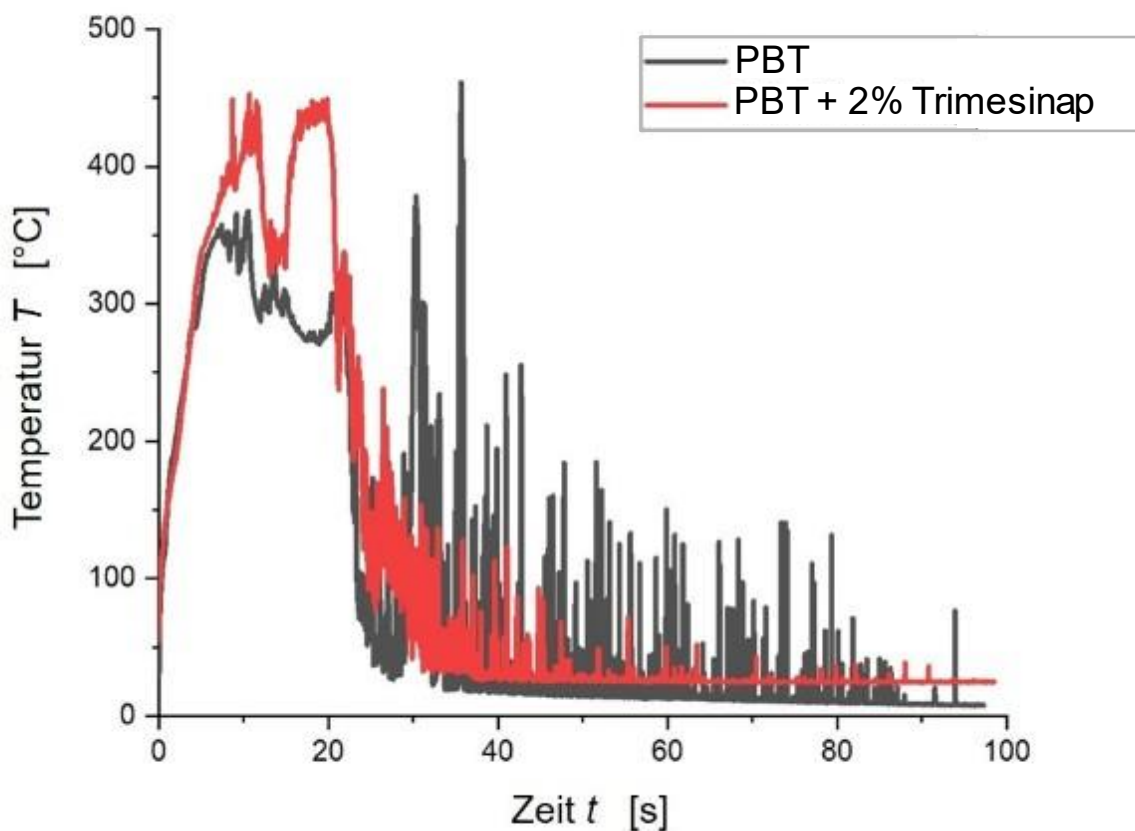


Abbildung 51: Wärmeprofil der UL94-Brandprüfung von PBT (schwarz) und PBT + 2 % Trimesinap (rot).

Eine größere Wärmeausbreitung und konstanteres Abtropfen lassen sich auch bei diesem Compound konstatieren. Die Tropfengröße ist kleiner als bei reinem PBT, wenn auch nicht so klein wie bei PBT + 3 % Trimesiphtal. Dies spricht erneut für eine Radikalgeneration. Im Unterschied zu Trimesiphtal besitzt Trimesinap gegenüber reinem PBT deutlich erhöhte Peaktemperaturen, obwohl diese in annähernd gleicher Zeit erreicht werden. Auch die Verlöschungstemperatur ist gegenüber reinem PBT erhöht. Dies spricht für die Ausbildung einer Schutzschicht, auch wenn diese bei Betrachtung der Prüfkörper visuell nicht ersichtlich ist.

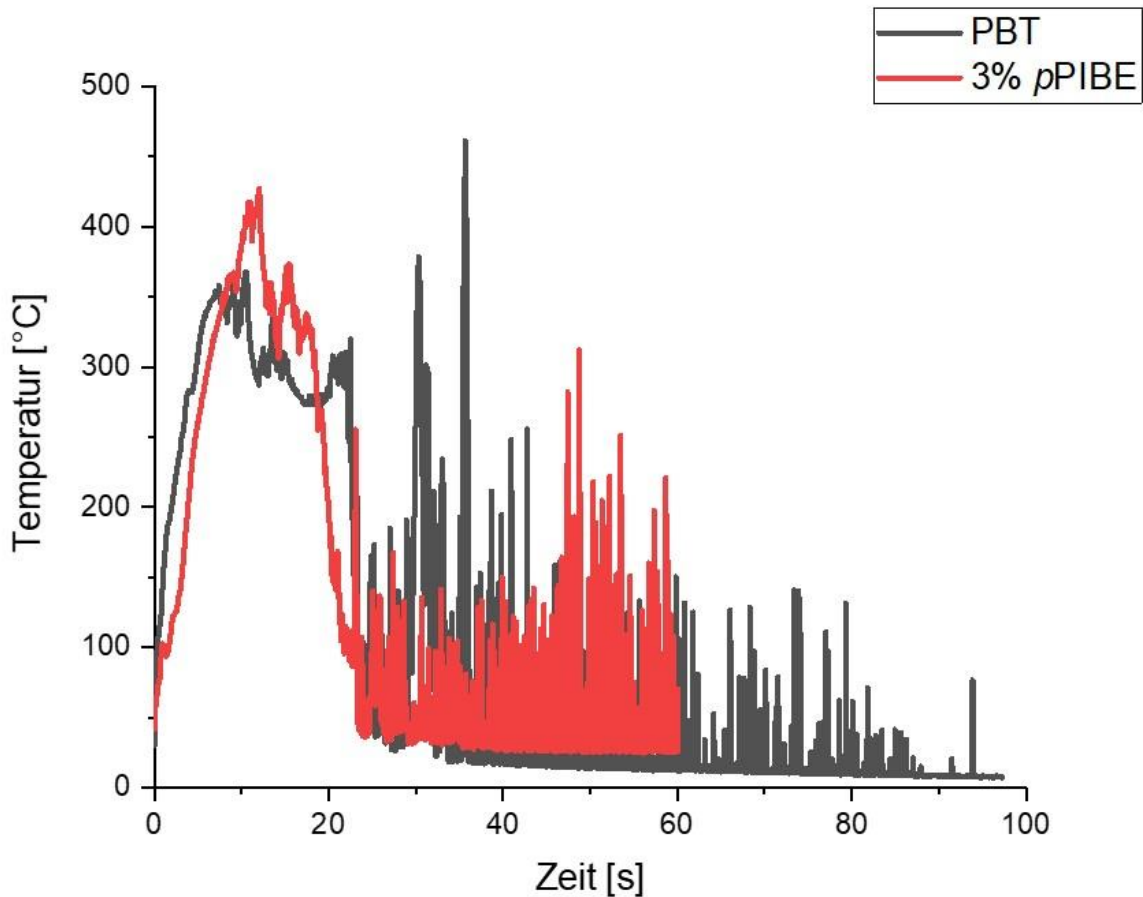


Abbildung 52: Wärmeprofil der UL4-Brandprüfung von PBT (schwarz) und PBT + 3% pPIBE (rot).

Der Oxyimidether pPIBE manifestiert alle Merkmale der Ausbildung einer Schutzschicht, jedoch nicht der Intumeszenz (Abbildung 52). Wie bei den beiden Oxyimidestern treten außerdem die Merkmale der Radikalgeneration auf.

Mit Hilfe der neu entwickelten IR-Analysetechnik lassen sich den Oxyimiden generell radikalgenerierende Eigenschaften zuschreiben. Alle Oxyimide präsentieren Eigenschaften eines Tropfmittels. Außerdem wirken Oxyimidester teilweise mittels Verdünnung. Oxyimidether hemmen einen Brand mit Hilfe einer Schutzschicht, die jedoch nicht der Intumeszenz zugeordnet werden kann.

Mittels Cone-Kalorimetrie kann ein Brandvorgang bezüglich vieler Kenngrößen wie Wärmefreisetzung, Rauchproduktion usw. untersucht werden. Der fast wichtigste Parameter ist die Wärmefreisetzungsrates (HRR). Diese gibt qualitativ an, wie groß/stark das Feuer ist.⁹⁷

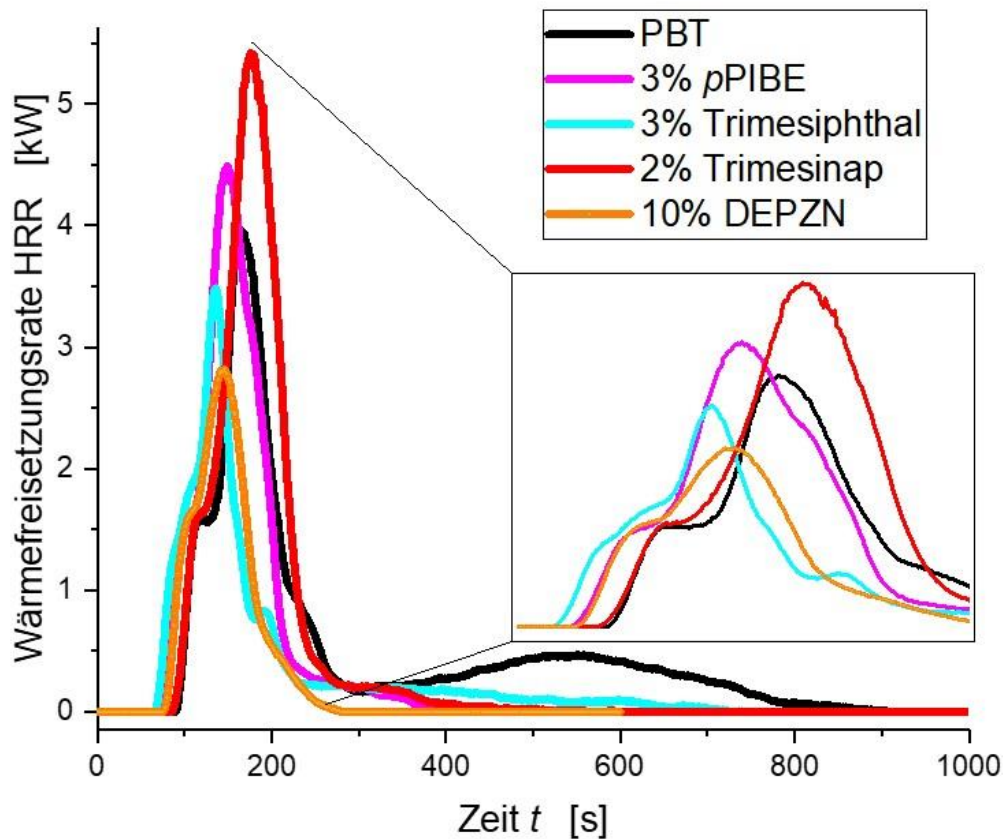


Abbildung 53: Wärmefreisetzungsrate gegen die Zeit von ausgewählten PBT-Compounds aus Cone-Kalorimetrie Messungen.

Alle Additive unterdrücken die Wärmefreisetzung zwischen 400 s und 800 s, welche bei reinem PBT auftritt (Abbildung 53). Die Brandzeiten der additivierten Prüfkörper sind generell kürzer als die des PBTs. Direkt im Diagramm ist der Peak der Wärmefreisetzungsrate (Peak HRR) und damit das Maximum ersichtlich. Compounds, die ein niedrigeres Maximum als PBT besitzen, verbessern in Branduntersuchungen in der UL94-Brandkammer die Brandergebnisse auf V2 (Tabelle 3, 11, 14).

Alle betrachteten Compounds entsprechen einem thermisch mitteldichten Material. Nur PBT weist mit seinem ersten, flachen Plateau eher auf das Verhalten eines thermisch dichten Materials hin. Dabei bildet keines der Materialien eine kohleartige Schutzschicht aus, da dieses Verhalten ein Plateau im Peak der Wärmefreisetzung hervorrufen würde.

Tabelle 15: Cone-Kalorimetrie Daten von PBT und ausgewählten PBT-Compounds.

	PBT	+ 3 % pPIBE	+ 3 % Trimesipthal	+ 2 % Trimesinap	+ 10 % DEPZN
Peak HRR [kW]	3,96	4,49	3,48	5,42	2,82
Zeit t [s]	75	75	71	90	70
Feuerwachstumsrate FIGRA	0,0528	0,0599	0,0490	0,0602	0,0403
Gesamtwärme- freisetzung [MJ/m²]	53,3	41,4	32,4	50,0	24,3
Entzündungszeit [s]	86	68	63	83	78
Rauchproduktion [m²/m²]	4023,8	3369,1	2249,2	3679,1	4550,0
Rückstand [g]	0,00	3,97	2,98	4,84	6,45

Die Entzündungszeit kann in Kombination mit der Entzündungstemperatur zu einem besseren Verständnis der Brandentstehung führen (Tabelle 15). Die Brandausbreitung kann eher durch die Wärmefreisetzungsrates HRR und alle zugehörigen Parameter charakterisiert werden.⁹⁸ Dazu gehört auch der aus dem Quotient des Maximums der Wärmefreisetzung, Peak HRR, und der Zeit t zum Erreichen dieses Peaks berechnete Parameter FIGRA – die Feuerwachstumsrate. Je geringer dieser Wert ist, desto weniger nimmt der Brand zu. Zinkdiethylphosphinat und Trimesipthal vermindern die FIGRA von PBT. Sie sind also tatsächlich als Flammschutzmittel für PBT anzusehen. pPIBE und Trimesinap erhöhen die Feuerwachstumsrate. Diese Ergebnisse sind mit den UL94-Brandergebnissen kohärent. Dennoch darf man aufgrund der berechneten FIGRA-Indizes keinesfalls unreflektiert von einer verhinderten Brandausbreitung ausgehen. Dem würden auch die UL94-Brandergebnisse von V-2 oder „nicht bestanden“ widersprechen. Der FIGRA-Parameter drückt lediglich aus, dass weniger Wärmeenergie frei wird. Bei genügend großer Verminderung der Wärmefreisetzung wird die Aktivierungsenergie des Entzündungsprozesses unterschritten, das abtropfende Polymermaterial brennt nicht mehr und die Brandausbreitung wird verhindert. Somit zeigt Trimesipthal wie das Standardflammschutzmittel Zinkdiethylphosphinat die Tendenz, die Brandentwicklung zu hemmen. Trimesinap weist diesen Effekt nicht auf. Aufgrund des hohen Kohlenstoffballastes ist die Wärmefreisetzung deutlich vergrößert, sowohl die Peak HRR als auch die Fläche bzw. der Zeitraum der Wärmefreisetzung sind betroffen. pPIBE besitzt keinen erhöhten Kohlenstoffanteil, dennoch ist die Wärmefreisetzung gesteigert. Betrachtet man die Bindungsenergien von Ethern im Vergleich mit denen von Estern, besitzen letztgenannte eine weitaus höhere Bindungsenergie.⁹⁴ Bei der Pyrolyse werden diese Bindungen unter Aufwendung

dieser Energie gespalten. Die Oxyimidester wandeln daher mehr Energie des Brandes in diese Spaltung um und es wird weniger Wärme freigesetzt, was sich auch in der Gesamtwärmefreisetzung feststellen lässt. Sie ist auch ein empirischer Wert für die Brandgefahr eines Stoffes, da sie die sogenannte Fire load oder Brandlast wiedergibt.⁹⁸ Daher sinkt durch die Zugabe von Oxyimiden die Brandgefahr von PBT, auch wenn dieses Ergebnis in UL94-Brandtests nicht ersichtlich ist. Trägt man die Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust auf (Abbildung 54), kann entschieden werden, ob ein Flammenschutzmittel in der kondensierten oder in der Gasphase wirksam ist. Wirkt das Flammenschutzmittel durch Intumeszenz oder andere Schutzschichten, wird die Gesamtwärmefreisetzung mittels vermindertem Masseverlust verringert. Wirkt das Flammenschutzmittel jedoch in der Gasphase, ist die Steigung, welche die Verbrennungseffektivität multipliziert mit der effektiven Verbrennungswärme der entstehenden Gase wiedergibt, verringert.⁹⁸

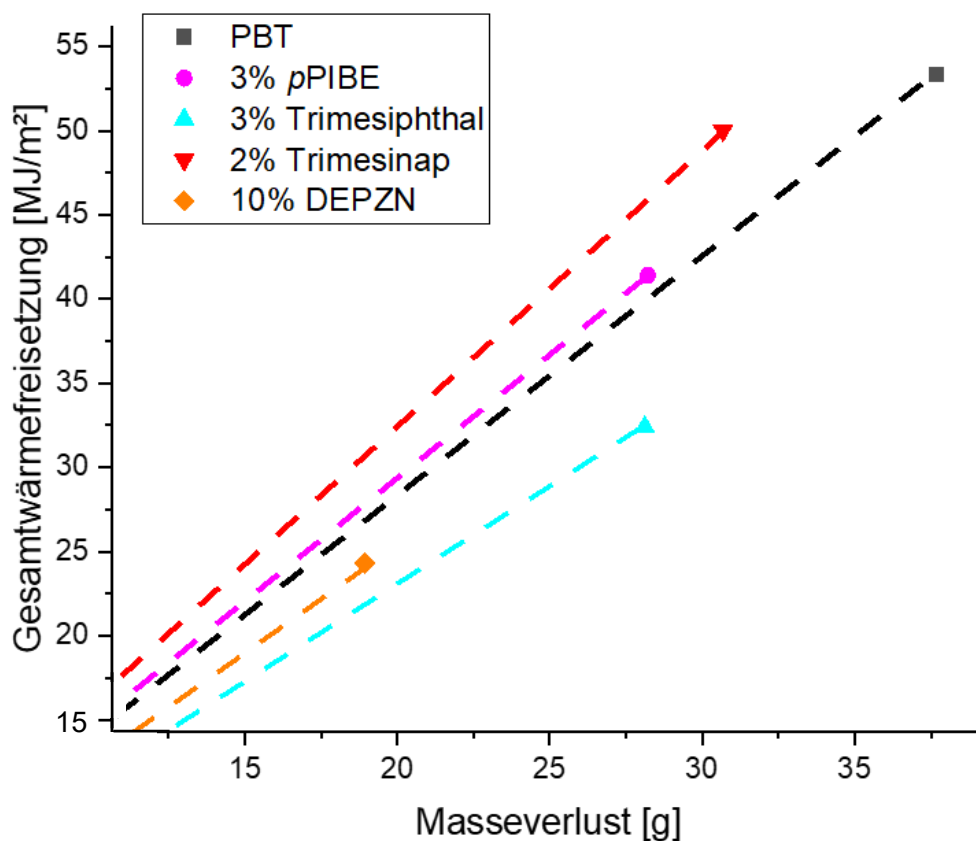


Abbildung 54: Auftragung der Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust für PBT Compounds zur Identifizierung von Gasphasenaktivität.

In diesem Diagramm (Abbildung 54) wird deutlich, dass alle betrachteten Flammenschutzmittel nicht nur in einer Phase wirken, sondern immer in kondensierter und Gasphase. Das

Standardflammschutzmittel Zinkdiethylphosphinat hat dabei die größte Aktivität in der kondensierten Phase. Bei den Oxyimiden verliert Trimesinap den geringsten Masseanteil. Der MVR der Compounds spielt dabei keine Rolle, da dieser bei *p*PIBE und DEPZN deutlich gegenüber PBT erhöht und bei Trimesiphthal erniedrigt ist. Die Wirkweise der Oxyimide in der kondensierten Phase beläuft sich aufgrund der Radikalbildung hauptsächlich auf die Spaltung der polymeren Bindungen, wodurch ein verstärktes Abtropfen entsteht. Bei Trimesinap ist dieser Effekt im Vergleich mit *p*PIBE und Trimesiphthal geringer. Die sterische Energie der *N*-Oxynaphthalimidradikale ist mit 91,2325 kJ/mol geringer als die der *N*-Oxyphthalimidradikale mit 99,6273 kJ/mol. Die entstehenden Radikale von Trimesinap sind damit stabiler und depolymerisieren die kondensierte Phase geringer. Betrachtet man die Steigung der Extrapolationen, ist diese nur bei Zinkdiethylphosphinat und Trimesiphthal verringert. Beide bewirken in der Gasphase eine Flammvergiftung. Da bei Trimesiphthal kein Kühlmechanismus durch Entstehen von Wasser oder endotherme Reaktionen vorliegen kann, werden durch entstehende Radikale des Trimesiphthals andere Radikale der Flamme abgefangen. Die Wärmefreisetzung wird vermindert. Bei *p*PIBE und Trimesinap ist diese jedoch erhöht. Das Ergebnis ist auch in den UL94-Brandergebnissen deutlich, bei denen diese Compounds nicht bestehen. Der hier bestimmte Wert kann nur verwendet werden, wenn sich der Brand in einer konstanten Entstehungsphase befindet und kein Vollbrand auftritt. *p*PIBE und Trimesinap zeigen gegenüber PBT im Cone Experiment verlängerte Brandzeiten. Sie befinden sich zumindest teilweise in der Brandphase des Vollbrandes und besitzen daher gegenüber PBT eine erhöhte Gesamtwärmefreisetzung. Die Steigerungserhöhung kommt durch diese Szenarioänderung zustande. In der Regel sagt man den in der Gasphase durch Flammvergiftung wirkenden Flammschutzmitteln eine höhere Rauchproduktion, insbesondere von Kohlenstoffmonoxid, nach.⁹⁸ Diese Zunahme der Gesamtrauchproduktion ist bei Zinkdiethylphosphinat ersichtlich. Sie ist jedoch stark materialabhängig und gilt nicht für die Oxyimide. Da diese während der Pyrolyse vergleichsweise große Radikale produzieren, ist ihr Kohlenstoffmonoxidausstoß genauso wie die Gesamtrauchgasproduktion gegenüber reinem PBT vermindert. Stattdessen entsteht eine subjektiv größere Rußpartikelschicht, wie bereits bei den Fotos der Brandprüfstäbe ersichtlich. Um die Entflammbarkeit eines Materials zu interpretieren, kann der kritische Wärmefluss *CHF*, welcher bei Cone-Messungen als intrinsische Eigenschaft gilt, herangezogen werden. Dieser ist direkt abhängig von der Entzündungstemperatur T_{ig} und der Zeit t_{ig} zum Erreichen dieser⁹⁸:

$$CHF = \dot{q}_{ext} - \frac{T_{ig} - T_0}{\sqrt{\frac{4 t_{ig}}{\kappa \rho c}}}$$

Die zugeführte Wärme \dot{q}_{ext} bleibt mit 35 kW ebenso wie die Starttemperatur T_0 mit 25 °C gleich. Geht man näherungsweise davon aus, dass die Wärmekapazität c und die Dichte ρ aufgrund desselben Basispolymers ebenfalls unverändert bleiben und die Wärmeleitfähigkeit κ qualitativ geringfügig

verbessert wird – also steigt – kann man qualitativ die Entflammbarkeiten der Compounds untersuchen (Tabelle 16).

Tabelle 16: Qualitative Auswertung der Entflammbarkeit von PBT-Compounds.

Compound	T_{ig} in °C	t_{ig} in s	Änderung CHF
PBT	526	86	---
PBT + 3 % Trimesiphtal	514	63	Erhöhung
PBT + 2 % Trimesinap	515	83	Erniedrigung
PBT + 3 % <i>p</i> PIBE	513	68	Erhöhung
PBT + 10 % DEPZN	514	78	Erniedrigung

Damit wird die Entflammbarkeit des PBTs durch Zugabe von Trimesiphtal bzw. *p*PIBE verschlechtert. Der Compound ist leichter zu entzünden, was sich negativ auf die Brandentstehung auswirkt. Im Fall des Ethers kann dieses Ergebnis durch Messungen des Limited Oxygen Index LOI bestätigt werden. Reines PBT erreicht einen Wert von 23,5, während der Compound mit 3 % *p*PIBE einen LOI = 22,75 besitzt und daher für die Entzündung weniger Sauerstoff in der Umgebungsluft vorhanden sein muss. Phthalische Oxyimide führen dem Compound durch eine relativ hohe Stabilität der Radikalposition auf dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom zusätzlich Sauerstoff zu, sodass weniger Umgebungsluft zur Entzündung notwendig ist. Phthalische Oxyimide stabilisieren das Radikal eher auf dem Sauerstoffatom, sodass dieses weniger abgespalten wird.

Inwiefern Sauerstoffatome auch beim Einfluss der Oxyimide auf den Abbaumechanismus Relevanz besitzen, kann in py-GC/MS Analysen identifiziert werden. Außerdem sind Rückschlüsse auf den Wirkmechanismus möglich. Zunächst wird das Pyrogramm von reinem PBT und beispielhaft für reines Trimesinap untersucht. Die Hauptpyrolyseprodukte von PBT sind dabei 1,3-Butadien und Terephthalsäure, dicht gefolgt von Phthalsäuremethylester und Dibutylphthalat. Interessanterweise gibt die Vergleichsdatenbank hierbei eher die Phthalderivate anstatt der Terephthalderivate an. Laut Abbauschema sind jedoch die Terephthalderivate bevorzugt, da ansonsten eine aromatische Substitution stattfinden müsste. Aufgrund der Limitation der Datenbank wird davon ausgegangen, dass die Phthal- und Terephthal- sowie Isophthalderivate als näherungsweise äquivalent angesehen werden können. Damit wird PBT entsprechend dem Abbauschema gespalten und auch der säurekatalysierte Pfad wird eingeschlagen. Interessanterweise führt die Pyrolyse von Trimesinap hauptsächlich zu 2-Biphenylcarboxylsäure. Das bedeutet, dass hauptsächlich der naphthalische

Rest innerhalb des Imidrings angegriffen wird. Dazu wird unter anderem Kohlenstoffdioxid abgespalten. Die Stickstoffatome aus den Imidresten unterliegen in geringem Maße Umlagerungen, sodass in der Pyrolyse Amin nachgewiesen werden kann. Kurzkettige Amine treten in der Pyrolyse nicht auf. Sie desorbieren bereits bei niedrigen Temperaturen. Der innere Benzolring des Trimesinaps scheint pyrolytisch als Terephthalsäure bzw. wahrscheinlicher Trimesinsäure freigesetzt zu werden. Sollten Trimesinap und PBT im Compound nicht wechselwirken, also kein Flammenschutzmechanismus stattfinden, müsste das Pyrogramm des Compounds lediglich eine Überlagerung der beiden einzelnen Pyrogramme der Edukte darstellen. Dies ist jedoch nicht der Fall (Abbildung 55, Tabelle 17).

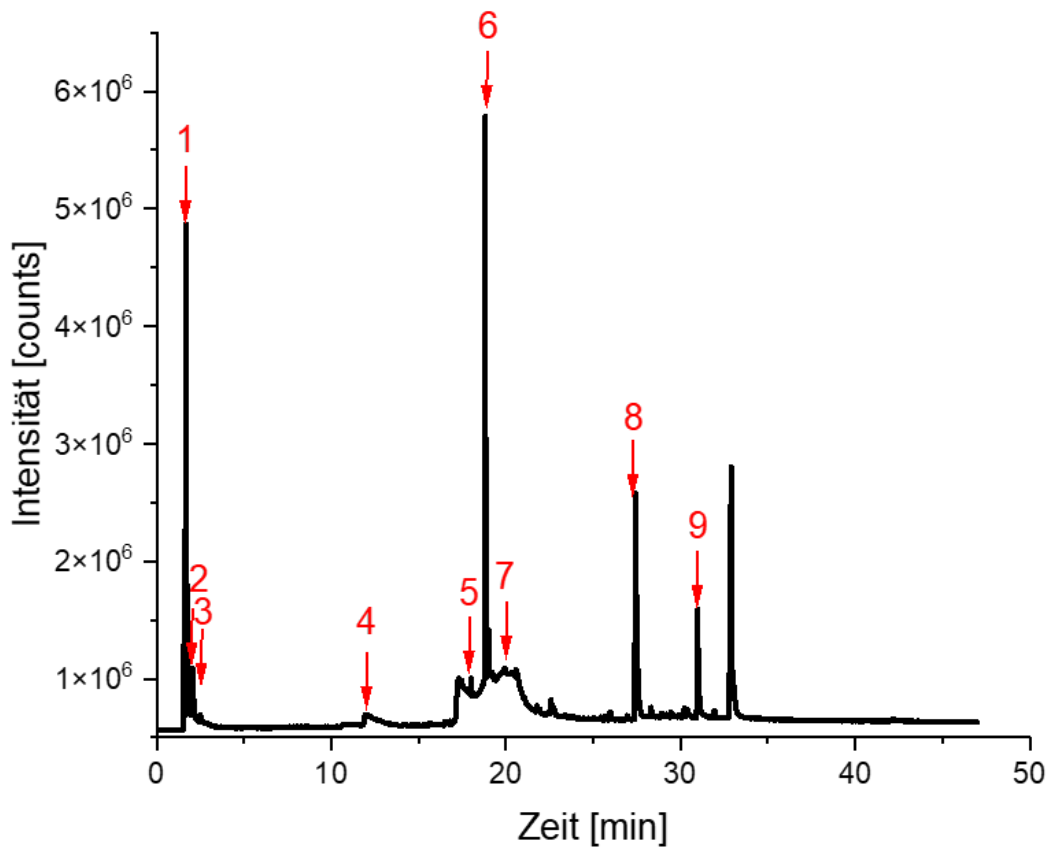


Abbildung 55: Py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse des Compounds PBT + 5 % Trimesinap.

Tabelle 17: Peakzuordnungen des py-GC/MS Chromatogramms von PBT + 5% Trimesinap.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,570	Kohlenstoffdioxid (96%)
2	1,980	1,3-Butadien (36%)
3	2,470	Ethylendiamin (30%)
4	11,960	Hydrazincarboxylsäurephenylmethylester (32%)
5	17,260	Terephthalsäure (37%)
6	18,810	Phthalsäuremonoethylester (51%)
7	19,930	Terephthalsäure (37%)
8	27,410	Phthalsäuremonoethylester (45%)
9	30,970	Phthalsäuremonoethylester (32%)

Während der Pyrolyse des Compounds werden ebenso wie aus den reinen Substanzen Kohlenstoffdioxid, 1,3-Butadien, Terephthalsäure und Phthalsäuremonoethylester freigesetzt. Allerdings ist der Anteil an Phthalsäuremonoethylester wesentlich erhöht. Zusätzlich werden außerdem noch Ethylendiamin und Hydrazincarboxylsäurephenylmethylester freigesetzt. Dibutylphthalat und 2-Biphenylcarbonsäure treten nicht mehr auf. Damit katalysiert der Oxyimidester die Umesterung, was in Korrelation mit den Brandergebnissen und MVR-Werten steht. Ethylendiamin kann im Compound nur in geringen Mengen detektiert werden und ist aller Wahrscheinlichkeit nach auch in reinem Trimesinap entstanden, dort jedoch desorbiert. Ethylendiamin entsteht bei der Umlagerung zu 2-Biphenylcarbonsäure und Kombination mit einem weiteren Stickstoffatom. Die 2-Biphenylcarbonsäure ist jedoch bei der Pyrolyse des Compounds nicht mehr enthalten. Sie lagert sich mit Abbauprodukten des PBTs sowie Stickstoff zu Hydrazincarboxylsäurephenylmethylester um. Eine Wechselwirkung zwischen Oxyimid und PBT ist daher deutlich. Da der Anteil an Phthalsäuremonoethylester gegenüber der Terephthalsäure deutlich erhöht ist, wirken Oxyimidester vor allem durch die Unterbrechung der thermischen Degradation des PBTs. Die Pyrolyseprodukte sind damit größer und aufgrund der Sterik weniger volatil, sodass die Flammenernährung vermindert wird. Die Entstehung der säurekatalysierten Abbaustufen wird durch das entstehende Ethylendiamin verhindert, da dieses als basischer Säurefänger agiert. Ein Vorteil ist außerdem, dass Ethylendiamin als Stabilisator wirkt und so die Polymermatrix zusätzlich stabilisiert werden kann. Aus Benzylcarbazat kann außerdem Stickstoff freigesetzt werden. Stickstoff als inertes Gas bildet daher eine Schutzschicht in der Gasphase und verhindert so die Flammenentstehung.

4.4.2 Flammenschutzmittelwirkung von Oxyimiden in PBT

Oxyimide eignen sich zusammenfassend eher nicht als Synergisten. Auch wenn sie Radikalgeneratoreigenschaften besitzen und dadurch auch in der Gasphase wirken, sind die entstehenden Radikale stabiler als beispielsweise Bromradikale, welche vor allem phosphorhaltige Flammenschutzmittel synergistisch positiv beeinflussen. Aufgrund des Verhaltens als Tropfmittel werden Standardflammenschutzmittel oftmals antagonistisch beeinflusst. Außerdem besitzen Oxyimide in PBT eine optimale Konzentration. Bei Einsatz höherer Konzentrationen verschlechtern sich die Brandergebnisse wieder. Generell folgt die Effektivität der Flammenschutzmittel der Stärke der 1,4-van-der-Waals-Wechselwirkungen wie folgt:

meta-Konfiguration < *ortho*-Konfiguration < *para*-Konfiguration < drei reaktive Gruppen

Außerdem führen Oxyimidester zu einer besseren Flammenschutzwirkung im Vergleich zu Oxyimidethern, da die Ester eine höhere Temperaturstabilität besitzen. Oxyimide verringern die Brandlast von PBT, allerdings wird die Wärmefreisetzung von Oxyimidethern und naphthalischen Oxyimiden nicht vermindert. Dafür setzen naphthalische Oxyimide durch die unterschiedlichen Radikalstabilitäten weniger Sauerstoff frei, sodass der LOI vermindert ist. Mechanistisch zeigen die Oxyimide in PBT Verdünnung, Radikalgeneration und die Ausbildung einer Schutzschicht. Sie wirken sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase. In der Letzteren kommt dabei besonders die Radikalgeneration zum Tragen. In der kondensierten Phase wird der thermische Abbau von PBT vermindert und gleichzeitig zusätzlich inertes Gas freigesetzt, welches wiederum zu Verdünnung und Energieabschirmung führt. Oxyimidester verringern den thermischen Abbau des PBTs und verhindern den säurekatalysierten Abbau durch Freisetzung von Ethylendiamin. Außerdem entstehen hauptsächlich größere und sterisch anspruchsvollere Pyrolyseprodukte, die aufgrund ihrer geringeren Volatilität die brennende Flamme weniger nähren.

Auch wenn die Oxyimide wirtschaftlich gesehen aufgrund des induzierten partiellen Polymerabbaus nicht als Flammenschutzmittel für PBT genutzt werden können, weisen sie dennoch bereits in sehr geringen Konzentrationen einen positiven Einfluss auf die Brandeigenschaften auf.

4.5 Das Potenzial der Oxyimide als alleiniges Flammschutzmittel in PA6

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse von Oxyimiden als alleinige Flammschutzmittel in PBT werden diese auch als additive FSM in PA6 untersucht und die Wirkweise als Flammschutzmittel geklärt.

Die Compoundierung von PA6 findet auf einem Labor-Doppelschnecken-Extruder mit einer Austragsgeschwindigkeit von 150 rpm und einer Aufschmelztemperatur von 230 °C mit einem Temperaturgradienten von 15 °C statt, sodass alle beschriebenen Oxyimide mit Ausnahme von P2OID und P3OID eingearbeitet werden können. Bei der Einarbeitung in PA6 fällt besonders bei der Zugabe von Oxyimidestern eine stark abnehmende Viskosität der Polymerschmelze auf. MVR-Messungen ergeben bei Betrachtung ausgewählter Proben folgende Werte (Tabelle 18):

Tabelle 18: MVR-Daten ausgewählter Oxyimidester extrudiert in PA6.

Prozent eingearbeitet	0 %	1 %	2 %	4 %
MVR (Phthanap) in cm ³ /10 min	33 ± 1	71 ± 2	---	---
MVR (Isonap) in cm ³ /10 min	33 ± 1	61 ± 2	---	---
MVR (Terenap) in cm ³ /10 min	33 ± 1	57 ± 1	---	---
MVR (Trimesinap) in cm ³ /10 min	33 ± 1	44 ± 1	---	---
MVR (Isophthal) in cm ³ /10 min	33 ± 1	86 ± 5	590 ± 220	1300 ± 200
MVR (Trimesiphtal) in cm ³ /10 min	33 ± 1	90 ± 7	980 ± 210	1800 ± 100
MVR (Poly-Isophthal-BCDI) in cm ³ /10 min	33 ± 1	50 ± 2	---	---

Die stark erhöhten Werte oberhalb 150 cm³/10 min können im Rahmen der Messungenauigkeit bei dieser Größenordnung nicht mehr so genau angegeben werden. Eine standardisierte Messung ist aufgrund der hohen Verflüssigung und des schnellen Durchtritts durch den Prüfbereich nicht möglich. Die Erhöhung um 5000 % lässt auf einen Abbau der Polymerketten schließen; eine weitere Spritzgussverarbeitung ist ausgeschlossen. Im Allgemeinen ist das Phänomen der Umesterung bei einfachen Estern bereits vielfältig bekannt. Es findet daher bei Einarbeitung von Oxyimidestern in PA6 eine Umesterung statt. Diese Art von Oxyimiden ist deshalb nicht für die Verwendung in Polyamiden geeignet.

Interessanterweise hat ein Compound von PA6 mit 1 % des Polyesters nur einen MVR von 50 ± 2 cm³/10 min. Durch die Polymerisierung der Oxyimidgruppe ist die Wahrscheinlichkeit der Bindungsspaltung an dieser Gruppe herabgesetzt. Folglich tritt auch die Umesterung vermindert auf.

Um einer Umesterung vorzubeugen, werden Compounds mit Trimesiphtal bzw. Isophthal und einem Stabilisator extrudiert. Es werden jeweils 5 % einer 1:1 Mischung von Mono- und Distearylsäurephosphat zu 1 % Oxyimidester hinzugegeben. Während der Extrusion tritt starke Gasbildung auf, sodass die Polymerschmelze geschäumt wird. Die MVR-Werte sind im Vergleich mit den Compounds ohne Stabilisator sogar wesentlich höher (300 % - 600 %), sodass von einer weiteren Einarbeitung der Oxyimidester in PA6 abgesehen wird.

In der Regel entwickeln Ether keine solche Umesterung, weshalb nachfolgend nur Oxyimide in PA6 verarbeitet werden. Bei Extrusionen mit diesen fällt oftmals ein verstärkter blumiger Geruch auf, der auf einen Abbau hinweisen kann. Die MVR-Daten (Tabelle 19) schließen jedoch keine so drastische Erhöhung wie diejenigen der Oxyimide ein.

Tabelle 19: MVR-Daten von ausgewählten Oxyimidethern in PA6.

Prozent eingearbeitet	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
MVR (PA6) in cm ³ /10min	33 ± 1	33 ± 1	33 ± 1	33 ± 1	33 ± 1
MVR (oPIBE) in cm ³ /10min	61 ± 2	109 ± 30	136 ± 25	290 ± 86	282 ± 136
MVR (mPIBE) in cm ³ /10min	46 ± 1	83 ± 2	100 ± 15	---	112 ± 10
MVR (pPIBE) in cm ³ /10min	47 ± 1	75 ± 8	110 ± 9	---	104 ± 8
MVR (oNIBE) in cm ³ /10min	48 ± 2	109 ± 16	167 ± 25	---	---
MVR (mNIBE) in cm ³ /10min	43 ± 1	63 ± 2	106 ± 22	---	---
MVR (pNIBE) in cm ³ /10min	38 ± 3	51 ± 1	52 ± 1	---	---
MVR (TBCU) in cm ³ /10min	34 ± 1	41 ± 1	54 ± 4	74 ± 5	93 ± 9
MVR (Poly-mBE-BCDI) in cm ³ /10min	63 ± 2	---	---	---	---

Allerdings beinhalten diese MVR-Daten eine Erhöhung um bis zu 400 %, obwohl visuell keine Viskositätserniedrigung offensichtlich ist. Diese Abweichung kann entweder durch den Abbau des Polymers oder durch sogenannte Gleitmitteleffekte zustande kommen.⁹⁹ Eine größere Menge an Fremdpartikeln führt zu einem höheren freien Volumen zwischen den Polymerketten, welches das Abgleiten dieser Ketten aneinander vereinfacht und erhöhte MVR-Werte bedingt. Um eine der beiden Möglichkeiten auszuschließen, werden Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)-Messungen (Abbildung 56) durchgeführt.

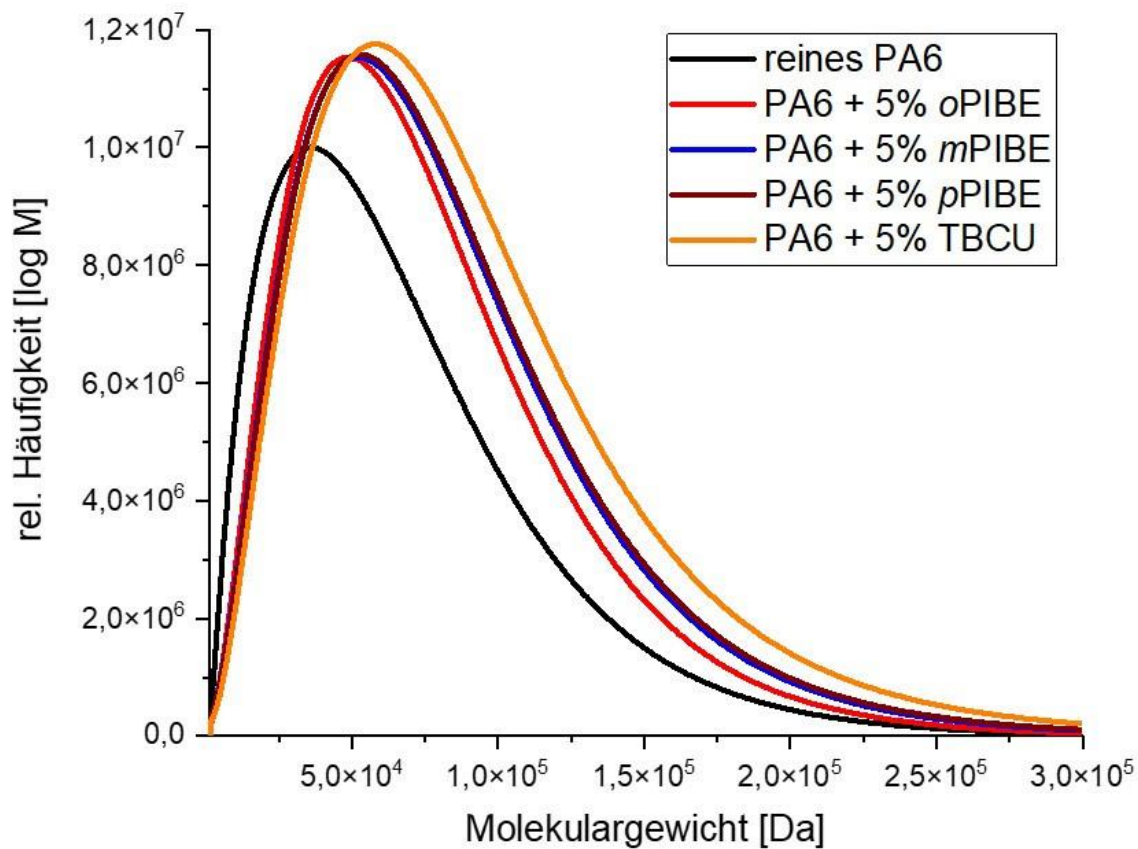


Abbildung 56: GPC-Messung von ausgewählten Oxyimiden in PA6.

In den GPC-Messungen wird deutlich, dass bei der Einarbeitung von Oxyimiden kein Abbau von PA6 stattfindet. Selbst bei den in dieser Arbeit höchstgewählten Konzentrationen von 5 % ist die Molmassenverteilung bei den Compounds zwar etwas breiter als in reinem PA6, eine Verschiebung hin zu kleineren Molmassen findet jedoch nicht statt.

Die Erhöhung der MVR-Werte scheint daher an Gleitmitteleffekten zu liegen. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel bei PBT beschrieben, dürften sich die Schmelztemperaturen bei Gleitmitteleffekten nicht ändern (Abbildung 57).

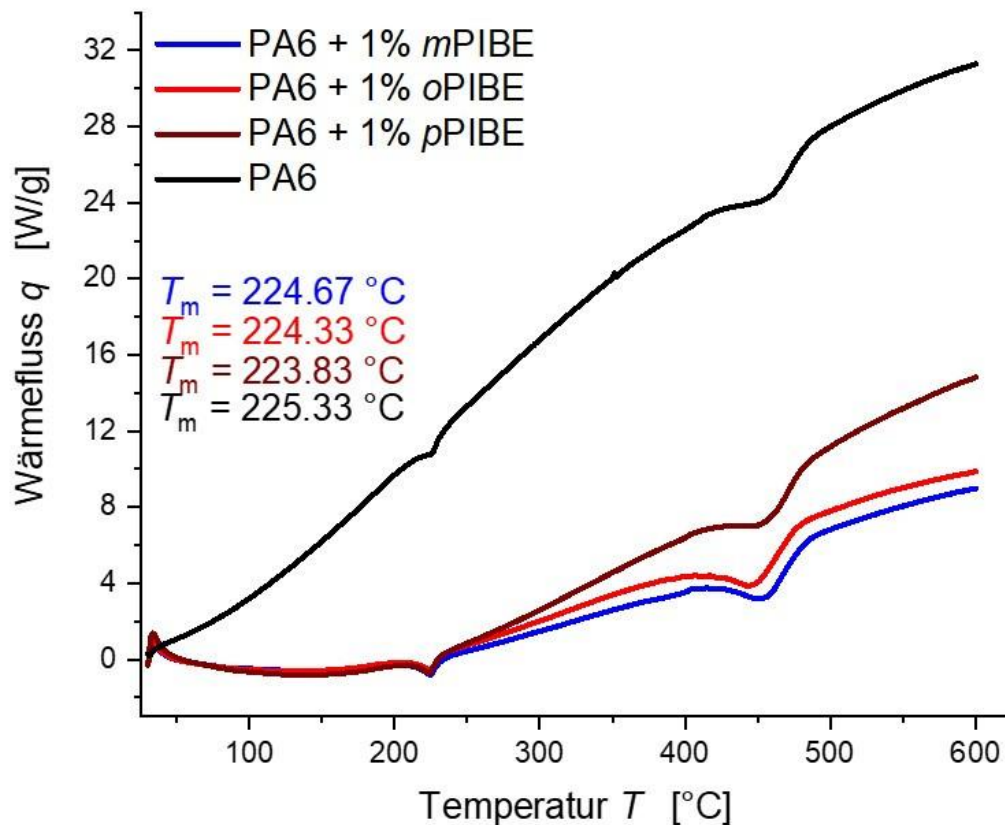


Abbildung 57: Schmelztemperaturuntersuchung mittels TGA von PA6 extrudiert mit verschiedenen Oxyimidethern.











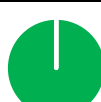

Wie erwartet ändern sich die Schmelztemperaturen im Rahmen der Messungenauigkeit nicht. Würden Abbauprozesse stattfinden, würde sich die Kristallgröße in der amorphen Polymerregion ändern, was zu einer Änderung der Schmelztemperatur führen würde. Auch bei höheren eingearbeiteten Mengen ändert sich die Schmelztemperatur um max. 0,7 °C bei 3 % statt 1 %. Der Anstieg in den MVR-Werten kommt daher durch eine Größenänderung der gesamten amorphen Polymerregion zustande – dem sogenannten Gleitmitteleffekt.⁹⁹

Die weitere Verarbeitung des Granulats findet hauptsächlich mittels Spritzgussverfahren auf einer Minispritzgussmaschine Babyplast bei einer Werkzeugtemperatur von 240 °C statt. Besonders die Granulate von PA6 extrudiert mit Oxyimidethern nehmen während des Verfahrens deutlich an süßlich-blumigem Geruch zu. GPC- und MVR-Analysen der spritzgegossenen Stäbe weisen jedoch keine signifikante Abweichung der Werte im Vergleich zum Granulat oder reinem PA6 auf.⁹⁵ Der Geruch kommt daher hauptsächlich durch an der Oberfläche sitzende Moleküle des Flammschutzmittels zustande, welches durch Temperatureinwirkung bei gleichzeitiger Druckeinwirkung in die Gasphase übergeht. Farbveränderungen treten aufgrund des Spritzgusses nicht auf.

Wie bereits bei PBT offenbaren Oxyimide bereits bei alleiniger Einarbeitung einen positiven Effekt auf den Flammschutz von PA6, weshalb auch sie in PA6 als alleinige Flammschutzmittel analysiert und ihr Wirkmechanismus geklärt werden.

Zunächst werden die Compounds mit den Oxyimidestern in der UL94-Brandkammer analysiert (Tabelle 20). Aufgrund des bereits beschriebenen Umesterungsvorgangs ist ein Abbau des Polyamids bekannt. Ein verbessertes Brandergebnis ist daher allein durch den schnellen Entzug des Brandmaterials aufgrund des Polymerabbaus zu erwarten.

Tabelle 20: UL94-Brandergebnisse der PA6 Compounds mit Oxyimidestern.

Prozent eingearbeitet	1 %	2 %	4 %
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (PA6)	38,2		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (Phthanap)	2,6		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (Isonap)	0,2		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (Terenap)	11,0		
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (Trimesinap)	3,6		
UL94-Brandergebnis			
Brandzeit [s] (Isophthal)	4,5	0,6	0,0
UL94-Brandergebnis			
Brandzeit [s] (Trimesiphthal)	2,7	5,7	0,0
UL94-Brandergebnis		---	---
Brandzeit [s] (Poly-Isophthal-BCDI)	8,5		

■ V-0 ■ V-1 ■ V-2 ■ n.b.

Die meisten Oxyimidester zeigen nur einen geringen Effekt; lediglich die Brandzeit wird verringert. Isophthal und Trimesiphtal verbessern jedoch deutlich das Brandergebnis bis hin zu fünfmal V-0 bei 4 % Inkorporation, was durch den Polymerabbau zustande kommt. Das PA6 tropft in großen Stücken ab, die während des Fallens erlöschen. Dadurch wird das „Problem“ des brennenden Abtropfens von PA6 gelöst und somit eine Brandausbreitung verhindert. Allerdings wird die Viskosität dieser Compounds durch die Umesterung so stark herabgesetzt, dass eine Verarbeitung kaum noch möglich ist. Wirtschaftlich gesehen können diese Kombinationen nicht eingesetzt werden. Dies entspricht also den Erwartungen einer Umesterung. Außer Trimesiphtal und Isophthal führen auch Trimesinap und der Polyester zu einem verbesserten UL94-Brandergebnis mit anteilig V-0. Bei diesen Mischungen wird die Viskosität der Polymerschmelze durch Zugabe des Additivs jedoch nicht signifikant vermindert. Pol-Isophthal-BCDI besitzt genauso wie Trimesinap eine größere Anzahl reaktiver Gruppen und kann daher eine größere Effektivität entwickeln. Da bei den Oxyimidestern die Gefahr der Umesterung dennoch vorliegt, wird das Augenmerk der Branduntersuchungen in PA6 auf Oxyimidether als Flammschutzmittel gelegt. Hier stellt sich vor allem die Frage, ob in PA6 dieselben Trends wie in PBT vorliegen. Dazu werden entsprechende Branduntersuchungen durchgeführt (Tabelle 21).

Tabelle 21: UL94-Brandergebnisse der PA6-Compounds mit Oxyimidethern.

Prozent eingearbeitet	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
UL94-Brandergebnis		---	---	---	---
Brandzeit [s] (PA6)	38,2				
UL94-Brandergebnis					
Brandzeit [s] (oPIBE)	12,4	7,2	1,3	4,3	1,2
UL94-Brandergebnis				---	
Brandzeit [s] (mPIBE)	15,0	14,3	23,6		5,2
UL94-Brandergebnis				---	
Brandzeit [s] (pPIBE)	6,1	0,0	3,5		6,5
UL94-Brandergebnis				---	---
Brandzeit [s] (oNIBE)	19,0	3,0	2,0		
UL94-Brandergebnis				---	---
Brandzeit [s] (mNIBE)	19,0	9,3	7,9		
UL94-Brandergebnis				---	---
Brandzeit [s] (pNIBE)	12,7	4,5	13,9		
UL94-Brandergebnis					
Brandzeit [s] (TBCU)	27,7	8,9	12,6	6,8	1,2
UL94-Brandergebnis		---	---	---	---
Brandzeit [s] (Poly-mBE-BCDI)	3,2				

■ V-0 ■ V-1 ■ V-2 ■ n.b.

Betrachtet man alle Ergebnisse, lässt sich eine ähnliche Effektivitätsreihe wie in PBT erkennen. Die *meta*-Konfiguration besitzt die schlechtesten Brandergebnisse. Bei 1 % Inkorporation folgt die *ortho*-Konfiguration, dann die *para*-Konfiguration – wie in PBT. Trotzdem ergibt sich bei höheren Konzentrationen eine Vertauschung der *ortho*- und *para*-Konfiguration. So zeigen sowohl 5 % *o*PIBE als auch 5 % *p*PIBE fünfmal V-0 und damit das bestmögliche Ergebnis. Die naphthalischen Oxyimide offenbaren durchweg schlechtere Ergebnisse. Hier ist die Tendenz also identisch zu der in PBT: Ein höherer Kohlenstoffballast verringert die Effektivität des Flammschutzmittels. Eine optimale Konzentration aufgrund des verstärkten Abtropfens scheint in PA6 nicht aufzutreten oder ist bei 5 % Einarbeitungskonzentration noch nicht erreicht. Nur TBCU folgt diesem allgemeinen Trend nicht. Der einzige synthetisierte Oxyimidether mit drei reaktiven Gruppen basiert auf einer anderen Grundstruktur als die restlichen Oxyimidether und lässt ein unregelmäßiges Brandschutzverhalten beobachten. Dennoch ist in allen Compounds die Brandzeit verringert und in etwa zwei Dritteln der untersuchten Compounds sogar mindestens einer der fünf UL94-Brandversuche auf V-0 verbessert. Der Einfluss der Sterik der Oxyimidether auf das Brandergebnis kann auch hier mittels MM2 untersucht werden (Tabelle 22). Insbesondere der Vergleich zwischen TBCU und den anderen Oxyimidethern ist von Interesse, da TBCU eine gänzlich andere Grundstruktur besitzt.

Tabelle 22: Energiebeiträge von phthalischen Oxyimidethern in PA6 berechnet aus Molecular Modelling 2.

Energiebeitrag	PA6 + <i>o</i> PIBE	PA6 + <i>m</i> PIBE	PA6 + <i>p</i> PIBE	PA6 + TBCU
Streck-schwingung	2,7854	2,4324	2,4046	8,7426
Biege-schwingung	26,9729	25,8181	25,3917	101,8483
gekoppelte Schwingung	-0,1062	-0,0938	-0,1287	-0,9683
Torsion	-10,0424	-10,3212	-9,3285	-7,8788
Nicht-1,4-Van-der-Waals-Kräfte	-24,9329	-26,4688	-23,7570	-35,7593
1,4-Van-der-Waals-Kräfte	32,5071	32,2889	32,6664	54,9082
Dipol-Dipol-Wechsel-wirkung	-4,8077	9,8129	8,3216	11,9384
Totalenergie	22,3762	33,4694	35,5702	132,8310

Auch hier gilt wieder: Je niedriger die Totalenergie liegt, desto stabiler ist das System (Tabelle 22). Grafisch lässt sich dies in Abbildung 58 - 61 visualisieren, wobei PA6 gelb dargestellt ist.

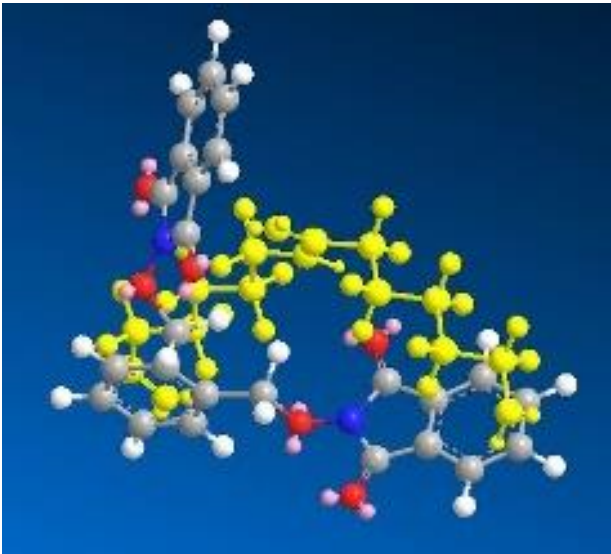


Abbildung 58: 3D-Modell von PA6 + oPIBE.

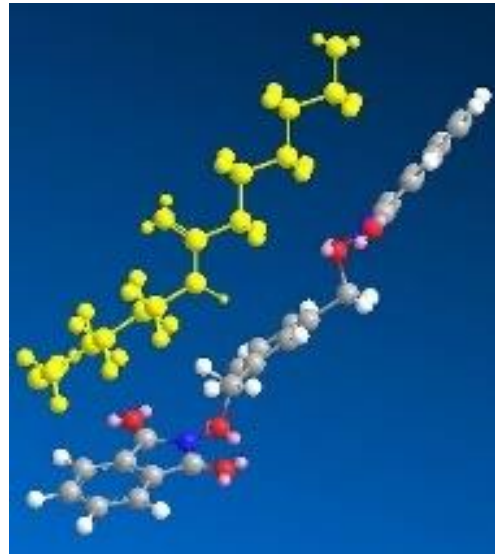


Abbildung 59: 3D-Modell von PA6 + mPIBE.

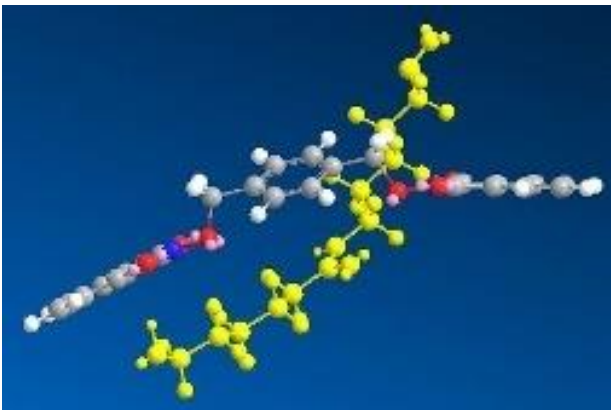


Abbildung 60: 3D-Modell von PA6 + pPIBE.

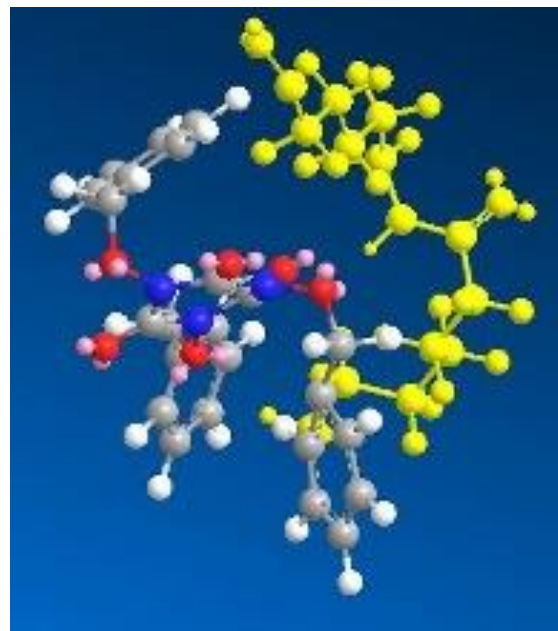


Abbildung 61: PA6 + TBCU.

Wie die Oxyimidester in PBT präsentiert der Oxyimidether mit dem niedrigsten Beitrag an 1,4-Van-der-Waals-Wechselwirkungen den geringsten Flammenschutz. Damit spielen diese Wechselwirkungen auch in diesem System eine große Rolle. Das bedeutet, dass hier die Van-der-Waals-Wechselwirkungen dazu führen, dass die Radikale besser stabilisiert werden. Wenn das System insgesamt stabiler ist, bilden sich die Radikale jedoch weniger gut, sodass ein geringerer

Flammschutz entsteht. Wie auch in PBT kann man hier nachweisen, dass die Anordnung im Raum eine wesentliche Rolle spielt. Diese wird auch durch die entsprechenden 1,4 -Van -der -Waals- und Nicht-1,4-Van-der-Waals-kräfte bekräftigt. In der *meta*-Konfiguration liegt der Oxyimidether parallel zum PA6 (hier gelb dargestellt). Damit bilden sich weniger Wechselwirkungen zwischen den Komponenten aus - die Radikale werden gering stabilisiert. Auch π -Stacking-Wechselwirkungen stellen sich nicht dar. Im Gegensatz dazu sind in der *ortho*- und *para*-Konfiguration die Oxyimidether und das PA6 gegeneinander verdreht, sodass mehr 1,4-Wechselwirkungen auftreten und auch π -Stacking-Bindungen entstehen können. Damit lässt sich qualitativ erklären, warum bei welcher Konfiguration mehr oder weniger Radikale entstehen und damit eine geringere oder bessere Flammschutzwirkung erzielt werden kann.

TBCU fällt hierbei aus der Betrachtung heraus, da sein Flammschutz nach einem anderen Mechanismus abläuft. Dies wird bereits deutlich, wenn man die berechneten Energien analysiert. Diese liegen für TBCU wesentlich höher; insbesondere der Beitrag der Biegeschwingung ist um ein Vielfaches erhöht. Diese Verdrehung in sich führt dazu, dass es hier nicht zu den üblichen Wechselwirkungen zwischen Oxyimidether und PA6 kommt. Stattdessen liegt das TBCU in seinem eigenen, sterisch sehr gehinderten Bereich vor. Aufgrund des sehr hohen Anteils an Biegeschwingungen kommt es bei Erwärmung und damit Erhöhung der Brown'schen Molekularbewegung dazu, dass die Schwingungsfrequenz signifikant zunimmt. Damit wird beim Molekül statistisch gesehen häufiger eine Bindung gespalten, wodurch TBCU eher dazu neigt, Radikale zu bilden. Dennoch zeigt es nicht die beste Flammschutzwirkung unter den Compounds mit einem Prozent Flammschutzmittel. Dadurch, dass die Bindungsbrüche eher im Inneren des sterisch gehinderten Bereichs vorliegen, müssen sich die Radikale erst nach außen wenden, um das PA6 anzugreifen. Bei höheren Konzentrationen wird dieser Bewegungseffekt überbrückt. Bereits in den UL94-Tests lässt sich feststellen, dass bei TBCU eine komplett andere Wirkweise als bei den übrigen verarbeiteten Oxyimiden vorliegt.

Deshalb wird TBCU separat betrachtet. Um den Einfluss der Sterik weiter zu untersuchen, wird auch bei den Oxyimidethern auf Naphthalimidbasis MM2 Modellierung durchgeführt (Tabelle 23 und Abbildungen 62 - 64).

Tabelle 23: Energiebeiträge von naphthalischen Oxyimidethern in PA6 berechnet aus Molecular Modelling 2.

Energiebeitrag	PA6 + oNIBE	PA6 + mNIBE	PA6 + pNIBE
Streckschwingung	4,5778	4,0728	3,9007
Biegeschwingung	11,6329	10,2058	10,5286
gekoppelte Schwingung	0,5232	0,4665	0,4245
Torsion	-23,3818	-24,4538	-23,3760
Nicht-1,4-Van-der-Waals-Kräfte	-27,6051	-26,7356	-27,1526
1,4-Van-der-Waals-Kräfte	56,0694	56,2658	56,2378
Dipol-Dipol-Wechselwirkung	-4,6642	4,8377	6,2909
Totalenergie	17,1522	24,6631	26,8539

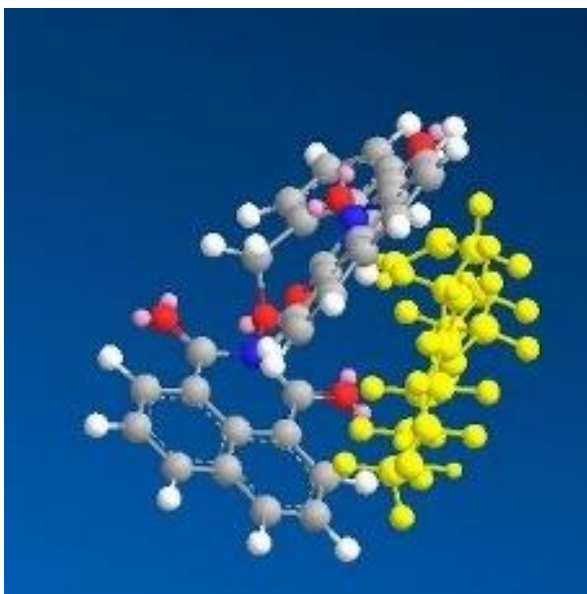


Abbildung 62: 3D-Modell von PA6 + oNIBE.

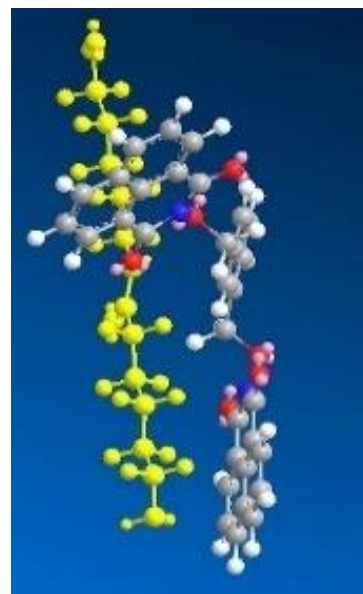


Abbildung 63: 3D-Modell von PA6 + mNIBE.

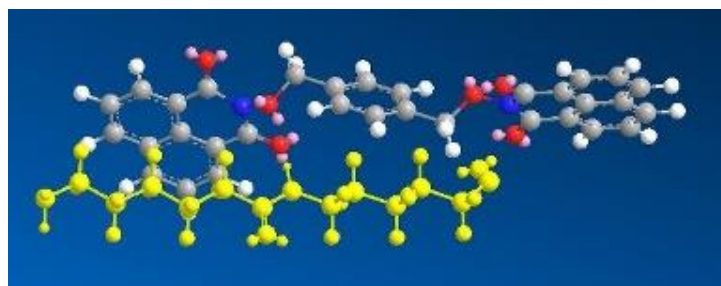


Abbildung 64: 3D-Modell von PA6 + pNIBE.

Auch bei den naphthalischen Oxyimiden manifestiert sich der Einfluss der 1,4-Wechselwirkung. Diejenigen mit den energetisch niedrigsten Wechselwirkungen, also die stabilsten Verbindungen - hier die *meta*-Konfiguration - weisen das schlechteste Flammresultat auf. Auch hier wird deutlich, dass die Zusammenlagerung beziehungsweise die Wechselwirkung zwischen Polymer und FSM bei der Radikalgeneration eine entscheidende Rolle spielt. Dies ist auch in den Bildern der Modellierung (Abbildung 62-64) zu sehen. Die *meta*-Konfiguration lagert sich um den PA6-Strang an und hat so im Vergleich mehr Wechselwirkungspunkte. Die *para*-Konfiguration lagert sich parallel an. Aufgrund der großen Naphthalimidreste herrscht so ein größerer sterischer Abstand und die Wechselwirkungen verringern sich. In der *ortho*-Position findet eine Verdrehung statt, sodass die energetisch höchsten Wechselwirkungen vorliegen und damit der am wenigsten stabile Zustand. Daher erscheinen insbesondere die Wechselwirkungen untereinander einen Hinweis auf die spätere Flammresultatwirkung zu geben. Vergleiche zwischen PA6- und PBT-Compounds unterscheiden, dass die Oxyimidester wesentlich höhere Totalenergien besitzen und daher generell instabiler sind. Dieses Phänomen wurde mit MVR- und GPC-Messungen bestätigt. Die Oxyimidester führen besonders in PA6 zur Depolymerisation. Auch in PBT ist ein Abbau durch die Oxyimidester möglich, kommt jedoch seltener vor. Außerdem berechnet die Modellierung für die Torsion bei den Oxyimidethern einen negativen energetischen Beitrag, während sie bei den Oxyimidestern einen positiven energetischen Beitrag liefert. Das bedeutet, dass die Oxyimidether durch die Verdrehung ineinander stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu erfahren die Ester durch die Torsion eher eine Destabilisierung. Dies liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass TBCU als das am stärksten ineinander verdrehte Oxyimid einen anderen Flammresultatmechanismus wie die restlichen Oxyimidether zeigt. Um dies zu überprüfen, wurden auch bei den Oxyimidethern Analysen per IR-Kamera während der UL94-Brandprüfung durchgeführt (Abbildung 65).

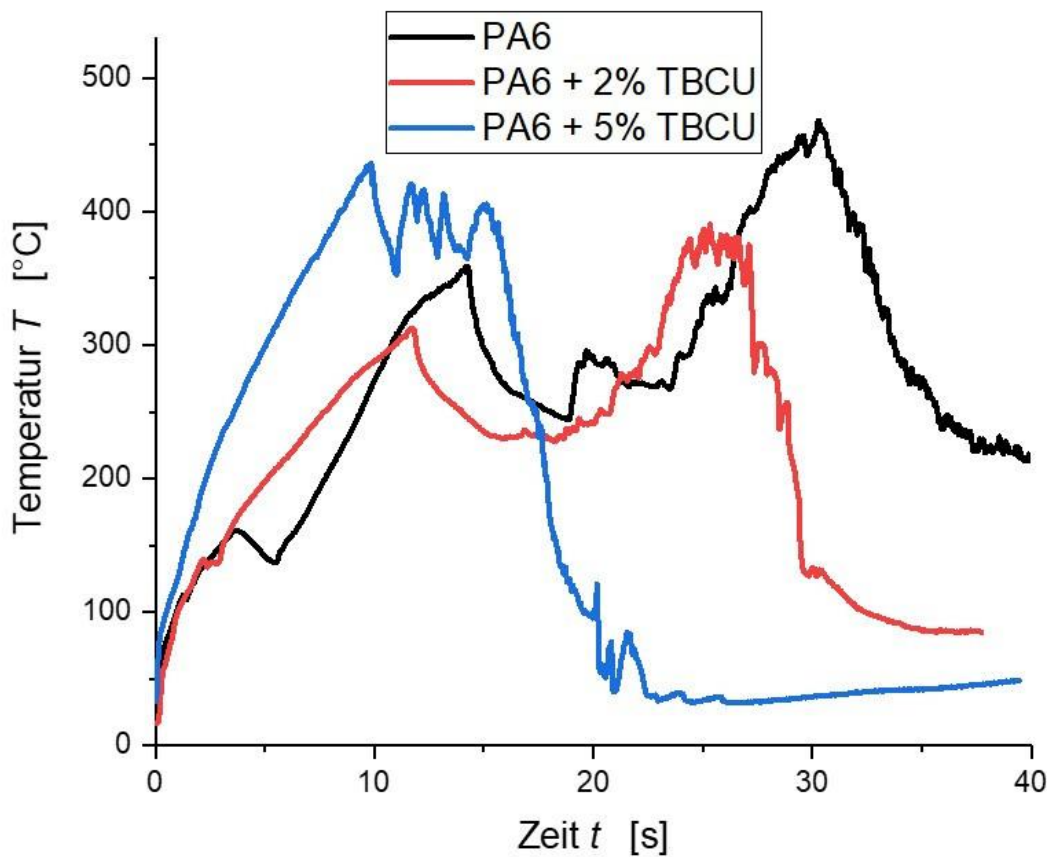


Abbildung 65: Wärmeprofile der UL94-Messungen von TBCU in PA6.

Deutlich ersichtlich ist die wesentliche Verkürzung der Brandzeit von PA6 bei Zugabe von TBCU. Auch die Peaktemperaturen werden deutlich schneller erreicht. Dies spricht für eine Verdünnung. Der Compound mit 2 % TBCU (rot dargestellt) liefert außerdem niedrigere Peaktemperaturen. Werden 5 % TBCU eingearbeitet, ergibt sich eine zusammenhängende doppelte Beflammung, sodass nur ein Peak ersichtlich ist. Die Höhe dieser Peaktemperatur befindet sich zwischen den beiden Peaktemperaturen von PA6. Da eine verlangsamte Abkühlung nicht festzustellen ist und eine äußerliche Veränderung der Oberfläche des Prüfstabes nach der Brandprüfung nicht auftritt, ist nicht von der Bildung einer intumeszenten oder sonstigen Schutzschicht auszugehen. Damit weist TBCU die Wirkweise von Kühlung auf. Qualitativ ist in der UL94-Prüfung eine Veränderung der Tropfenform hin zu kleinen Tropfen ersichtlich. Dies spricht für eine Radikalgeneration und die Wirkweise als Tropfmittel, sodass der Flamme brennbares Material entzogen wird. Durch die auftretenden Kühlungseffekte sind die abfallenden Tropfen den nicht-brennbaren zuzuordnen und ein V-0-Ergebnis ist möglich. Die Radikalgeneration kann durch NMR-Messungen mit einem Temperaturgradienten nachgewiesen werden. Radikale führen im Vergleich mit ihren Molekülanaloga zu einer Hochfeldverschiebung wie in Abbildung 66.

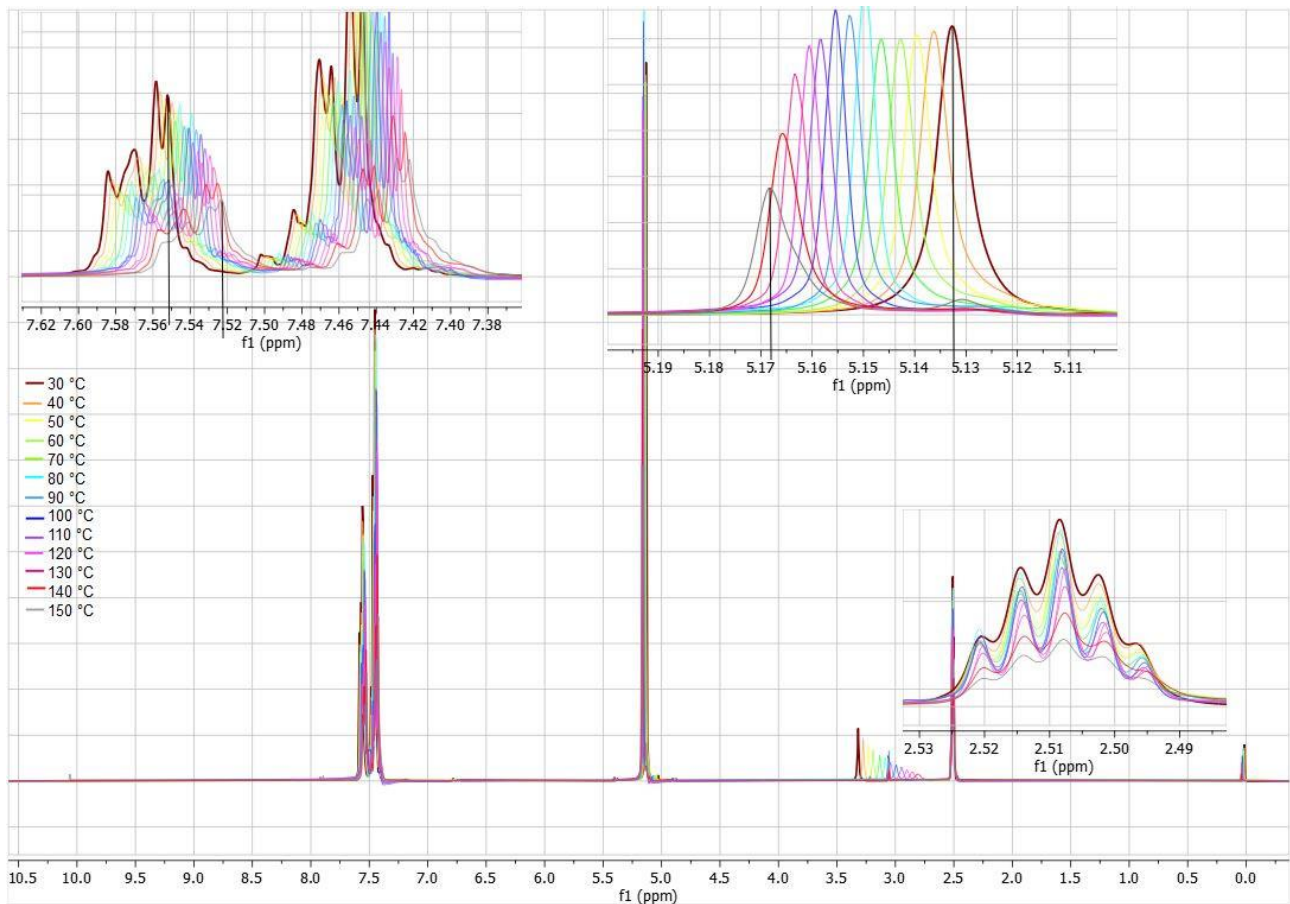


Abbildung 66: $^1\text{H-NMR}$ von TBCU mit einem Temperaturgradienten von 120 °C in 10 °C-Schritten.

Das zugesetzte DMSO weist weder eine Hochfeld- noch eine Tieffeldverschiebung auf. Dies ist auch nicht zu erwarten, da keine Reaktion oder Radikalbildung vorliegt. Bei TBCU hingegen präsentiert sich die Hochfeldverschiebung mit zunehmender Temperatur sehr deutlich. Zusätzlich tritt bei 150 °C ein zweites Signal auf. Hier liegen also zwei verschiedene Molekülarten, bzw. einmal ein Radikal und einmal das Molekül selbst, vor. Damit ist die Messung ein Indiz für die Radikalgeneratoreigenschaften des TBCU. Auch durch diese Eigenschaften wirkt das TBCU als Flammschutzmittel und senkt die Peaktemperaturen während der UL94-Brandprüfung.

Im Gegensatz dazu erscheinen in den mit der IR-Kamera aufgenommenen Wärmeprofilen der anderen Ether erhöhte Peaktemperaturen (Abbildung 67).

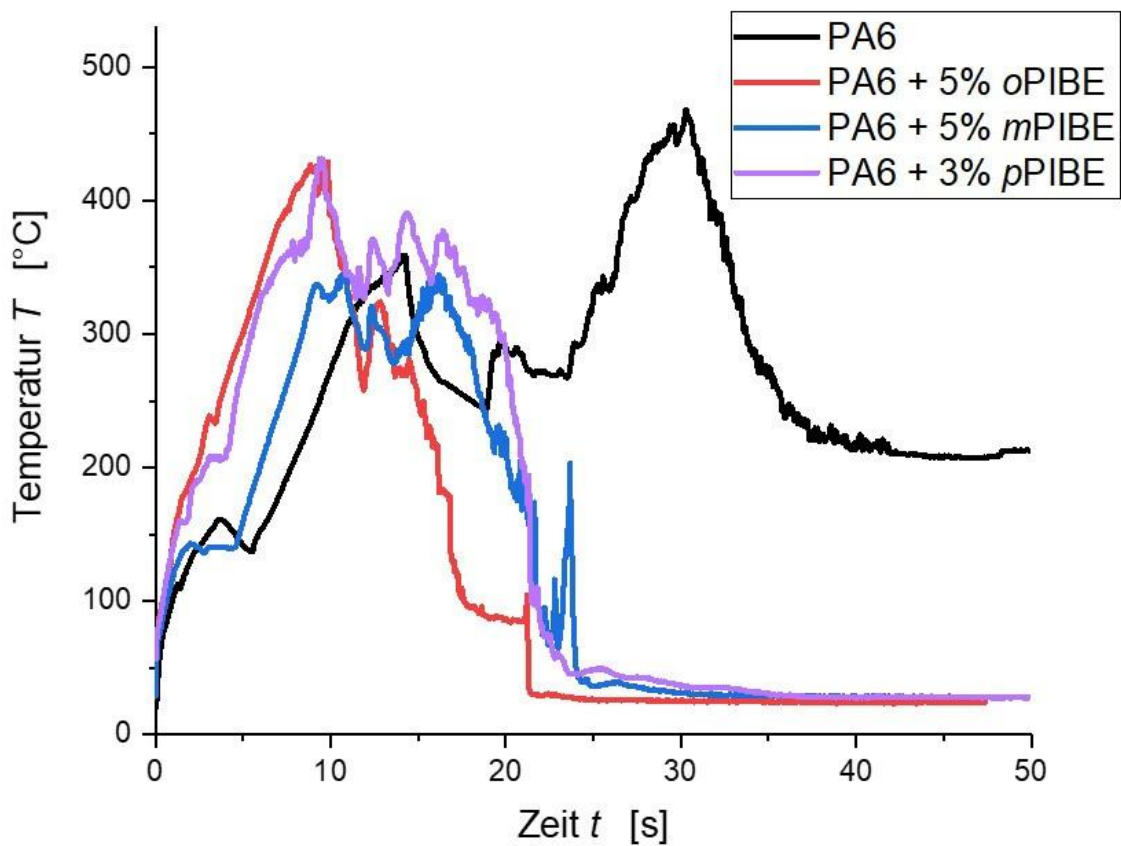


Abbildung 67: Wärmeprofile der UL94-Messungen der phthalischen Oxyimidether in PA6.

Außerdem ist auch hier die Abkühlzeit verkürzt. In den Wärmeprofilen der Oxyimidether finden sich damit alle charakteristischen Anzeichen der Ausbildung einer Schutzschicht. Diese ist dabei nicht einem intumeszenten System zuzuordnen. Im Gegensatz zu den PBT-Compounds ist diese Schutzschicht nach den Brandprüfungen auf den Prüfstäben sichtbar. Sie lässt sich vom Aussehen als glasartige, glänzende, glatte Oberfläche beschreiben und tritt bei allen Oxyimiden in PA6 – ausgenommen TBCU – auf. Eine Charakterisierung dieser Schutzschicht wird in einem separaten Unterkapitel durchgeführt.

In den Wärmeprofilen ist ferner ersichtlich, dass die Peaktemperaturen in einer kürzeren Zeitspanne erreicht werden. Oxyimidether wirken daher, wie die Oxyimidester, verdünnend. Qualitativ zeigt sich in den UL94-Untersuchungen außerdem eine größere Wärmeausbreitung. Die Fläche, über die sich die Brandwärme ausbreitet, ist bei den flammgeschützten Compounds etwa doppelt so groß wie bei reinem PA6. Zusätzlich tritt konstantes Abtropfen auf, sodass die phthalischen Oxyimidether alle Kriterien von Radikalgeneratoren und eines Tropfmittels erfüllen. Um den Einfluss der Reste zu untersuchen, werden auch Compounds mit naphthalischen Oxyimiden mittels Wärmebildkamera analysiert (Abbildung 68).

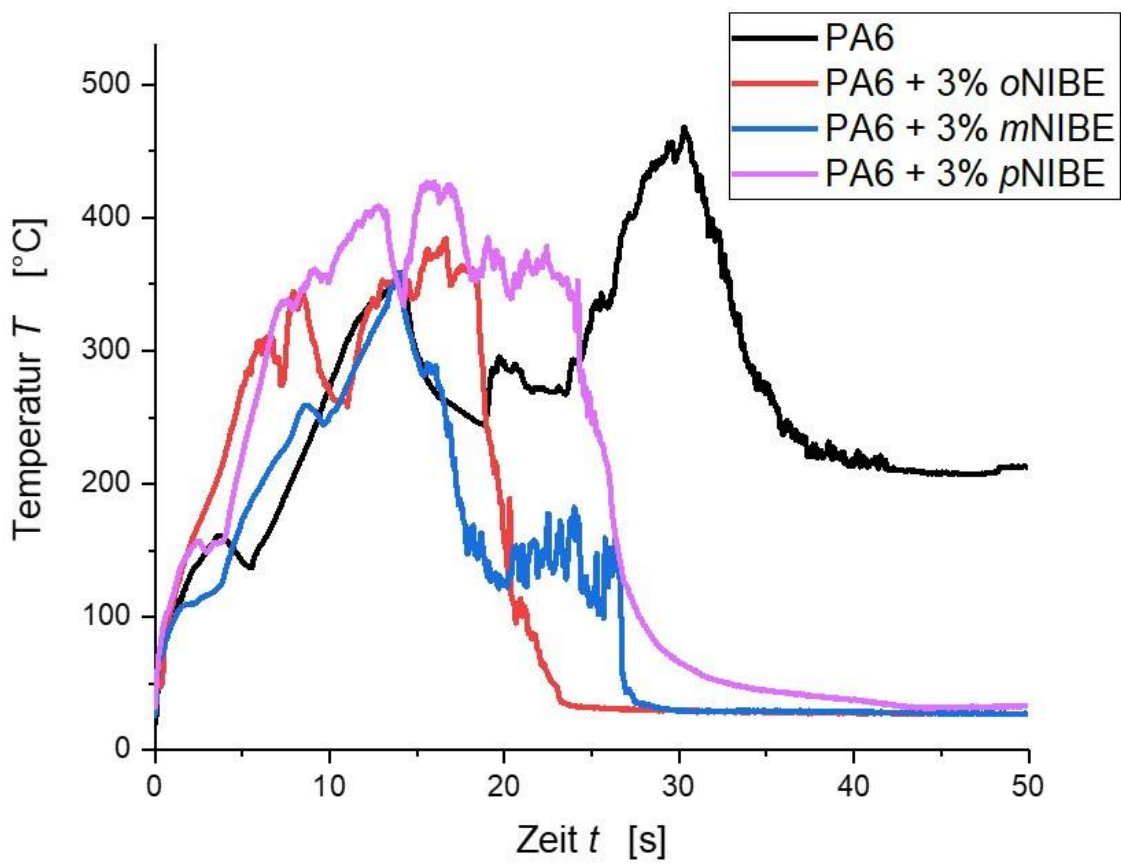


Abbildung 68: Wärmepprofile der UL94-Messungen von naphthalischen Oxyimidethern in PA6.

Letztendlich sind die gleichen Effekte wie bei den phthalischen Oxyimiden zu sehen. Zusätzlich ist die Zeit bis zum Erreichen der Peaktemperaturen gegenüber den phthalischen Oxyimiden etwas verkürzt. Die Peaktemperaturen sind ähnlich erhöht, wobei die Abkühlzeit kürzer als bei PBT aber etwas länger als bei den phthalischen Oxyimiden ist. Die Verlöschungstemperaturen sind in gleichem Maße erhöht wie bei den phthalischen Pendants. Allerdings ist die Tropfrate gegenüber den Oxyimidethern mit Phthalimidresten verringert, das Tropfenvolumen hingegen etwas größer. Nach dem Beflammen tritt eher ein konstantes Abfließen als ein Abtropfen auf. Die Tropfmitteleigenschaften sind bei den phthalischen Oxyimidethern also stärker ausgeprägt. Der erhöhte Kohlenstoffballast führt demnach dazu, dass das Abgleiten der Polymerstränge aneinander verbessert ist. Derselbe Gleitmitteleffekt führt zu den erhaltenen, erhöhten MVR-Werten dieser Verbindungen. Eine Erklärung findet sich in dem ausgedehnten und größeren π -Elektronensystem der Naphthalimidreste. Die Elektronendichtewolke ist voluminöser als bei den Phthalimidresten. Das entsprechend negativ geladene Volumen tritt in Wechselwirkung mit den am Polyamid vorliegenden freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und führt zu einer gegenseitigen Abstoßung. So werden

die hydrodynamischen Radien der Compounds erhöht, es liegt mehr „Platz“ zwischen den Polymersträngen vor und diese gleiten besser aneinander ab. Dies führt zum Tropfmitteleffekt.

Grundsätzlich verhalten sich also alle Oxyimidether wie Tropfmittel und Radikalgeneratoren. Außerdem bilden alle Ether bis auf TBCU eine Schutzschicht aus. Insbesondere die Radikalgeneration soll mit Hilfe von Cone-Experimenten nachgewiesen werden. Dazu werden zunächst die Oxyimidether mit 1 % Einarbeitungskonzentrationen mit reinem PA6 verglichen (Abbildung 69).

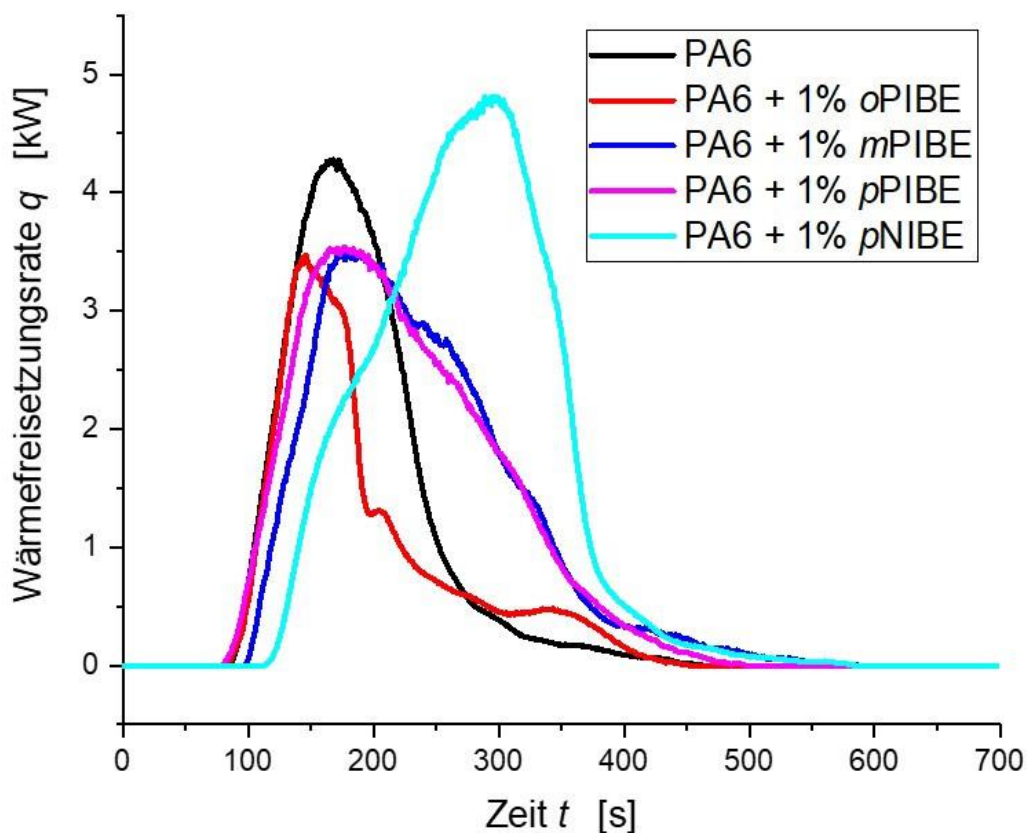


Abbildung 69: Wärmefreisetzungsrate (HRR) von Oxyimidethern in 1 % Konzentration in PA6.

Die phthalischen Oxyimidether verringern die Peak Heat Release Rate – also das Maximum der Wärmefreisetzung – während *p*NIBE zu einer Erhöhung führt. Im Vergleich mit den UL94-Brandergebnissen sind die Brandzeiten bei allen Compounds jedoch verkürzt. Interessanterweise ist bei den Cone-Messungen die Dauer der Wärmefreisetzung bei allen Oxyimidethern gegenüber derjenigen von reinem PA6 verlängert. Bei den phthalischen Oxyimidethern wird also weniger Wärme freigesetzt, dies jedoch über einen längeren Zeitraum. Die

Wärmefreisetzung ist noch nicht genügend verringert, um ein brennendes Abtropfen zu verhindern, weshalb alle Compounds in der UL94-Brandprüfung weiterhin ein fünfmaliges V-2-Ergebnis liefern. Bei *m*PIBE, *p*PIBE sowie *p*NIBE ist außerdem eine Abflachung des Peaks ersichtlich. Dieses Plateau entsteht, wenn sich eine Schutzschicht ausbildet und die freigesetzte Wärme dadurch auf einem konstanten Wert gehalten wird. Bei reinem PA6 ist dies nicht der Fall, das Maximum der Wärmefreisetzung ist spitz zulaufend. Die thermische Dichte des Polyamids wird durch die Zugabe eines phthalischen Oxyimidethers nicht verändert. Wie auch das reine PA6 sind diese Compounds Materialien geringer thermischer Dichte zuzuordnen. Daher ist die durch die IR-Kamera visualisierte Vergrößerung der Wärmeausbreitung nicht auf die Veränderung der thermischen Dichte zurückzuführen. Aufgrund der vorherrschenden 1,4-Wechselwirkung wird die thermische Gitterschwingung jedoch verbessert übertragen und so die Wärme im Prüfstab besser verteilt. Materialien geringer thermischer Dichte besitzen eine gleichmäßige Wärmeleitung. Damit steht an der Spitze des Prüfstabes prozentual gesehen weniger Energie zur Verfügung und das abtropfende Material erlischt. Der Compound PA6 + 1 % *p*NIBE ist eher einem thermisch mitteldichten Material zuzuordnen. Hier nimmt die thermische Dichte also durch Zugabe des naphthalischen Oxyimidethers zu. Dies ist ebenfalls durch die Abschirmung aufgrund der größeren Ausbreitung des π -Elektronensystems zu erklären. Eine konsistente Wärmeverteilung ist in diesen Materialien nicht mehr gegeben. Betrachtet man die Flächen unter den Wärmefreisetzungskurven, scheinen die meisten Oxyimide jedoch die Gesamtmenge an freigesetzter Wärme zu erhöhen.

Tabelle 24: Cone-Messdaten von PA6 Compounds mit 1 % Oxyimidethern.

	PA6	+ 1 % <i>o</i> PIBE	+ 1 % <i>m</i> PIBE	+ 1 % <i>p</i> PIBE	+ 1 % <i>p</i> NIBE
Peak HRR [kW]	4,28	3,47	3,49	3,54	4,81
Zeit <i>t</i> [s]	168	146	181	177	289
Feuerwachstumsrate FIGRA	0,0255	0,0238	0,0193	0,0200	0,0166
Gesamtwärmefreisetzung [MJ/m²]	56,3	41,6	70,3	72,8	92,1
Entzündungszeit [s]	87	77	96	77	115
Rauchproduktion [m²/m²]	186,7	51,7	168,4	178,6	261,9
Rückstand [g]	9,71	4,22	4,83	2,43	-0,06

Die Messdaten (Tabelle 24) bestätigen oben beschriebene Überlegungen. Lediglich *o*PIBE verringert die Gesamtwärmefreisetzung. Betrachtet man jedoch den FIGRA-Parameter, also die Feuerwachstumsrate, zeigt sich bei allen Compounds eine Verminderung. Der Brand nimmt durch Einarbeitung des Oxyimidethers weniger zu. Damit können die Oxyimidether als Flammenschutzmittel für PA6 angesehen werden. Die Phase, in der sie wirken, wird wie bei PBT mittels Auftragung von Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust bestimmt (Abbildung 70).

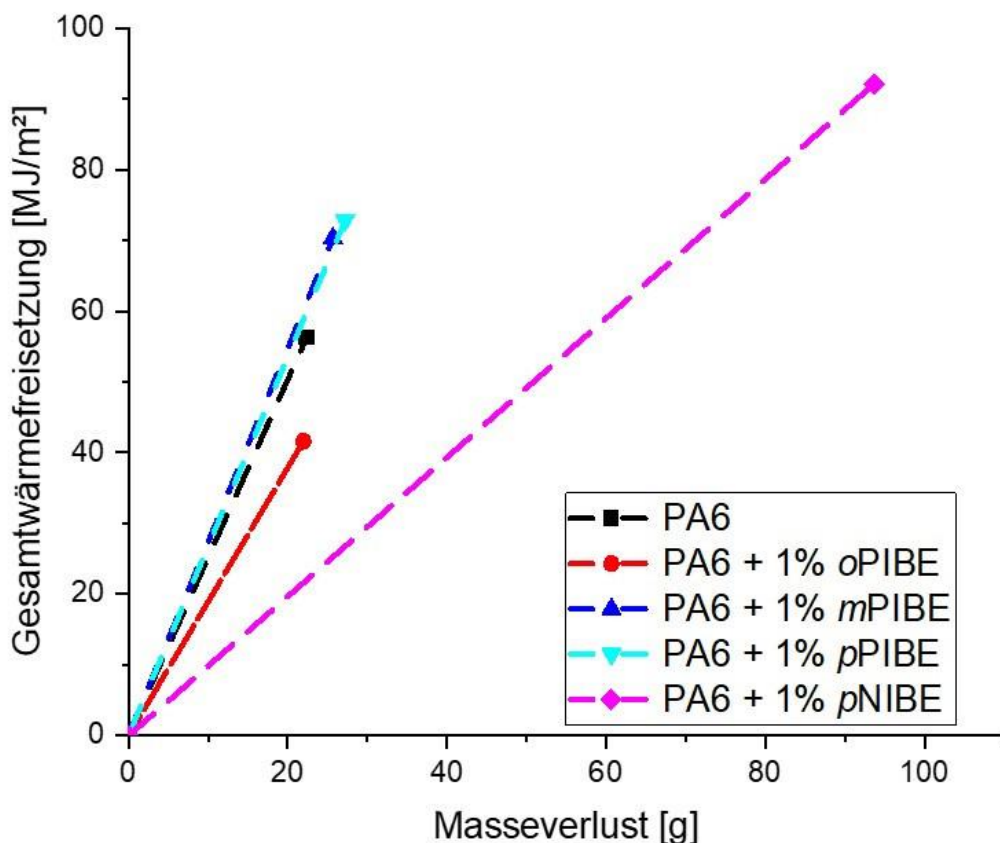


Abbildung 70: Auftragung der Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust von PA6 + 1 % Oxyimidether zur Bestimmung der Wirkweise.

Sowohl *o*PIBE als auch *p*NIBE besitzen eine geringere Steigung als reines PA6. Diese zwei Oxyimidether wirken daher in der Gasphase. Insbesondere bei *o*PIBE ist der Masseverlust gegenüber PA6 nicht verändert. Würde eine Wirkung in der kondensierten Phase existieren, würde sich der Masseverlust ändern. Damit wirkt *o*PIBE bei Einarbeitung von 1 % in PA6 nur in der Gasphase. In den Wärmeprofilen war keine Kühlung ersichtlich, sodass hier von einer radikalischen Flammenvergiftung auszugehen ist. *p*NIBE wirkt ebenfalls in der Gasphase, der Masseverlust ist jedoch gegenüber PA6 deutlich erhöht. Dies ist konsistent mit den qualitativen Beobachtungen in

den UL94-Brandversuchen. Das Abtropfen des Polymermaterials wird erhöht und es kommt zu einem konstanten Abfließen des Materials. Der Masseverlust nimmt daher deutlich zu. Eine geringe Zunahme des Masseverlustes wird auch durch die Zugabe von 1 % *m*PIBE oder 1 % *p*PIBE erreicht. Beide Oxyimidether wirken daher in der kondensierten Phase. Die bei den Oxyimidestern in PBT präsentierte Tendenz, dass ein höherer Anteil an Kohlenstoff zu einer höheren Gesamtwärmefreisetzung sowie höheren Peak HRR führt, zeigt sich auch bei den Oxyimidethern in PA6. Es ist davon auszugehen, dass durch einen höheren Anteil an Kohlenstoff im Flammenschutzmolekül mehr Bindungsenergie während der Verkohlung freierwerden kann und so diese Brandparameter erhöht sind. Damit ist allerdings auch die Brandlast für die betrachteten Compounds exklusive *o*PIBE erhöht. Auch wenn in den UL94-Branduntersuchungen eine verringerte Brandzeit gegenüber dem Polyamid detektiert wird, ist die Brandgefahr aufgrund der erhöhten Gesamtwärmefreisetzung erhöht. Da bei *o*PIBE dieser Effekt jedoch nicht erscheint, ist es möglich, dass durch die Einarbeitung eines höheren Anteils Oxyimid auch die Gesamtwärmefreisetzung wieder verringert wird. Außerdem ist wie bei einigen Oxyimidestern die Brandzeit im Cone im Vergleich mit der des PA6 erhöht. Das Brandszenario dieser Compounds befindet sich mindestens im Übergang von Entstehungsbrand zu Vollbrand, sodass eine einfache Auswertung der Gesamtwärmefreisetzung nicht mehr möglich ist.

Generell erwartet man bei Radikalgeneratoren bzw. bei effektiv wirkenden Flammenschutzmitteln eine erhöhte Rauchproduktion. Dies ist zumindest bei den phthalischen Oxyimidethern nicht der Fall. Lediglich das hier untersuchte naphthalische Oxyimid führt zu einer deutlich erhöhten Rauchproduktion. Der Grund dafür ist wiederum im zusätzlichen Kohlenstoffballast der Naphthalimidreste zu sehen. Dieser kann im Brandfall zu Rußen und damit erhöhter Rauchgasentwicklung führen. Warum die phthalischen Oxyimidether auch als Rauchinhibitoren wirken, lässt sich in diesem Experiment nicht nachvollziehen.

Durch die qualitative Betrachtung des *CHF*-Wertes lässt sich eine Tendenz der Entflammbarkeit der Compounds abschätzen. Im Gegensatz zur Betrachtung in PBT führen hier alle Oxyimidether zu einer Senkung des Wertes und sind damit schlechter entflammbar. Dies korreliert mit der Verringerung der Brandzeiten in den UL94-Brandversuchen. Mit zunehmender Einarbeitungskonzentration sinken diese Brandzeiten weiter, sodass dieser Trend in der Compoundreihe des *o*PIBE weiter untersucht werden soll (Tabelle 25). Ist die Korrelation mit den Brandzeiten aussagekräftig, müsste sich der *CHF*-Wert bis zu einer Einarbeitungskonzentration von 3 % *o*PIBE weiter senken und dann um einen konstanten Wert fluktuieren.

Tabelle 25: Qualitative Auswertung der Entflammbarkeit von PA6-Compounds mit oPIBE.

Compound	T_{ig} in °C	t_{ig} in s	Änderung CHF
PA6	524	87	- - -
PA6 + 1 % oPIBE	520	77	Konstanz
PA6 + 2 % oPIBE	521	84	Konstanz
PA6 + 3 % oPIBE	538	67	Erhöhung
PA6 + 5 % oPIBE	520	82	Konstanz

Die erwartete Senkung des Wertes kann qualitativ ohne Änderung der weiteren Parameter nicht beobachtet werden. Allerdings ist insbesondere die Wärmeleitfähigkeit des Materials durch Zugabe des Oxyimids nicht unbeeinflusst. Vielmehr wird diese eher verbessert. Eine Erhöhung von κ in der Gleichung führt zu dem erwarteten Absinken des CHF-Wertes. Dass die Wärmeleitfähigkeit zunimmt, ist auch in den Wärmefreisetzungskurven (Abbildung 71) qualitativ ersichtlich.

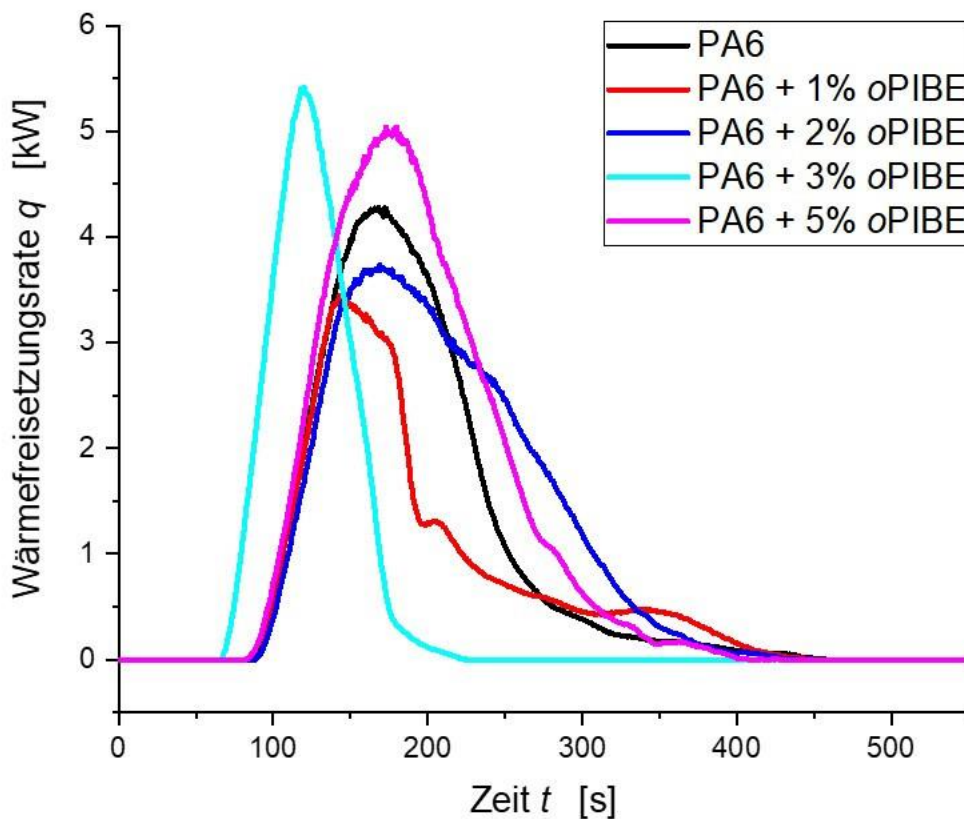


Abbildung 71: Auftragung der Wärmefreisetzungskurven aus Cone-Messungen für PA6-Compounds mit oPIBE.

Die Kurven verändern sich von thermisch mitteldichten Materialien mit Ausbildung einer Schutzschicht hin zu thermisch wenig dichten Materialien, welche einen scharfen Peak abbilden. Thermisch wenig dichte Materialien besitzen eine gegenüber thermisch mitteldichten Materialien größere Wärmeleitfähigkeit, sodass die zuvor getroffene Aussage korrekt ist. Zusätzlich bestätigen die LOI-Bestimmungen (Tabelle 26) die Tendenz, dass mit Oxyimidethern flammgeschütztes PA6 schwerer entflammbar ist.

Tabelle 26: LOI-Werte von PA6-Compounds mit Oxyimidethern.

Compound	PA6	+1 % pNIBE	+1 % oPIBE	+2 % oPIBE	+4 % oPIBE	+5 % oPIBE	+5 % pPIBE
LOI	26,49	27,06	28,01	31,19	37,1	38,85	36,96

Durch die Einarbeitung von Oxyimiden wird der Sauerstoffanteil heraufgesetzt, der zur Entflammung des Prüfstabes notwendig ist. Der Anteil nimmt dabei bei zunehmender Inkorporationsmenge weiter zu, sodass bei 5 % oPIBE nahezu 40 % Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden sein müssen, damit eine Entzündung des Prüfstabes auftritt. Damit wird die Brandgefahr des PA6 deutlich herabgesetzt. Interessanterweise ist dieser konsistente Trend in der maximalen Wärmefreisetzung nicht zu beobachten. Hier wird die maximale Wärmefreisetzung bis zu einer Einarbeitungsmenge von 3 % herabgesetzt und übersteigt danach die des reinen Polymers wieder. Die Kurvenverläufe zeigen jedoch eine Änderung von thermisch mitteldichtem zu wenig dichtem Material an, sodass hier eher die Gesamtmenge an freigesetzter Wärme betrachtet werden sollte (Tabelle 27).

Tabelle 27: Cone-Messdaten von PA6-Compounds mit oPIBE.

	PA6	+ 1 % oPIBE	+ 2 % oPIBE	+ 3 % oPIBE	+ 5 % oPIBE
Peak HRR [kW]	4,28	3,47	3,74	5,41	5,04
Zeit [s]	168	146	169	120	173
Feuerwachstumsrate FIGRA	0,0255	0,0238	0,0221	0,0451	0,0291
Gesamtwärme- freisetzung [MJ/m²]	56,3	41,6	63,5	37,3	70,1
Entzündungszeit [s]	87	77	84	67	82
Rauchproduktion [m²/m²]	186,7	51,7	148,0	114,2	343,5
Rückstand [g]	9,71	4,22	4,00	15,63	1,20

Diese fluktuiert deutlich. Ungerade Einarbeitungsmengen senken die freigesetzte Wärmemenge zum Teil deutlich ab, gerade Mengen erhöhen die freigesetzte Wärmemenge signifikant. Auch die Brandzeiten in den Cone-Messungen variieren. Der Compound mit 3 % oPIBE schneidet hierbei mit der geringsten freigesetzten Wärmemenge und der kürzesten Branddauer am besten ab. Auch in den UL94-Branduntersuchungen gibt es hier ein Minimum der Branddauer, wobei die Anzahl an V-0-Ergebnissen mit höherer Einarbeitungsmenge trotz längerer Brandzeit weiter zunimmt. Eine verminderte Gesamtwärmefreisetzung ist bei den Oxyimidethern aufgrund der Ausbildung der Schutzschicht zu erwarten. Diese Schicht verringert den Wärmeübertragungskoeffizienten, die Wärmeübertragung wird gehemmt, es steht in geringerem Maße Energie zur Polymerkettenspaltung zur Verfügung, diese werden weniger abgebaut, die Wärmefreisetzung sinkt. Ist diese Schutzschicht unterbrochen, kann eine erhöhte Wärmefreisetzung stattfinden. Damit kann die Fluktuation erklärt werden. Außerdem ist die Rauchproduktion durch oPIBE in der Regel verringert. Es ist bekannt, dass Flammschutzmittel, die Schutzschichten oder intumeszente Barrieren ausbilden, die Rauchproduktion vermindern und gasphasenaktive Flammschutzmittel diese erhöhen.^{44,100} Die Herabsetzung der Rauchproduktion verweist eindeutig auf die Ausbildung einer Barriere. Dennoch ist oPIBE auch gasphasenaktiv. Dies ist an der niedrigeren Steigung in der Auftragung von Wärmefreisetzung gegen Masseverlust zu erkennen (Abbildung 72).

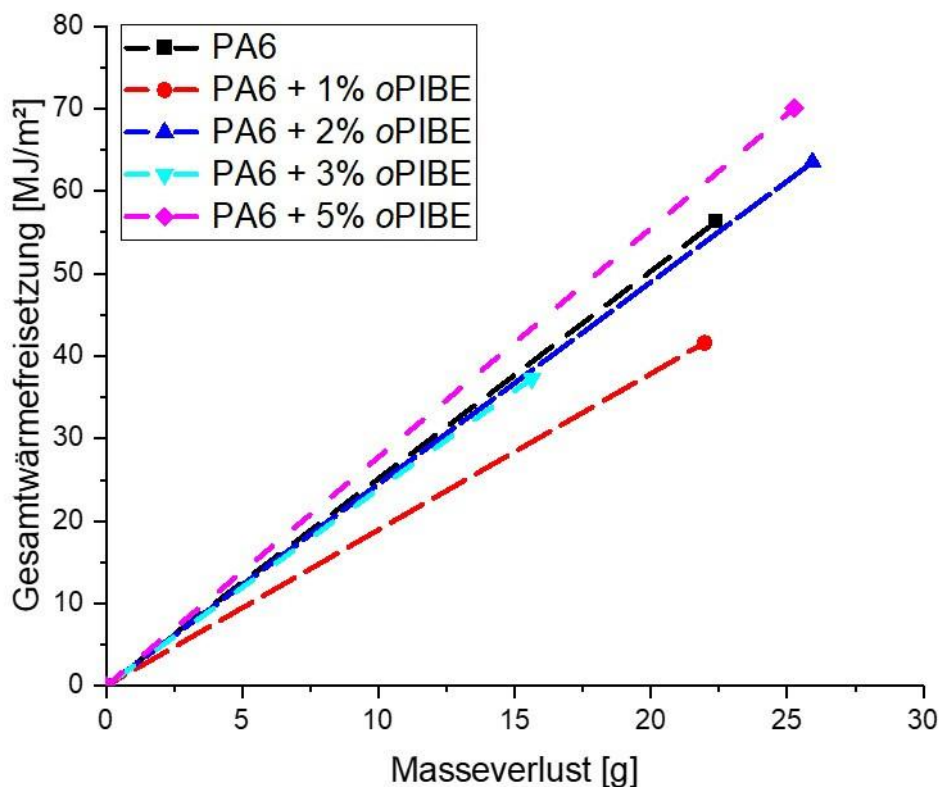


Abbildung 72: Auftragung der Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust für Compounds von oPIBE in PA6.

Alle Compounds, bis auf denjenigen mit 5 % *o*PIBE, weisen eine verringerte Steigung auf. Es liegt also Gasphasenaktivität vor. Bei 5 % *o*PIBE überwiegen die Effekte in der kondensierten Phase. Die Schutzschicht ist allerdings nicht singularär dafür verantwortlich, da sonst die Wärmefreisetzung ebenfalls reduziert sein müsste. Die Wärmefreisetzung ist jedoch erhöht. Eine Erklärung lässt sich in der Einarbeitungskonzentration finden. *o*PIBE besitzt im Vergleich zu PA6-Molekülen eine geringere Größe. Ab einer Konzentration von 5 % *o*PIBE liegen so viele Oxyimidethermoleküle vor, dass die effektive Oberfläche des Compounds durch diese erhöht ist. Die Erhöhung der effektiven Oberfläche führt zu einer größeren Angriffsfläche für die Flamme. Dies wiederum ruft eine erhöhte Wärmefreisetzung hervor.¹⁰⁰ Damit lässt sich sowohl die erhöhte Wärme- als auch die erhöhte Rauchfreisetzung, sowie die größere Steigung in Abbildung 57 erklären. Da der Compound mit 5 % *o*PIBE ein solches inkongruentes Verhalten zeigt, soll auch bei anderen Compounds mit 5 % Einarbeitungsmenge eine Cone-Messung (Abbildung 73) durchgeführt werden.

Interessanterweise lässt sich nur für PA6 + 5 % *o*PIBE eine Erhöhung der Peak Heat Release Rate dokumentieren.

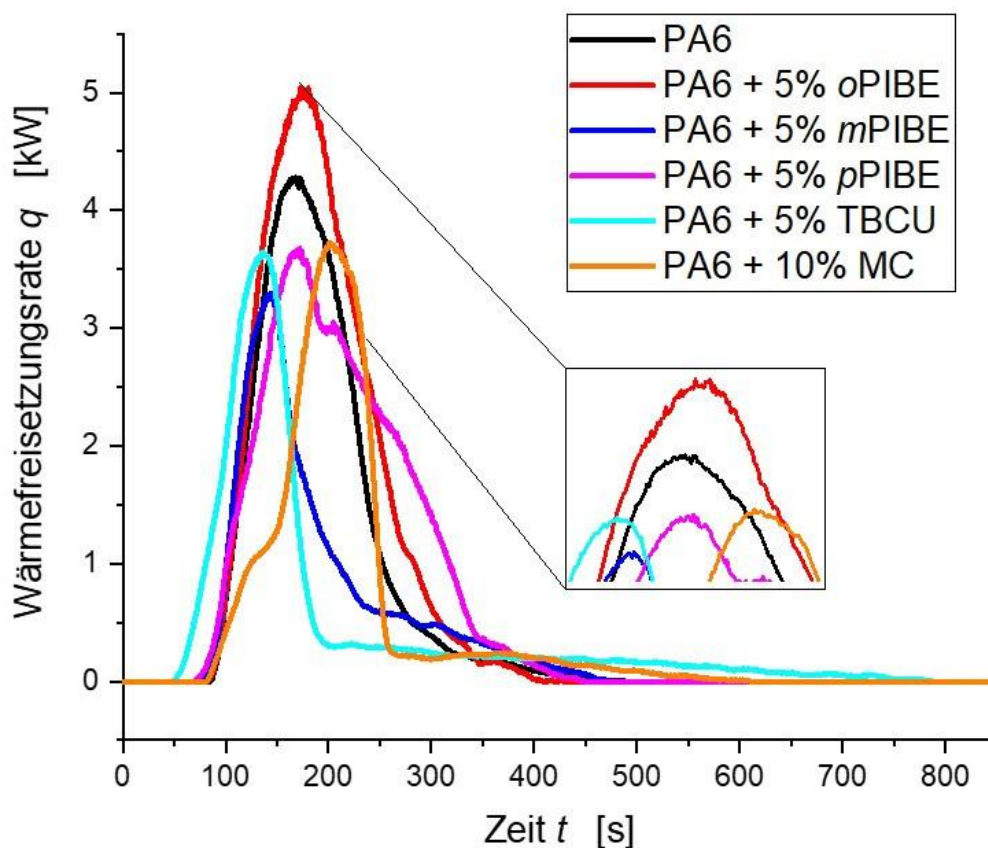


Abbildung 73: Wärmefreisetzungskurven von PA6-Compounds mit 5 % Oxyimidether.

Abgesehen von 5 % *o*PIBE ist das Maximum durch alle anderen Kombinationen abgesenkt. Die Abweichungen im Verhalten von *o*PIBE liegen am Einfluss dieses Oxyimidethers auf die Polymermatrix, da dieser bei den Ausreißern den MVR-Wert erhöht. Das spricht für einen partiellen Polymerabbau. Durch die Spaltung der Polyamidbindungen wird mehr Wärmeenergie freigesetzt. Im Vergleich mit dem Standardflammschutzmittel Melamincyanurat (hier orange dargestellt) ist bei den anderen Compounds mit *m*PIBE, *p*PIBE und TBCU die maximale Wärmefreisetzungsrates weiter reduziert. Das bedeutet, dass sich die hier dargestellten Compounds im Vergleich mit Melamincyanurat (MC) verbessern. In der Kurvenauftragung lässt sich außerdem erkennen, dass bei den Oxyimidethern auf Phthalimidbasis eine Schutzschicht ausgebildet wird. Ihr Peak ist oben etwas abgeflacht. Bei TBCU flacht der Peak nicht ab. Im Vergleich dazu zeigt das Melamincyanurat eine Schulter zu Beginn des Brandvorgangs, es ist also in PA6 ein thermisch mitteldichtes Material, welches keine Barriere ausbildet. Dies ist bekannt. Melamincyanurat wirkt eher durch Kühlung und Verdünnung der Gasphase.⁹³ Im Gegensatz dazu besitzen einige der Oxyimidether eine Schulter nach dem Maximum. Diese Compounds sind thermisch mitteldichte Materialien, welche eine Schutzbarriere ausbilden. Lediglich TBCU entspricht einem thermisch wenig dichten Material. Wie bereits beschrieben, wirkt TBCU über andere Mechanismen. So ist auch die Feuerwachstumsrate FIGRA für den Compound mit TBCU im Gegensatz zu den anderen Oxyimidethern erhöht (Tabelle 28).

Tabelle 28: Cone-Messdaten von PA6-Compounds mit 5 % Oxyimidether.

	PA6	+ 5 % <i>o</i> PIBE	+ 5 % <i>m</i> PIBE	+ 5 % <i>p</i> PIBE	+ 5 % TBCU	+ 10 % MC
Peak HRR [kW]	4,28	5,04	3,30	3,68	3,65	3,69
Zeit <i>t</i> [s]	168	173	144	172	136	202
Feuerwachstumsrate FIGRA	0,0255	0,0291	0,0229	0,0214	0,0268	0,0183
Gesamtwärme- freisetzung [MJ/m ²]	56,3	70,1	37,5	63,7	40,2	43,1
Entzündungszeit [s]	87	82	67	66	52	90
Rauchproduktion [m ² /m ²]	186,7	343,5	83,8	150,2	101,2	72,6
Rückstand [g]	9,71	1,20	6,00	4,64	-5,82	5,56

Hier ist jedoch dokumentiert, dass TBCU die kürzeste Branddauer aufweist. In relativ kurzer Zeit wird zwar eine große Wärmemenge frei, aber die selbstverlöschende Eigenschaft des PA6 wird deutlich unterstützt. Gleichzeitig wird bei TBCU die abgegebene Gesamtwärmemenge gegenüber reinem PA6 deutlich verringert. Diese Minimierung übertrifft sogar das standardmäßig angewendete Melamincyanurat. Noch deutlicher wird die Gesamtwärmefreisetzung durch 5 % *m*PIBE verringert. Lässt man *o*PIBE aufgrund seines fluktuierenden Verhaltens außer Betracht, ist *m*PIBE derjenige Oxyimidether, der in allen Konzentrationen im Vergleich die wenigste Gesamtwärmefreisetzung aufweist. Nachfolgend stehen TBCU, dann *p*PIBE und die naphthalischen Ether. Diese Reihenfolge korreliert mit den Brandergebnissen der UL94-Brandprüfungen. Eine Ursache liegt in der Gasphasenaktivität (Abbildung 74).

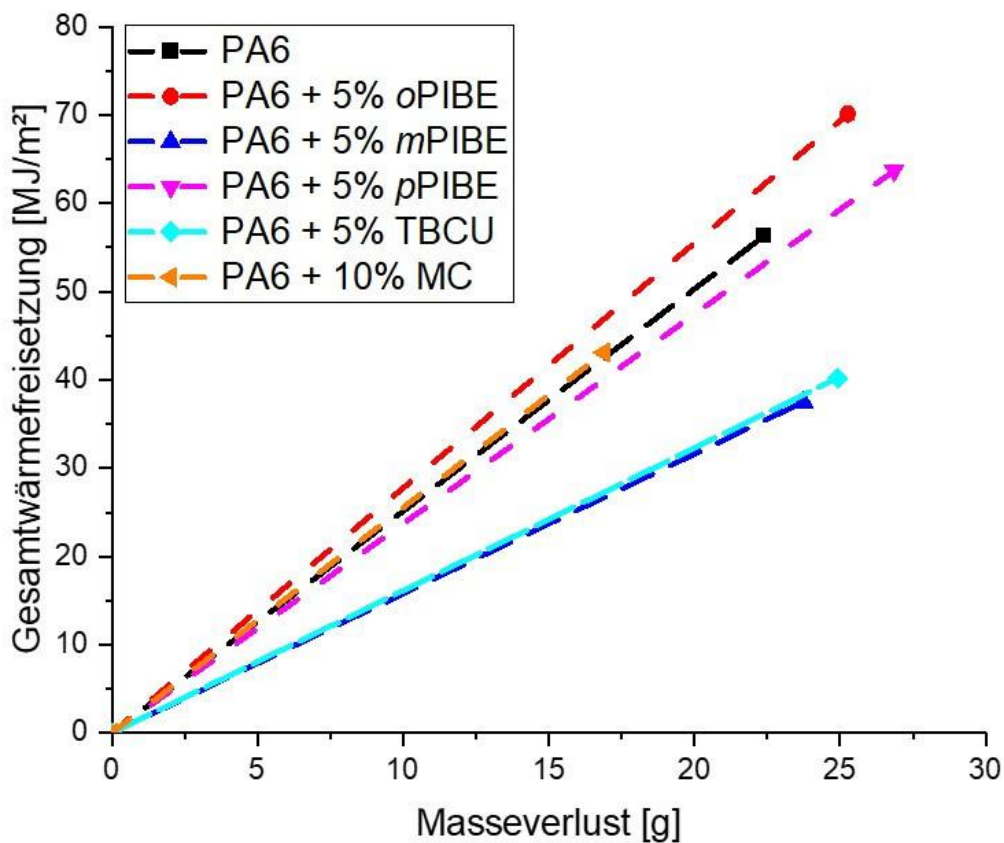


Abbildung 74: Auftragung der Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust für PA6-Compounds mit 5 % Oxyimidether.

Die Steigung des *m*PIBE-Compounds ist am niedrigsten, das Oxyimid mit der größten Gasphasenaktivität zeigt die geringste Wärmefreisetzung sowie die geringste Rauchproduktion und dadurch auch die beste FlammSchutzwirkung. Da auch die Rauchproduktion vermindert ist, kann

nicht nur eine Aktivität in der Gasphase vorliegen. Stattdessen muss *mPIBE* auch in der kondensierten Phase die stärksten Effekte aufweisen, um die Rauchproduktion maximal zu verringern. Damit besitzt *mPIBE* generell die stärkste Flammenschutzwirkung und übertrifft auch TBCU mit seinem kühlenden Effekt.

Wärmefreisetzung und Entzündbarkeit werden durch den Oxyimidether herabgesetzt. Es stellt sich die Frage, ob eine Entzündung auch ohne Flamme möglich ist. Daher wird der sogenannte Glow Wire Ignition Test (GWIT) durchgeführt (Tabelle 29).

Tabelle 29: GWIT-Ergebnisse der PA6-Compounds.

Compound	Flammenhöhe [cm]	Eindringtiefe [cm]	Tropfen?	Brandzeit [s]
PA6	8,5	2,2	nicht brennend	8
PA6 + 1 % <i>oPIBE</i>	6,5	2,7	nicht brennend	14
PA6 + 2 % <i>oPIBE</i>	8,0	2,2	keine	7
PA6 + 4 % <i>oPIBE</i>	8,0	2,0	keine	7
PA6 + 5 % <i>oPIBE</i>	4,5	2,1	keine	5
PA6 + 5 % <i>mPIBE</i>	5	1,9	keine	5
PA6 + 5 % <i>pPIBE</i>	4,5	2,3	keine	6
PA6 + 5 % TBCU	6,6	2,0	keine	5
PA6 + 2 % <i>oNIBE</i>	5,5	2,1	keine	10
PA6 + 3 % <i>oNIBE</i>	4,5	2,3	keine	10
PA6 + 10 % MC	7,0	5,5	keine	5

Eine Entzündung ohne Flamme ist also möglich, die selbstverlöschenden Eigenschaften werden durch Zugabe von 5 % Oxyimidether jedoch genauso verbessert wie durch Zugabe von 10 % des Standardflammenschutzmittels Melamincyanurat. Betrachtet man Flammenhöhe und Eindringtiefe, tritt dieselbe Effektivitätsreihe wie in den anderen Messungen auf. Bereits durch Erwärmung unterhalb des Flammpunktes entfaltet das Oxyimid seine Wirkung. Radikale werden gebildet und so die entstehenden radikalischen Kettenbrüche des Polyamids rekombiniert. Damit erlischt das Material innerhalb von 5 Sekunden nach Entfernung des Glühdrahtes.

Dennoch enthüllt die Eindringtiefe keine signifikante Änderung. Der Glühdraht als spannungsführendes Bauteil dringt oft ähnlich weit ein. Ob die Compounds eher durch die Wärme zerstört werden oder durch eine angelegte Spannung soll mittels Kriechstrommessung (CTI) untersucht werden (Tabelle 30).

Tabelle 30: CTI-Werte der Oxyimidether in PA6.

Compound	Spannung [V]	Tropfenanzahl	Bestanden?	Lochtiefe [mm]
PA6	775	50	bestanden	1,12
	750	100	bestanden	1,04
PA6 + 1 % oPIBE	775	50	bestanden	0,70
	750	100	bestanden	1,73
PA6 + 2 % oPIBE	775	50	bestanden	1,82
	750	100	bestanden	2,25
PA6 + 3 % pPIBE	775	50	bestanden	0,50
	750	100	bestanden	0,35
PA6 + 4 % oPIBE	775	50	bestanden	1,42
	750	100	bestanden	1,54
PA6 + 5 % oPIBE	775	50	bestanden	0,24
	750	100	bestanden	0,5
PA6 + 5 % mPIBE	775	50	bestanden	0,62
	750	100	bestanden	1,62
PA6 + 5 % pPIBE	775	50	bestanden	0,59
	750	100	bestanden	1,22
PA6 + 2 % oNIBE	750	50	bestanden	1,36
	725	100	bestanden	0,57
PA6 + 3 % mNIBE	650	50	bestanden	1,84
	625	100	bestanden	0,35

Es zeigt sich, dass der CTI-Wert durch naphthalische Oxyimidether verringert wird. Im Gegensatz dazu bleibt der CTI-Wert bei Zugabe von phthalischen Oxyimidethern unverändert. Damit wird der Kriechstrom durch das naphthalische System wesentlich erhöht. Das größere delokalisierte π -Elektronensystem ist der Grund für diesen Effekt. Interessanterweise wird die Lochtiefe auch durch die phthalischen Oxyimidether zunächst erhöht und erst mit zunehmendem Gehalt verbessert. Je deutlicher die Schutzschicht ausgebildet wird, desto geringer ist die Eindringtiefe.

4.5.1 Die glasartige Schutzschicht der Oxyimidether in PA6

Generell wird Flammenschutzmitteln mit kurzen, flexiblen Linkerstrukturen zwischen aromatischen Ringen die Ausbildung vernetzter Strukturen zugeschrieben.¹⁰¹ Selbst bei einer rein optischen Betrachtung lässt sich bei den Oxyimidethern eine Oberflächenveränderungen (Abbildung 75) nach der Brandprüfung beobachten.

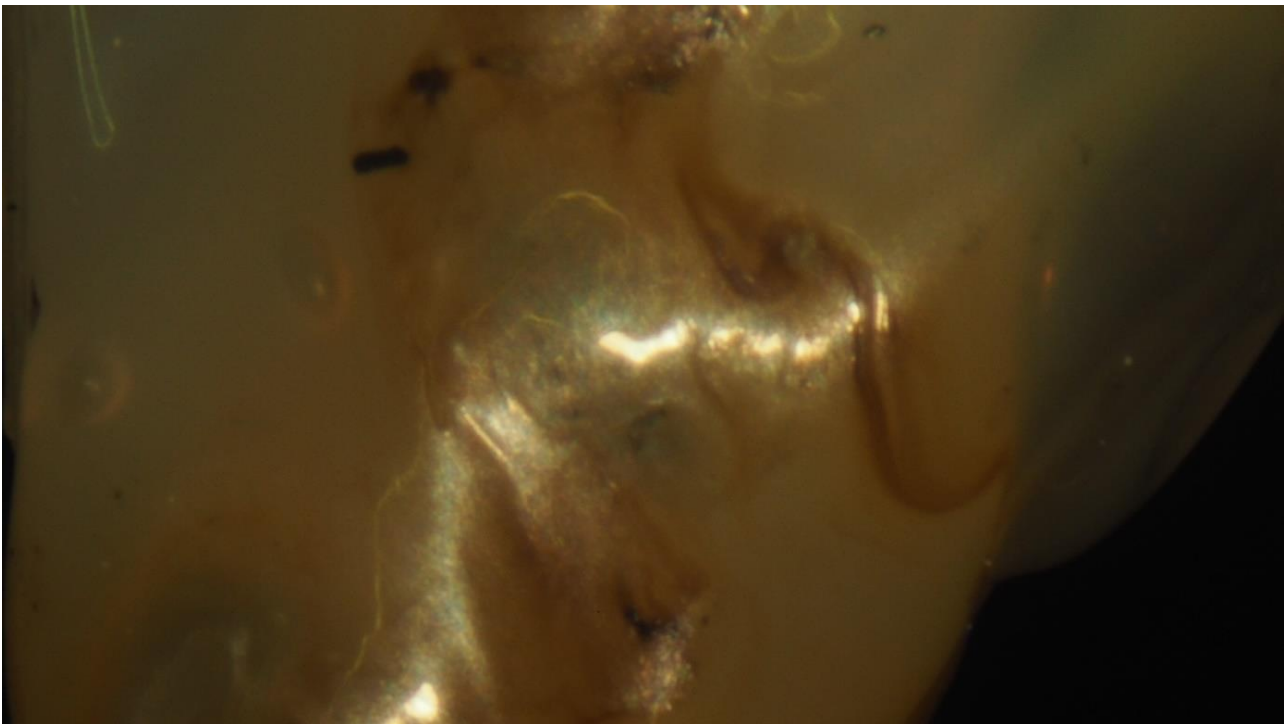


Abbildung 75: Lichtmikroskopieaufnahme von PA6 + 3 % oPIBE im Brandbereich. Darstellung der oberflächlichen Schutzschicht.

Die Oberfläche lässt sich als glatt und glasartig beschreiben. Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche im oberen Stabbereich, welcher ohne Flammkontakt geblieben ist, rau und weist vom Spritzguss herrührende Vertiefungen auf (Abbildung 76).

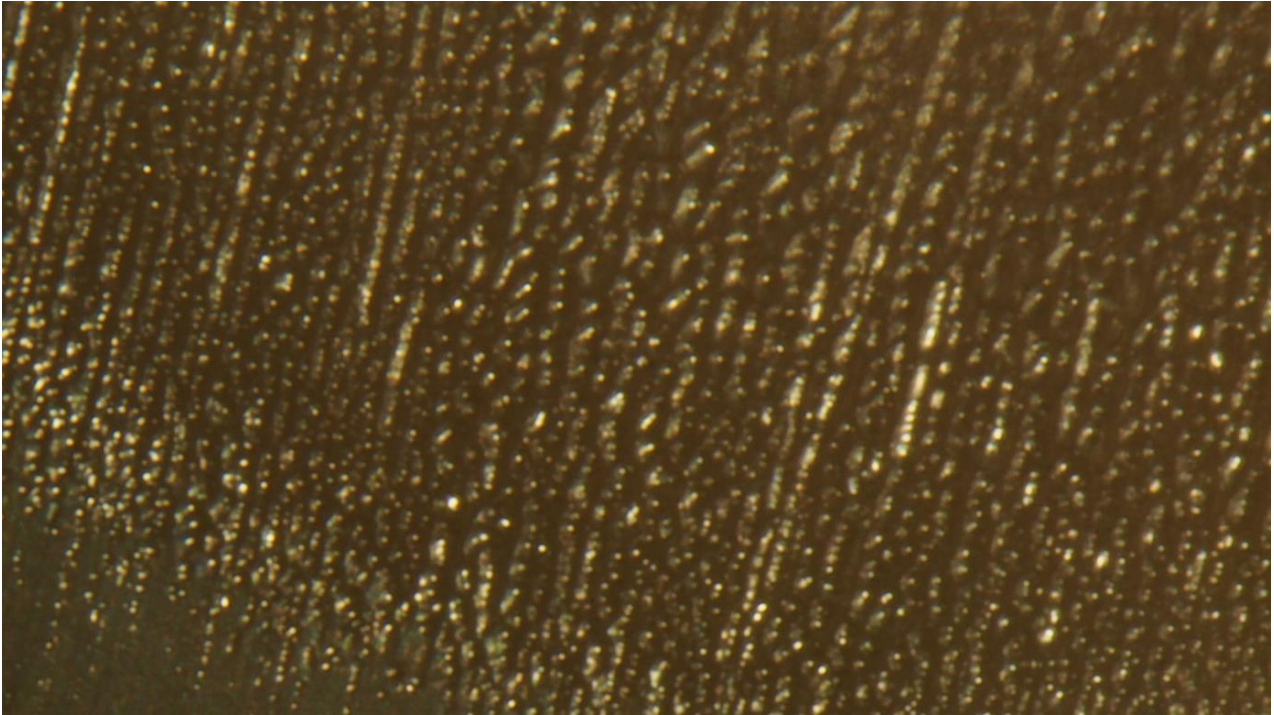


Abbildung 76: Lichtmikroskopieaufnahme von PA6 + 3 % oPIBE im nicht-gebrannten Bereich (30-fache Vergrößerung).

Die sichtbare, glatte Oberfläche kann aufgrund von physikalischen Effekten entstehen. Aufgrund der Erwärmung des Polymers fängt dieses an zu Fließen und die in der Aufnahme sichtbaren Unebenheiten werden so durch einen physikalischen Vorgang ausgeglichen. Für diese Theorie spricht auch Abbildung 77:



Abbildung 77: Lichtmikroskopieaufnahme von PA6 + 3 % TBCU im verkohlten Brandbereich (30-fache Vergrößerung).

Die entstehende Rußschicht wird durch den Fluss aufgebrochen und verschoben, sodass ein unregelmäßiges Muster entsteht. Wird der Stab aus der Brandprüfung durchtrennt, lässt sich beweisen, dass die Schutzschicht im Bereich des Flammenkontaktes nur im äußeren Anteil des Prüfstabes vorliegt. Im Inneren ist der Prüfstab noch, wie zu Beginn, intakt. Dabei variiert die Dicke der Schutzschicht. Aufnahmen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) erhärten den Verdacht, dass nicht nur physikalische Effekte vorliegen, sondern auch chemische Prozesse stattgefunden haben. Die Unterschiede in den Zonen sind auch im REM (Abbildung 78) erkennbar.

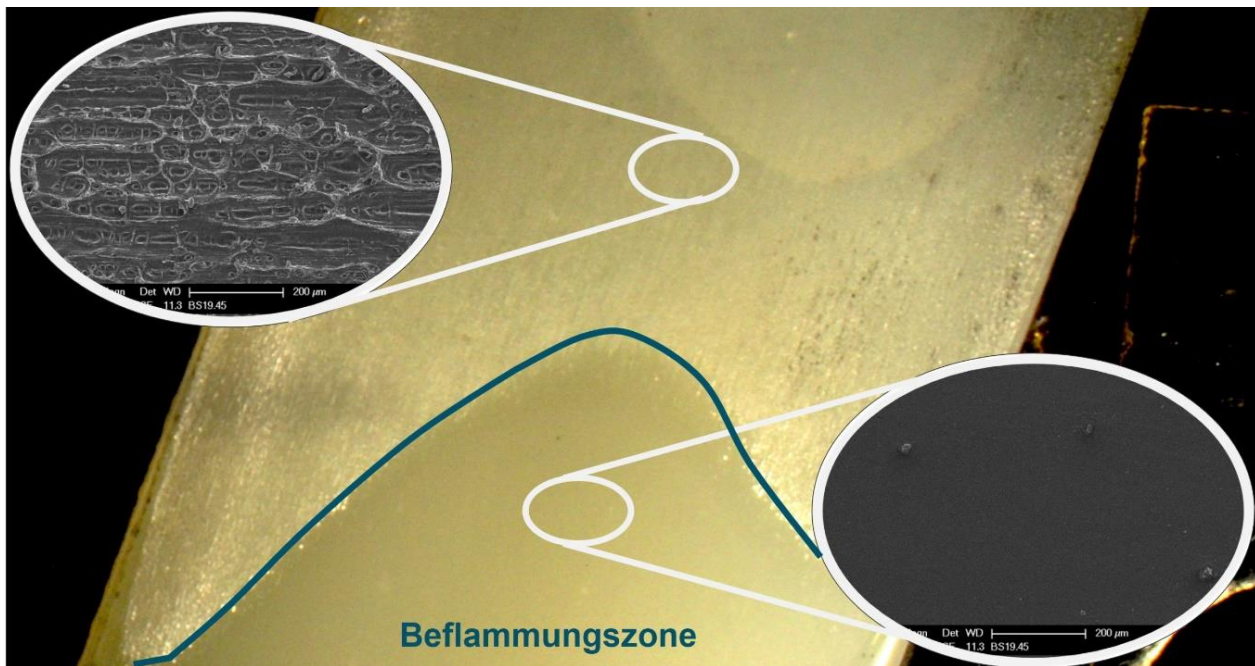


Abbildung 78: REM-Aufnahmen von 2 % mPIBE in PA6 beflammt und nicht beflammt Bereich.

In der Beflammungszone liegt eine glatte Oberfläche vor, in der nicht beflamten Zone ist die raue Oberfläche eher durch unregelmäßige, etwa 50 µm breite Löcher zu beschreiben. Ein Vergleich mit der Übergangszone zeigt außerdem, dass in diesem Bereich eher regelmäßige runde Löcher vorliegen (Abbildung 79).

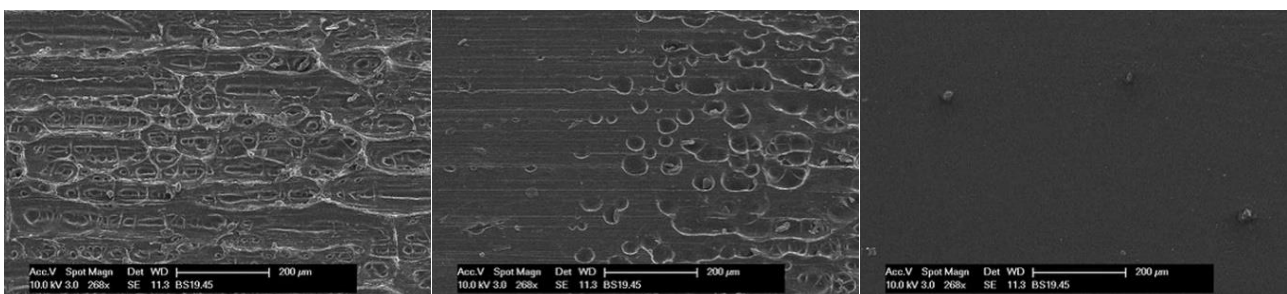


Abbildung 79: REM-Aufnahmen von PA6 + 2 % mPIBE nicht beflammt (links), Übergang (Mitte) und beflamte Zone (rechts).

Die runden Löcher indizieren eine Gasentwicklung. Das Gas entsteht durch eine chemische Reaktion, sodass der Stickstoffgehalt im nicht-beflammten Bereich höher liegt als im beflamten Bereich, was durch die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) in Abbildung 80 bestätigt wird.

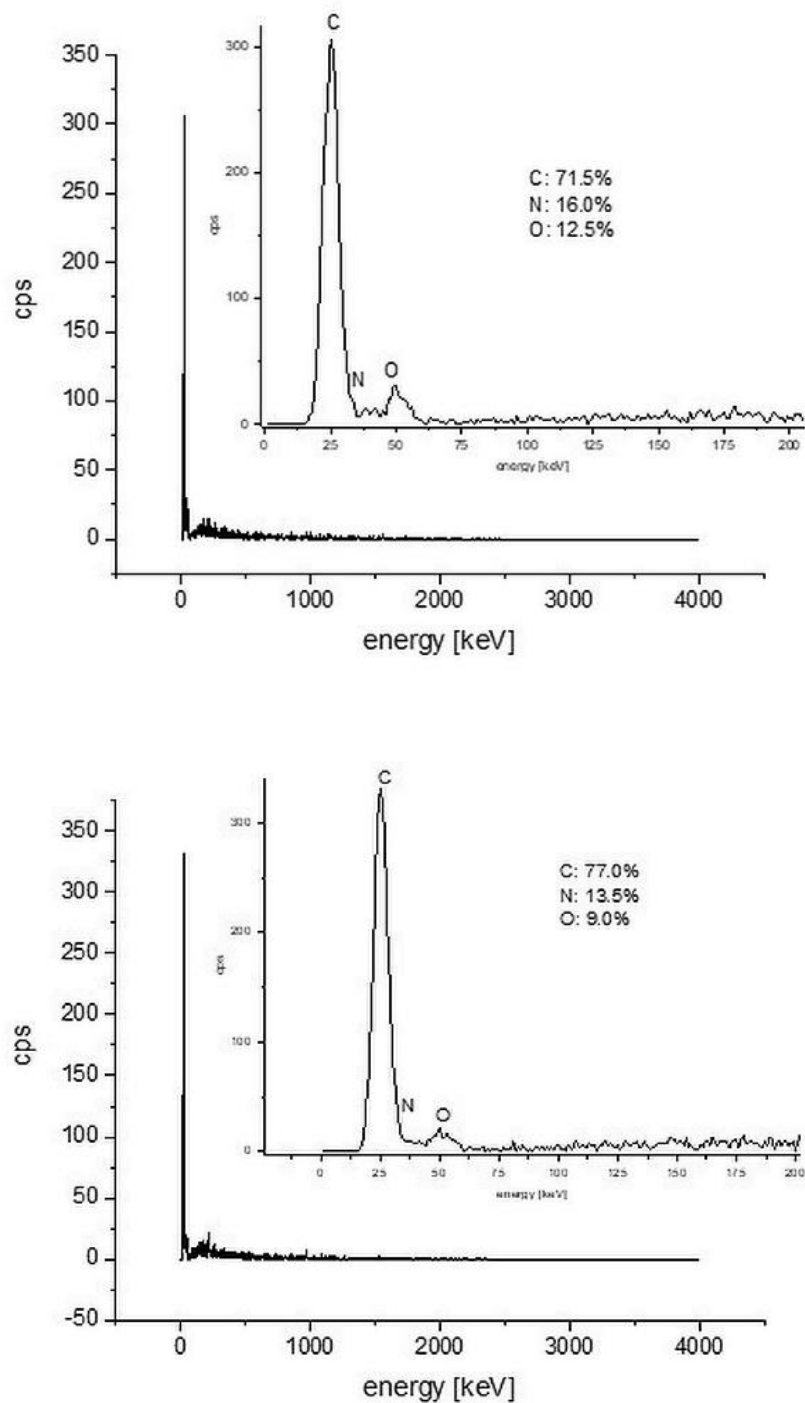


Abbildung 80: EDX-Messungen von PA6 + 3 % oPIBE in der nicht-beflammten Zone (oben) und im beflamten Bereich (unten).

Sowohl der Stickstoff- als auch der Sauerstoffanteil nehmen während des Brandvorgangs ab. Den Beweis, dass die Entstehung der Schutzschicht chemischer Natur ist, liefert ein IR-Mapping über den Querschnitt eines Brandstabes (Abbildung 81). Eine Bande verändert sich dabei. Sie liegt im Bereich, in dem NO-, CN-, CC- und CO-Doppelbindungen Signale hervorrufen.

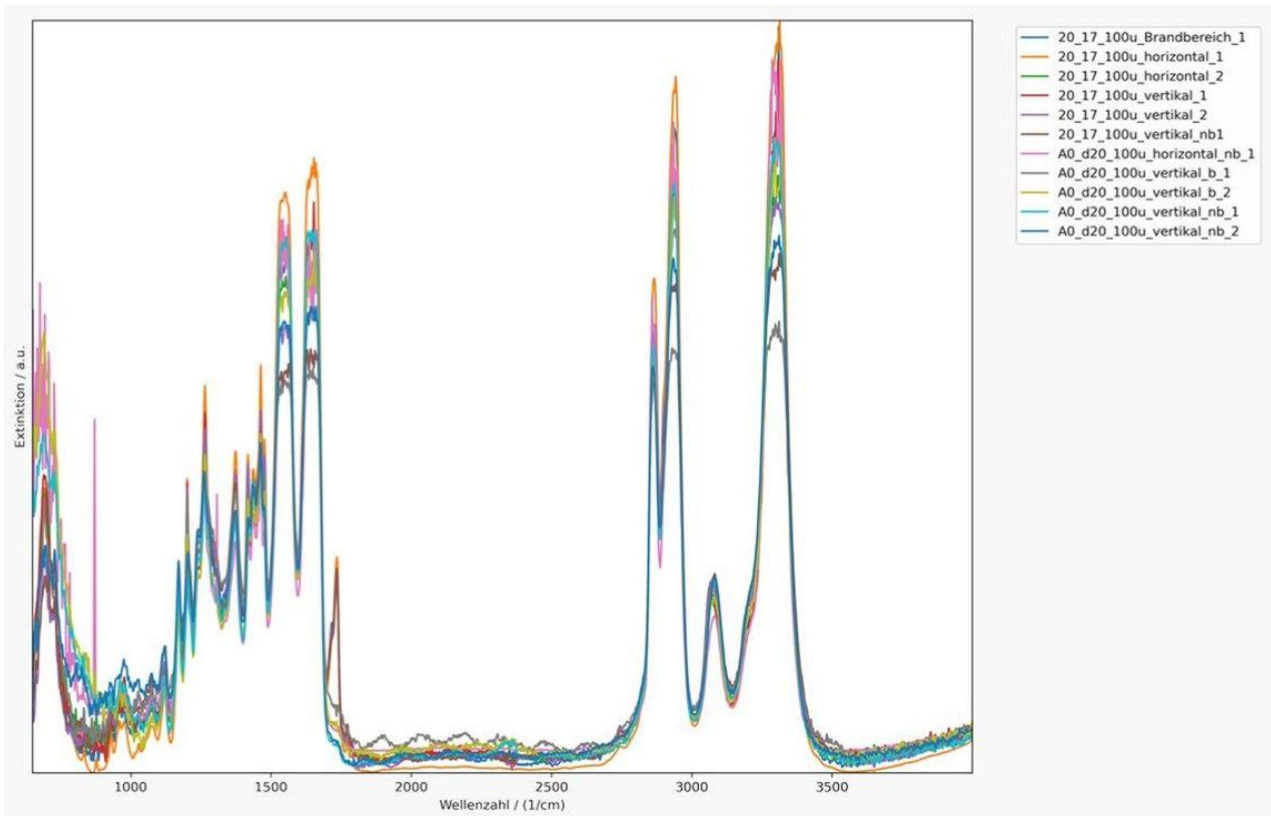


Abbildung 81: Übersicht des IR-Mappings eines Brandstabes des Compounds PA6 + 5 % mPIBE.

Da die Intensität auch von der Stabdicke abhängt, muss diese für eine Auswertung berücksichtigt werden. Unter Beachtung dessen ergeben sich zwei Banden, die sich im Vergleich von Brandbereich und Nicht-Brandbereich deutlich unterscheiden. Sie liegen bei 1650 cm^{-1} und bei 1740 cm^{-1} . In diesem Bereich treten vor allem Carbonyl- und Säureamidstretschwingungen auf,¹⁰² welche der Oxyimidverbindung zuzuordnen sind. Eine genauere Betrachtung liefert ein Mapping eines Dünnschnittes von $20\text{ }\mu\text{m}$, welcher beide Bereiche beinhaltet (Abbildung 82).

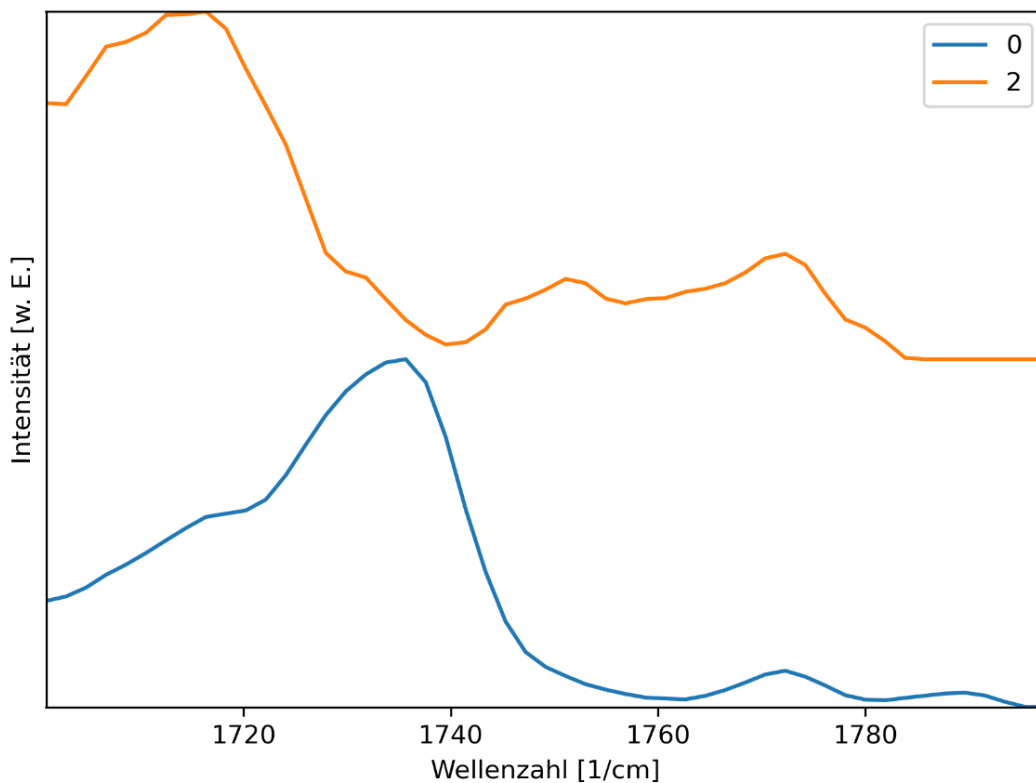


Abbildung 82: Vergleich des relevanten IR-Bereichs zwischen beflamtem Compound (orange) und nicht beflamtem Bereich (blau).

Es ist deutlich zu sehen, dass im Brandbereich im Gegensatz zum nicht Beflammten eine zusätzliche Extinktionsbande bei 1720 cm^{-1} entsteht. Die entstehende Bande kann ebenfalls einer Carbonyl- bzw. Amidstreckschwingung zugeordnet werden und könnte daher auch in reinem PA6 entstehen. Ein Vergleich mit beflamtem PA6 (Abbildung 83) aus demselben Batch wie dem compoundingierten Polymer legt jedoch nahe, dass die beschriebene Extinktionsbande nicht auftritt.

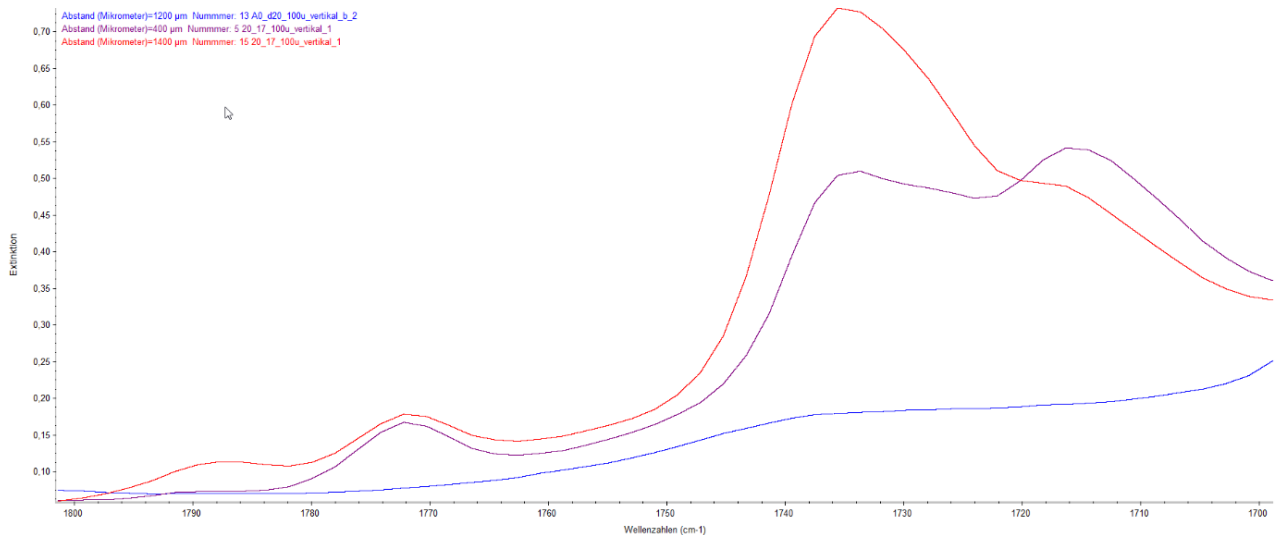


Abbildung 83: IR-Mapping Vergleich von reinem PA6 im Brandbereich (blau) mit flammgeschütztem PA6 mit Oxyimidether im beflamten Bereich (orange) und nicht beflamten Bereich (lila).

Da die Extinktionsbande bei 1720 cm^{-1} weder in reinem, gebranntem PA6 noch im ungebrannten, flammgeschützten Compound auftritt, gehört die Bande zu einem Produkt, welches durch Entstehen der glasartigen Schutzschicht und damit zum Flammenschutzmechanismus der Oxyimidether gehört. Die Carbonylgruppe des PA6 liefert eine Bande der CO-Streckschwingung, beginnend bei 1700 cm^{-1} . Eine Säureamidgruppe ist daher nicht für die zusätzliche Bande bei 1720 cm^{-1} verantwortlich. Insbesondere Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Imid- beziehungsweise Anhydridgruppen führen jedoch zu Extinktionsbanden im IR-Spektrum um $(1720 \pm 10)\text{ cm}^{-1}$.¹⁰³ Eine Carbonsäure kann jedoch nicht entstanden sein. Dafür fehlt die breite Bande der OH-Streckschwingung im 3000er-Bereich des Spektrums. Eine Anhydridgruppe lässt sich ebenfalls ausschließen. Eine Umlagerung des Oxyimids zum Anhydrid ist unwahrscheinlich. Die glasartige Schutzschicht besteht daher zumindest teilweise entweder aus einem durch den Oxyimidether gebildeten Imid oder die Schutzschicht besteht aus einem aus dem PA6 durch Hitze- und Oxyimidethereinfluss gebildeten Aldehyd beziehungsweise Keton.

Eine genauere Untersuchung dessen und damit des Flammenschutzmechanismus ist mittels Pyrolyse-Gelchromatografie/Massenspektrometrie (py-GC/MS) möglich.

Mittels analytischer py-GC/MS werden volatile Produkte und dadurch Abbaumechanismen bestimmt.¹⁰⁴ PA6 als Grundpolymer liefert dabei als Hauptprodukt, wie erwartet, Caprolactam (Abbildung 84). Mit größerer Retentionszeit von über 16 min werden laut Datenbank häufiger kleine Mengen an 2-Oxycyclododecanon freigesetzt. Da in der Datenbank 1,8-Diazacyclotetradecan-2,9-dion nicht bekannt ist, ist bei manuellem Vergleich 2-Oxycyclododecanon durch 1,8-Diazacyclotetradecan-2,9-dion zu ersetzen. Damit wird bei längerer Pyrolyse auch das Dimer des Caprolactams volatil frei. Durch β -H-Backbiting entstehen

außerdem diverse kleinere Amine wie 2-Octanamin, Propylamin und 2-Methoxyamin (Abbildung 84). Durch Ammonolyse kann außerdem Tetradecan-1-ol freierwerden.

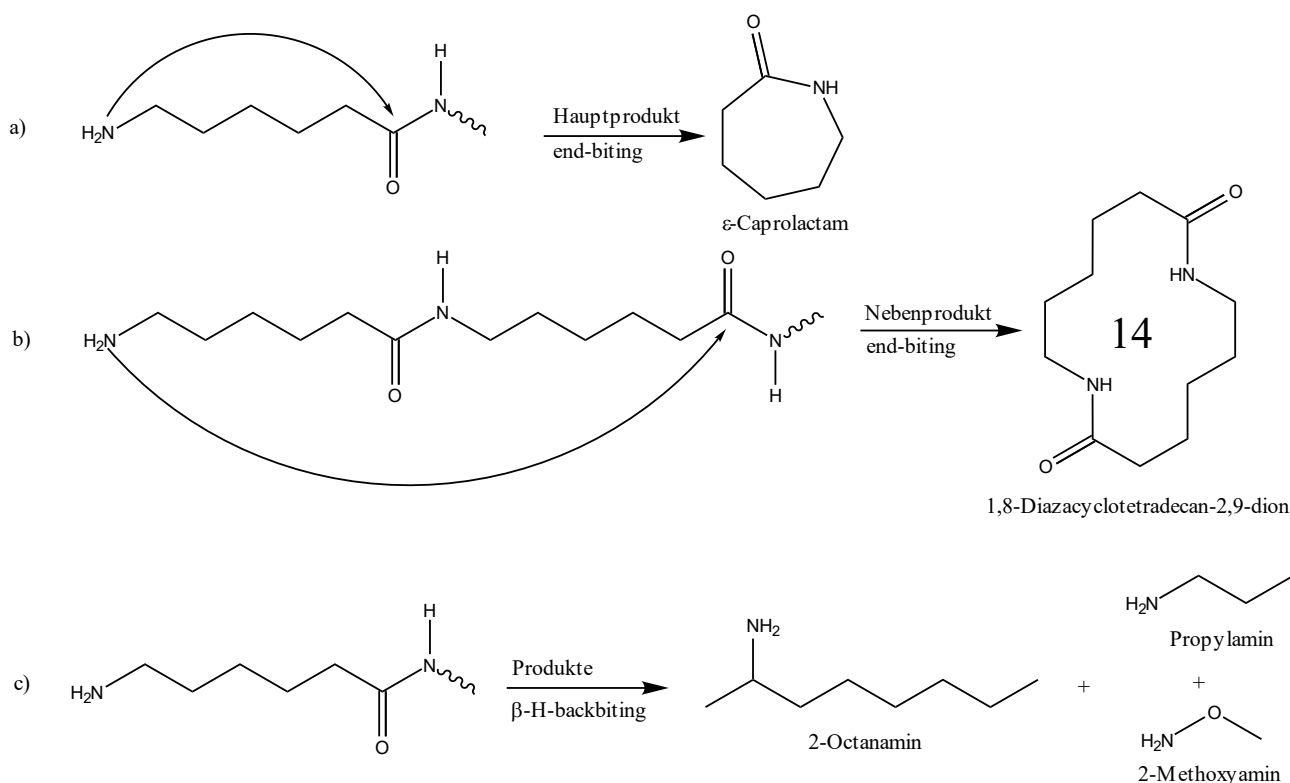


Abbildung 84: Pyrolysemechanismen von PA6. a) Hauptmechanismus: end-biting. b) Nebenprodukt beim end-biting. c) Nebenmechanismus: β -H-backbiting.

Im Unterschied zum Polymer werden Oxyimidether zum Phthalsäureanhydrid pyrolysiert (Abbildung 85). Außerdem entstehen durch mehrfache Spaltung und variable Umlagerungsprozesse kurzkettige Amine. Bei *p*PIBE sind dies beispielsweise 4-Methylhexan-2-amin und Ethylendiamin. Oftmals wird der Oxyimidether an den Brücken zwischen äußerem Phthalimid und den inneren Phthal-, Isophthal- oder Terephthalsäureresten gespalten. Durch Abspaltung des Sauerstoffatoms und weiterer Umlagerung entsteht aus dem mittleren Benzolring 1-Ethyl-4-methylbenzen, welches bei der Pyrolyse von *p*PIBE freigesetzt wird. Verbleibt das Sauerstoffatom stattdessen am Methylrest des mittleren Benzolrings, lagern sich zwei der 1-Methoxy-4-Methylbenzol Moleküle zu *Bis*-(*p*-tolyl)ethandion zusammen. Dieses große Molekül wird bei der Pyrolyse von *p*PIBE nach etwa 23 Minuten Retentionszeit abgegeben. Kurz zuvor desorbiert das durch Ringöffnungs-, Substitutions- und Ringschlussprozesse entstandene 9,10-Dihydro-9,9-dimethylacridin von der Säule (Abbildung 85).

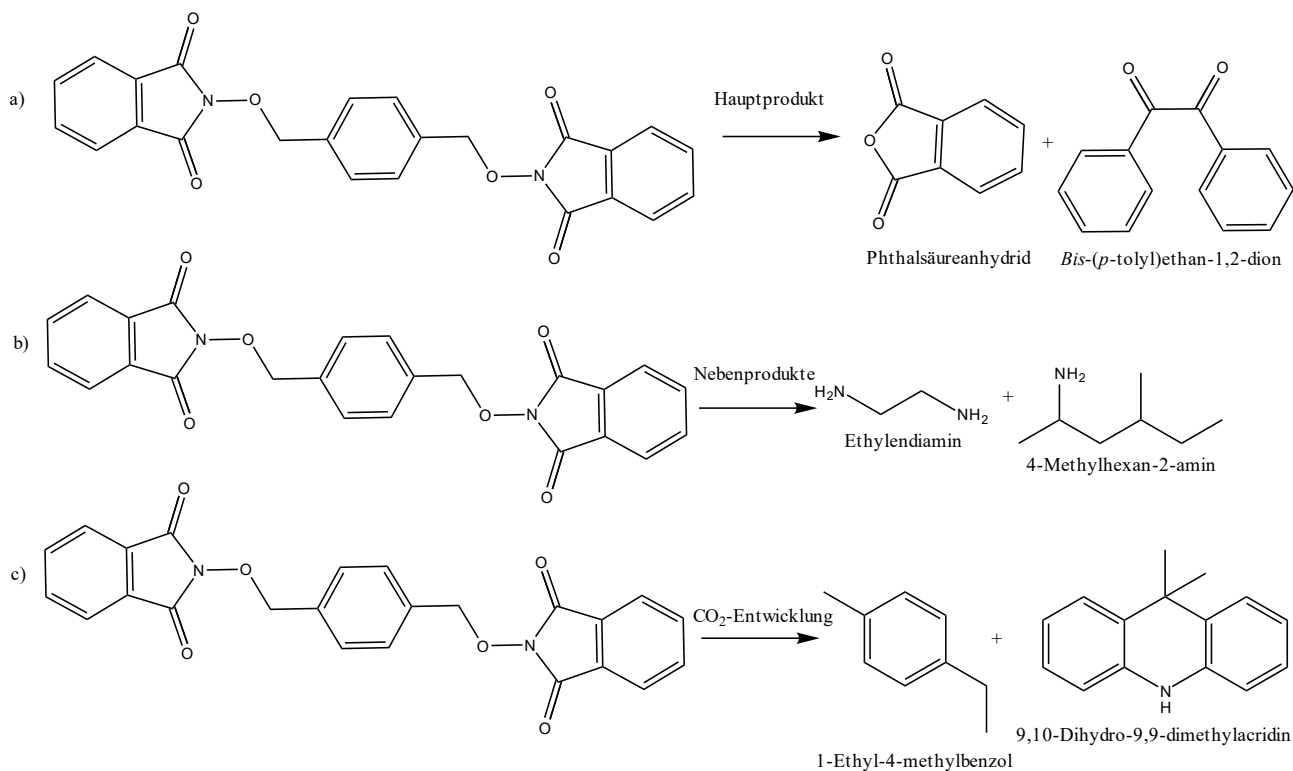


Abbildung 85: Pyrolyseprodukte von pPIBE.

Wird pPIBE als Flammenschutzmittel verwendet und die Pyrolyse des Compounds untersucht, treten Caprolactam und Phthalsäureanhydrid weiterhin auf (Abbildung 86). Die Hauptabbaumechanismen der einzelnen Komponenten werden daher nicht inhibiert. Allerdings wird mengenmäßig 4-Methylhexan-2-amin am meisten produziert. Weitere volatile Produkte der Pyrolyse der Einzelkomponenten treten bei der Pyrolyse des Compounds nicht auf. Damit wird die Dimerisierung des Caprolactams inhibiert und der β -H-Backbiting-Mechanismus vollständig umgangen. Stattdessen werden Hydrazincarboxylsäuremethylester, Glycolnitril und Glycerol-1-palmitat freigesetzt (Abbildung 86). Sowohl der Methylester als auch Glycolnitril können nur entstehen, wenn der Oxyimidether zwischen Stickstoff und Sauerstoff gespalten wird und dann über den Stickstoff das Polyamid angreift. Tendenziell wird durch pPIBE also der Anteil an kurzkettingen Kohlenwasserstoffen mit hoher Enthalpie vermindert. Dadurch sinkt die freigesetzte Wärmemenge. Zusätzlich wird bei allen Phthalimidbenzylethern bei niedrigen Temperaturen Hydrazin desorbiert.

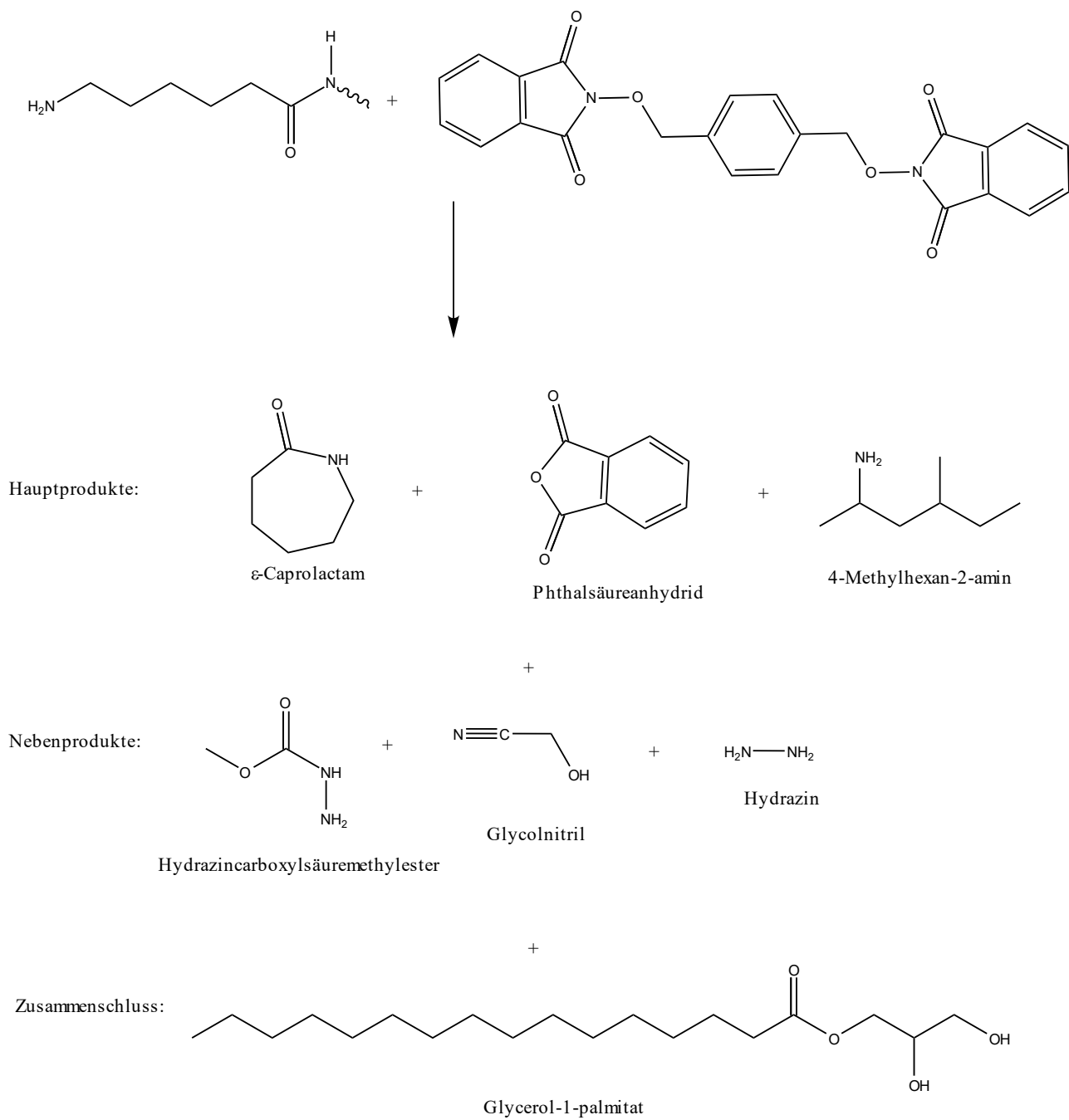


Abbildung 86: Pyrolyseprodukte des Compounds PA6 + 5% pPIBE.

Hydrazin reagiert bei höheren Temperaturen spontan unter Zersetzung zu Stickstoff und Ammoniak. Stickstoff als inertes Gas umgibt dann den Probekörper wie eine Schutzschicht. Zusätzlich führt das Ammoniak als starke Base zum Abbau der äußeren Polyamidschicht. Es entsteht die sichtbare Schutzschicht, die thermisch nur noch wenig abgebaut werden kann. Dieser Mechanismus tritt bei *o*PIBE, *m*PIBE und *p*PIBE gleichermaßen auf. Bei TBCU ist dies jedoch nicht der Fall, da kein Hydrazin desorbiert. Es entsteht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen keine Schutzschicht. Bei Compounds mit *o*PIBE wird im Gegensatz zu *p*PIBE die Dimerisierung des Capolactams nicht verhindert, sondern eher forciert. Ansonsten werden die kurzkettigen Amine aus der Pyrolyse des

reinen PA6 ebenfalls nicht freigesetzt. Hier kommt es zur Bildung von Doppelbindungen und Pyrolyseprodukten mit mehreren Stickstoffmolekülen. Die Doppelbindungen könnten dabei grundsätzlich durch den Mechanismus des β -H-Backbiting entstehen, sie entstehen jedoch nicht bei reinem PA6. Damit muss der Oxyimidether als Radikal- oder Protonenfänger wirken. Die radikalischen Bildungseigenschaften werden daher nochmals bestätigt. Das Pyrogramm von *m*PIBE kann hingegen als Durchschnitt der Pyrogramme von *o*PIBE und *p*PIBE gesehen werden. Bei *m*PIBE entstehen sowohl kurzkettige Amine, wie bei *p*PIBE, – beispielsweise 4-Methylhexan-2-amin – als auch *sec*-Butylnitril und Tetradecan-1-ol, wie bei *o*PIBE. Der Einfluss der Stellungsisomerie wird sehr deutlich. In *ortho*-Position wird das β -H-Backbiting in der Form wie bei reinem PA6 unterdrückt. Stattdessen wird die Bildung von Doppelbindungen forciert. In *para*-Position wird β -H-Backbiting vollständig inhibiert und kurzkettige Spaltprodukte nur durch den Angriff des Ethers generiert. Wird der Oxyimidether mit *meta*-Konfiguration verwendet, finden beide Prozesse statt. Dies liegt sowohl an sterischer Hinderung als auch an induktiven Effekten.

TBCU zeigt gegenteilig dazu bereits in allen vorher beschriebenen analytischen Tests ein anderes Verhalten. Dies ist auch bei der py-GC/MS der Fall. Der erste große Unterschied ist, dass beim Compound von PA6 + 5 % TBCU kein Hydrazin desorbiert und damit auch keine Schutzschicht aus inertem Stickstoffgas sowie eine Schutzschicht durch basischen Abbau in der kondensierten Phase entstehen kann. TBCU alleine pyrolysiert zu verschiedenen Benzolderivaten wie Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzacetaldehyd sowie Hydrazincarboxylsäuremethylester. Mengenmäßig ist Benzaldehyd dabei das Hauptprodukt. An kurzkettigen Produkten entstehen Kohlenstoffdioxid und 2-Amino-6-methylheptan. Im Compound ist von diesen Pyrolyseprodukten nur noch Hydrazincarboxylsäuremethylester vorhanden (Abbildung 87). Außerdem sind Caprolactam und die Dimere Hauptpyrolyseprodukte. Die Produkte des β -H-Backbiting beim PA6 entstehen nicht. Stattdessen entstehen kurzkettige Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen wie Isopren, Hex-2-en und 3-Methylbut-1-en (Abbildung 87). Aufgrund der Struktur des TBCU können sie nicht aus dem Oxyimidether entstanden sein. Da die Stickstofffunktionen fehlen, muss das TBCU in den β -H-Backbitingprozess eingreifen. Der innere, dreifache Harnstoffring wird gespalten und greift die Amidfunktionen des Polymers an. Es entstehen Octan-2-amin, 4-Aminobutan-1-ol, Butan-1-amin und Dodecan-1-amin (Abbildung 87). Freigesetztes Stickstoffgas wird nicht detektiert. Zur Bildung der Amine ist Energie notwendig, sodass TBCU dem Compound während des Brandes Energie entzieht und damit durch Kühlung wirkt. Allerdings wird dafür das Polyamid deutlich mehr gespalten als durch die anderen Oxyimidether, was in erhöhtem Abtropfen resultiert.

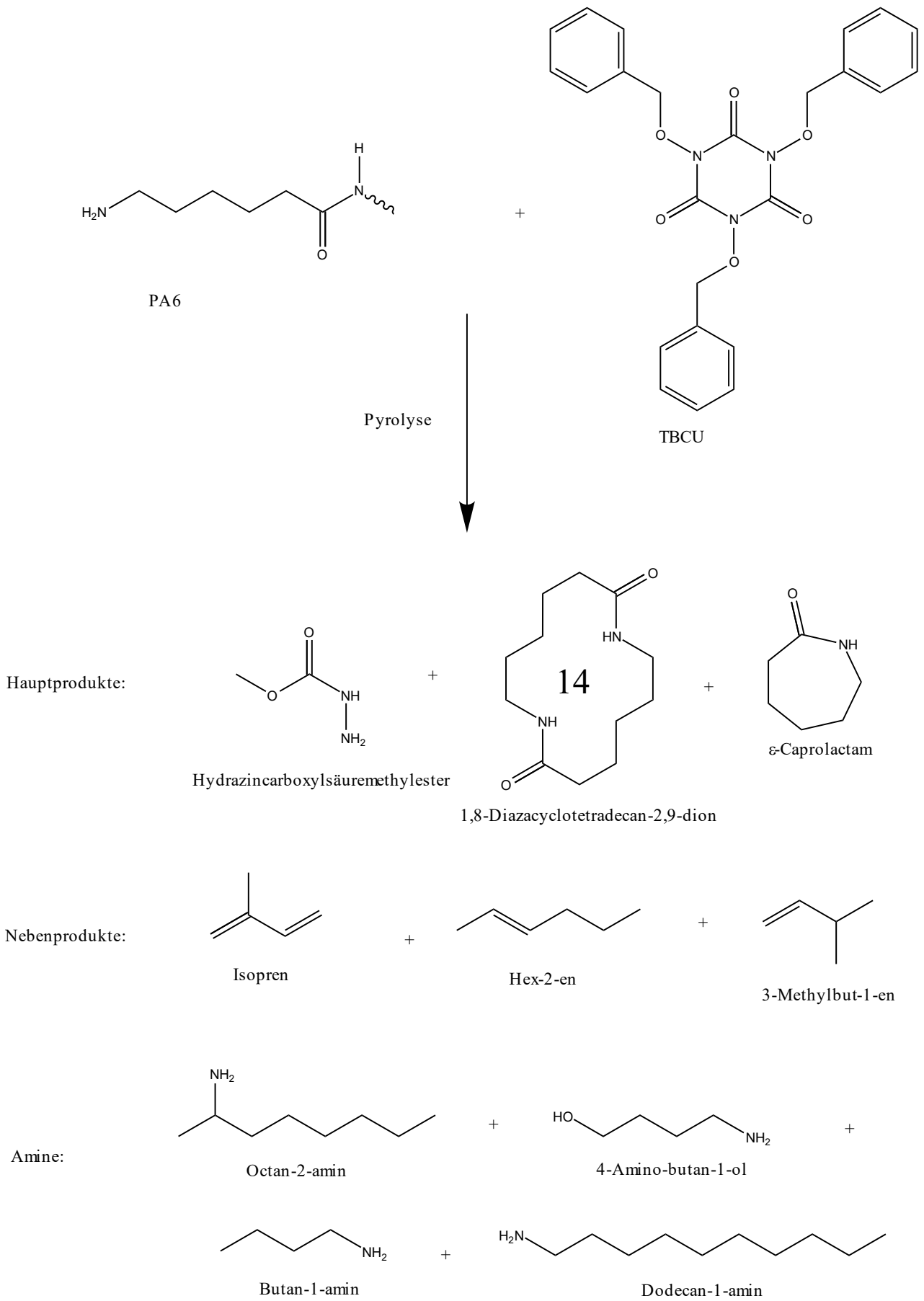


Abbildung 87: Pyrolyseprodukte von PA6 + 5% TBCU.

4.5.2 Zusammenfassung der Oxyimide als Flammenschutzmittel in PA6

Oxyimidester können im Gegensatz zu Oxyimidethern in PA6 aufgrund der provozierten Umesterung nicht eingesetzt werden. Daher beschränken sich die Auswertungen auf Oxyimidether in Polyamid. Oxyimidether in PA6 unterdrücken ionische Abbaueffekte und β -H-Backbiting in PA6. Sie wirken sowohl als Radikal-/Protonenfänger als auch als Stabilisatoren. *o*PIBE, *m*PIBE und *p*PIBE bilden eine Schutzschicht aus, indem desorbiertes Hydrazin thermisch in Ammoniak und Stickstoff gespalten wird. Der Ammoniak führt mit PA6 und dessen thermischen Pyrolyseprodukten zu Imidverbindungen, die eine sichtbare Schutzschicht um den Prüfstab bilden. Zusätzlich wirkt das entstehende Stickstoffgas als Barriere und Verdünnung. Im Gegensatz dazu wirkt TBCU eher über kühlende Effekte. Alle Oxyimidether besitzen eine geringere Wärmefreisetzung über einen längeren Zeitraum als reines PA6. Damit ist die Gesamtwärmefreisetzung zwar erhöht, die FIGRA und *CHF* sind jedoch vermindert. Der Brand ist damit durch die Zugabe von Oxyimidethern verlangsamt. Die Effektivität der Ether folgt dabei folgender Reihe:

meta-Konfiguration < *ortho*-Konfiguration < *para*-Konfiguration

Die phthalischen Oxyimidether sind dabei aufgrund des geringeren Kohlenstoffballastes effektiver und produzieren weniger Rauch als die naphthalischen Oxyimidether. Zusätzlich wird der LOI der Compounds heraufgesetzt, sodass die Entflammbarkeit des Polyamids abnimmt. Oxyimidether sind damit wirksame Flammenschutzmittel für Polyamid 6, welche sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase wirken.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Alle betrachteten Oxyimide lassen sich über verschiedene Reaktionen darstellen und aufreinigen. Die Temperaturstabilitäten sind dabei abhängig von der Größe des Ringsystems, vom Kohlenstoffballast, von der Art der verknüpfenden Gruppe, von der Anzahl der reaktiven Gruppen und von der Lage der Oxyimidgruppe. Eine schwache Färbung der Compounds tritt aufgrund der Färbung der Oxyimide auf, welche dem delokalisierten π -Elektronensystem inhärent ist.

Oxyimide sind als Synergisten in technischen Kunststoffen nicht geeignet, da sie in PA6 und PBT lediglich einen Antagonismus zeigen. Allerdings wirken sie dank der potenziell auftretenden Radikalgeneration als additive Flammenschutzmittel und können infolgedessen mit PBT und PA6 verarbeitet werden. Oxyimidester führen in Polyamiden jedoch zu einer Umesterung, was die Eignung als additives Flammenschutzmittel für PA6 negiert. Lediglich Oxyimidether sind in Polyamiden einsetzbar. Die Korngröße des Oxyimids spielt bei der Compoundierung eine signifikante Rolle, da sich die Erscheinung des Gleitmitteleffektes bei geringerer Korngröße reduziert und sich damit der Einfluss als Abtropfmittel bedingt steuern lässt. Die Wirkweise der Oxyimide steht daher im konstant diametralen Verhältnis von Abtropfmittel zu Radikalgeneration, was eine optimale Einarbeitungskonzentration der Oxyimide und ein differenziertes flammhemmendes Potenzial derer bedingt. Insbesondere gilt: Je stabiler die Oxyimide und je größer die Wechselwirkungen mit dem Polymer, desto geringer ist die Radikalbildungseffizienz und damit auch die Flammenschutzwirkung. Anknüpfend resultiert die folgende Effizienzreihe:

naphthalische Oxyimide < *meta*-Konfiguration < *ortho*-Konfiguration < *para*-Konfiguration

Zur näheren Betrachtung des Flammenschutzmechanismus wird unter anderem die weiterentwickelte Methode der Anwendung einer Infrarotkamera während der UL94-Brandprüfung gemäß Tabelle 2 genutzt. Generell gilt, dass Oxyimide einer einfachen Entzündung entgegenwirken und den LOI der Compounds maximieren. Bei genauer Betrachtung der Wirkweise muss zwischen Oxyimidestern und Oxyimidethern unterschieden werden.

Oxyimidester arbeiten in PBT sowohl in der kondensierten als auch in der Gasphase und verursachen eine veränderte Abbauroute. Durch Stickstofffreisetzung quillt der Probenkörper auf und in der Gasphase entsteht eine inerte Barriere zwischen Flamme und Compound. Außerdem wird diese Phase verdünnt und die Flamme durch Radikale vergiftet. Oxyimidester gelten dabei als Säurefänger und Stabilisatoren. Durch diese Wirkweise wird die thermische Degradation des PBTs unterbrochen und es entstehen hauptsächlich größere Abbauprodukte, die weniger volatil sind. Demzufolge wird sowohl die Gesamtwärmefreisetzung als auch die Rauchproduktion vermindert. Im Gegensatz dazu wird die Rußablagerung auf den Probekörpern durch Oxyimidester vergrößert. Sie wirken daher hauptsächlich durch Verdünnung, Radikalgeneration und Entstehung einer gasigen, inerten Schutzschicht.

In PA6 erzielen die Oxyimidether konträr zu den Oxyimidestern gute Flammresultate. Sie verhindern den ionischen Abbau von PA6 und unterdrücken den β -H-Backbiting-Pyrolysemechanismus des PA6. Zusätzlich wird die Dimerisierung des Caprolactams geschwächt oder zusätzliche Doppelbindungen in die Pyrolyseprodukte eingebaut, sodass Oxyimidether als Säure- bzw. Protonenfänger angesehen werden können. Die meisten Oxyimidether bilden im Gegensatz zu den Oxyimidestern durch desorbierendes Hydrazin eine Schutzschicht in der kondensierten Phase aus. Diese Schutzschicht entsteht dabei durch physikalische und chemische Prozesse. Mittels Bildung von Hydrazincarboxylsäuremethylester wird das Polyamid in der oberen Schicht des Prüfkörpers gespalten und zusätzlich Stickstoff freigesetzt. Damit ist nicht nur in der kondensierten Phase eine Barriere für die Energie der Flamme gegeben, sondern auch in der Gasphase ist eine Schicht durch inertes Gas aufgebaut worden. Folglich wird weniger Wärme freigesetzt, wenn auch über einen längeren Zeitraum. Dies ruft einen reduzierten FIGRA-Wert hervor und verlangsamt demnach generell den Brand. Durch die Ausbildung der Schutzschicht wird außerdem die Eindringtiefe bei CTI-Messungen vermindert. Die isolierenden Eigenschaften werden also verbessert. Somit agieren Oxyimidether durch Verdünnen, Ausbildung einer Schutzschicht und Radikalgeneration.

Da die Oxyimidether in PA6 bereits so gute Ergebnisse erzielt haben, kann an ihrer Optimierung weitergearbeitet werden. Weil Kohlenstoffballast die Flammresultate minimiert, wäre es zielführend, den Kohlenstoffanteil zu verringern. Allerdings ist das aromatische System essenziell für die Thermostabilität und verschiedene Eigenschaften wie Radikalgeneration und Stabilisierung. Dementsprechend ließen sich lediglich zwei Kohlenstoffatome zum Erhalt eines vollständig delokalisierten π -Elektronensystems entfernen. Um die Ausbildung der Schutzschicht noch weiter zu forcieren, sollte weiterer Stickstoff eingeführt werden. Am besten geschieht dies über Azofunktionen, um Verluste während Umlagerungsprozessen zu kohibieren. So kann sowohl die Bildung der Schutzschicht in der kondensierten Phase als auch die erhöhte Stickstofffreisetzung in der Gasphase intensiviert werden. Da die *para*-Konfiguration die besten Ergebnisse liefert und auch die meisten Wechselwirkungen mit PA6 besitzt, sollte sie beibehalten werden. Eine genauere Analyse von Oxyimiden als Flammresultatmittel auch in anderen technischen Kunststoffen und Polymeren bietet sich bei unverstärkten Materialien an, da die Wärmekonvektion unterdrückt und eine Schutzschicht ausgebildet werden kann. Auch eine Analyse von Oxyimiden als Stabilisatoren ist aufgrund ihrer Säure- und Protonenfängereigenschaften lohnenswert.

Generell können temperaturstabile Oxyimide, die hier dargestellt wurden, aufgrund ihrer Eigenschaften als radikalgenerierende Flammresultatmittel Anwendungen in technischen Kunststoffen wie PA6 finden. Ihr neuartiger Mechanismus mit Ausbildung einer glasartigen Schutzschicht in der kondensierten Phase bietet auch in anderen technischen Kunststoffen das Potenzial eines sehr guten Flammresultates bei minimaler Einarbeitungskonzentration.

6 Conclusion

All oxyimides considered can be prepared and purified via various reactions. The temperature stability depends on the size of the ring system, the carbon ballast, the nature of the linking group, the number of reactive groups, and the location of the oxyimide group. Weak coloring of the compounds occurs due to the coloring of the oxyimides, which is inherent to the delocalized π -electron system.

Oxyimides show only antagonism as synergists in PA6 and PBT and are therefore not suitable for use as synergists in engineering plastics. However, they act as additive flame retardants thanks to the radical generation that potentially occurs and, as a result, can be processed with PBT and PA6. Though oxyimide esters lead to transesterification in polyamides, which negates their suitability as additive flame retardants for PA6. Only oxyimide ethers are suitable for use in polyamides. The particle size of the oxyimide plays a significant role in compounding, since the appearance of the slip agent effect is reduced with a smaller particle size, and thus its influence as a dripping agent can be controlled to a limited extent. The mode of action of oxyimides is therefore in a constant diametrical relationship between dripping agent and radical generation, which implies an optimum incorporation concentration and a differentiated flame retardant potential. In particular, the more stable the oxyimides and the greater the interactions with the polymer, the lower the radical generation efficiency and thus the flame retardant effect. This results in the following efficiency series:

naphthalic oxyimides < *meta* configuration < *ortho* configuration < *para* configuration

For a closer look at the flame retardant mechanism, among others, the further developed method of applying an infrared camera during the UL94 fire test according to Table 2 is used. In general, oxyimides counteract simple ignition and maximize the LOI of compounds. When looking closely at the mode of action, a distinction must be made between oxyimide esters and oxyimide ethers.

Oxyimide esters work in PBT in both the condensed and gas phase, causing an altered degradation route. Nitrogen release swells the specimen and an inert barrier is created in the gas phase between the flame and the compound. In addition, this phase is diluted and the flame is poisoned by radicals. Oxyimide esters are considered acid scavengers and stabilizers in this process. This mode of action interrupts the thermal degradation of the PBT and mainly produces larger degradation products that are less volatile. Consequently, both total heat release and smoke production are reduced. In contrast, oxyimide esters increase the soot deposition on the test specimens. They therefore act mainly through dilution, radical generation and the formation of a gaseous, inert protective layer.

In PA6, the oxyimide ethers achieve good flame retardant results, contrary to the oxyimide esters. They prevent the ionic degradation of PA6 and suppress the β -H-backbiting pyrolysis mechanism of PA6. In addition, the dimerization of caprolactam is attenuated or additional double bonds are

incorporated into the pyrolysis products, so oxyimide ethers can be regarded as acid or proton scavengers. In contrast to oxyimide esters, most oxyimide ethers form a protective layer in the condensed phase by desorbing hydrazine. This protective layer is formed by physical and chemical processes. By generating hydrazine carboxylic acid methyl ester, the polyamide in the upper layer of the test specimen is cleaved and additional nitrogen is released. This not only provides a barrier to the energy of the flame in the condensed phase, but also builds up a layer of inert gas in the gas phase. Consequently, less heat is released, albeit over a longer period of time. This causes a lower FIGRA value and thus generally slows down the fire. The formation of the protective layer also reduces the penetration depth in CTI measurements. The insulating properties are thus improved. Hence, oxyimide ethers act through dilution, the formation of a protective layer and radical generation.

Since the oxyimide ethers in PA6 have already achieved such good results, further work can be done to optimize them. Because carbon ballast minimizes the flame retardant effect, it would be beneficial to reduce the carbon content. However, the aromatic system is essential for thermostability and various properties such as radical generation and stabilization. Accordingly, only two carbon atoms could be removed to obtain a fully delocalized π -electron system. To further force the formation of the protective layer, additional nitrogen should be introduced. This may be best done via azo functions to cohibit losses during rearrangement processes. In this way, both the formation of the protective layer in the condensed phase and the increased nitrogen release in the gas phase can be intensified. Since the *para* configuration gives the best results and also has the highest interactions with PA6, it should be retained. A more detailed analysis of oxyimides as flame retardants in other engineering plastics and polymers would be appropriate for unreinforced materials since heat convection can be suppressed and a protective layer can be formed. Analysis of oxyimides as stabilizers is also worthwhile due to their acid and proton scavenging properties.

In general, the temperature-stable oxyimides presented here can find applications in engineering plastics such as PA6 due to their properties as radical-generating flame retardants. Their novel flame retardant mechanism with the formation of a glassy protective layer in the condensed phase also offers the potential for very good flame retardancy at minimal incorporation concentration in other engineering plastics.

7 Apparativer Teil

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden auf einem NANOBAY 300 Spektrometer (^1H -NMR: 300 MHz, ^{13}C -NMR: 75 MHz) von BRUKER aufgenommen. In der Regel erfolgte die Aufnahme bei 298 K, lediglich bei der Untersuchung der Hoch-/Tiefeldverschiebung durch Radikalgeneration wurde ein Temperaturgradient von 120 K beginnend bei 303 K und endend bei 423 K jeweils in Temperaturschritten von 10 K genutzt. Als deuterierte Lösungsmittel dienten HFIP- d_2 sowie DMSO- d_6 , chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben. Als interner Standard der chemischen Verschiebung wurde Tetramethylsilan (0 ppm) verwendet. ^{13}C -NMR-Messungen wurden Protonen-entkoppelt vorgenommen. Zur Spektrenauswertung wurde die Software MestReNova x64-14.3.0-30573 genutzt.

Fourier Transformierte Infrarotspektren (IR)

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem NICOLET 8700 FTIR-Spektrometer mit einer SPECAC Golden-Gate Diamant-AbgeschwächteTotalReflexion-Einheit bzw. im Transmissionsmodus im Bereich von 4000 - 400 cm^{-1} . Die Auswertung erfolgte mit der Herstellersoftware OMNIC (Version 7.4). Charakteristische Peaks wurden auf Basis von Literaturangaben zugeordnet.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden auf einer TGA-DSC 1 von METTLER-TOLEDO unter Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} und einer Flussrate von 50 ml min^{-1} durchgeführt. Die Spektrenauswertung erfolgte mit der Software STARe Version 14.00.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Bestimmung von Schmelzpunkten bzw. Schmelzbereichen (T_m) erfolgte mit einer DSC 822e von METTLER-TOLEDO unter Stickstoffatmosphäre. Die Aufheizrate betrug 10 K min^{-1} . Es wurde der zweite Heizlauf für die Auswertung herangezogen. Die Messung erfolgte jeweils in Aluminiumtiegeln inklusive Deckel mit Loch mit Probenmengen von 5 - 10 mg. Die Spektrenauswertung wurde wiederum mit der Software STARe Version 14.00 durchgeführt.

Schmelzflussindex (MVR)

Die Bestimmung der Schmelze-Volumen-Fließrate (Melt Volume Flow Rate, MVR) erfolgte auf einem Schmelzindex-Prüfgerät vom Typ MI-2 des Herstellers Göttfert. Es wurde nach DIN EN ISO 1133-1 für PA6 mit einer Prüflast von 2,16 kg bei 235 °C und für PBT mit einer Prüflast von 2,16 kg bei 250 °C unter Verwendung einer Düse L/D = 8 mm /2,095 mm gemessen. Die Probenmenge an getrocknetem Granulat betrug jeweils 5 g. Zur Auswertung wurde jeweils der Mittelwert einer Dreifachbestimmung verwendet.

Yellowness-Index (YI)

Der Gelbheitsgrad wurde mit einem spectro-guide gloss Spektralfotometer (BYK-GARDNER) nach ASTM E313-98 an spritzgegossenen Brandprüfstäben bestimmt. Zur Auswertung wurde jeweils der Mittelwert aus Dreifachbestimmungen herangezogen.

Brandprüfung (UL94)

Die Brandprüfungen wurden in einer Prüfkammer UL94 Test Device der Firma Wazau nach DIN EN 60695-11-10 unter Ausschluss eines Atmosphären-austausches durchgeführt. Dazu wurde ein Prüfstab mit den Maßen 125 x 13 x 15 mm vertikal in die dafür vorgesehene Halterung eingespannt und 30 cm unterhalb des Probenkörpers Baumwollwatte platziert. Die Beflammung erfolgte mittels genormter 50 W Flamme einen Zentimeter unterhalb des Prüfstabes in einem Winkel von 20°. Erste und zweite Beflammung dauerten jeweils zehn Sekunden an und die Nachbrennzeiten wurden notiert. Während des gesamten Prozesses wurden der Verlauf, Beobachtungen und ein Entzünden der Watte dokumentiert. Die Klassifizierung erfolgte nach Tabelle 31.

Tabelle 31: Schema der Brandklassifizierung bei UL94-Brandprüfungen.⁶⁹

Brandklasse	V-0	V-1	V-2
Nachbrennzeit nach einer Beflammung	< 10 s	< 30 s	< 30 s
Summe aller Nachbrennzeiten	< 50 s	< 250 s	< 250 s
Nachbrenn-/Nachglühzeit nach der zweiten Beflammung	< 30 s	< 60 s	< 60 s
Brennt/Glüht bis zur Halterung?	Nein	Nein	Nein
Baumwollwatte entzündet?	Nein	Nein	Ja

Kann ein Prüfkörper nicht in dieses Schema eingeordnet werden, erhielt er die Klassifizierung „nicht bestanden“ (n. b.).

Infrarotkamera (IR-Kamera)

Zur Analyse des Flammenschutzverhaltens während der UL94-Brandprüfung wurde eine Infrarotkamera PI 400 der Firma Optris mit ungekühltem Focal Plane Arrays Detektor verwendet. Die Kamera wurde in einem Abstand von 45 cm zum Probenkörper mit paralleler Fokussierung zu diesem in der Brandprüfkammer installiert. Sie besitzt eine optische Auflösung von 382 x 288 Pixeln mit einer Kalibration für den Temperaturbereich von 150 °C – 900 °C. Die Aufnahme der Videos und Momentaufnahmen erfolgte mit Hilfe der Software Optris PI Connect und die grafische Auswertung mittels Origin 2021b.

Glow Wire Ignition Test (GWIT)

Die Glühdrahtprüfung wurde mit einem Glühdrahtprüfgerät GPG 3 von Fischer Elektronik nach IEC 60695-2-13 an 1,5 mm dicken Platten durchgeführt.

Kriechstromprüfung (CTI)

Die Kriechstromprüfung wurde nach DIN EN 60112_2003 mit 3 mm dicken Prüfstäben und nach ISO 3167 ohne Elektrolytverlust an einem PTL-Kriechstrom-Prüfgerät M 31 von PL durchgeführt. Die Elektrolytmischung wurde vor den Prüfungen frisch angesetzt und die Messkammer nach jeder Messung abgetrocknet.

Limiting Oxygen Index (LOI)

Der LOI wurde mittels Sauerstoff-Index-Analysegerät von Taurus Instruments an 1,5 mm dicken Prüfstäben mit genormter Brennerflamme bestimmt.

Cone-Kalorimetrie

Die Cone-Kalorimetrie wurde an einem Cone-Kalorimeter der Firma Wazau nach ISO 5660-1 durchgeführt. Dazu wurden Platten mit einer Oberfläche von 100 cm² und einer Dicke von 1,6 mm – 3,6 mm in horizontaler Orientierung mit 35 kW/m² aus einer Entfernung von 25 mm beflammt. Die Energieeinstellung betrug 13,1 MJ/kg.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Molekulargewichtsuntersuchung wurden Lösungen einer Konzentration von 2 g/L hergestellt. Die Analyse erfolgte an einer SEC 1100 von Agilent Technologies. Als Säulensatz wurden drei PSS-PFG Säulen (Porositäten 1000 Å, 300 Å und 100 Å) mit einer PFG-Vorsäule verwendet. Als Eluent wurde Hexafluoroisopropanol mit 50 mmol F₃CCOOH mit einer Flussrate von 1 mL/min bei 30°C genutzt. Die injizierte Probenmenge betrug 100 µL. Die Kalibrierung der Anlage erfolgte mit einem Polymethylmethacrylat-Standard im Molekulargewichtsbereich von 410 - 820000 g/mol. Die Auswertung der Messergebnisse wurde mit der Software PSS WinGPC Unity Version 8 durchgeführt.

Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (py-GC/MS)

Für eine py-GC/MS wurde die Probe durch eine Kombination aus Pyrolysatoren Py2020iD, Autosampler AS-1020E und Cryotrap MJT – 1030 EX der Firma Frontier Lab pyrolysiert. Die Gaschromatographie und Massenspektrometrie wurde mit einem QP2010 Plus von Shimadzu durchgeführt. Die verwendete, mit Polyphenylmethylsiloxan beschichtete Säule Ultra Alloy 5 der Firma Frontier Lab hat eine Länge von 30 m, einen Innendurchmesser von 0,25 mm und wird mit dem Trägergas Helium durchspült. 250 µg bis 300 µg der Probe wurden bei einer Temperatur von 320 °C injiziert. Die Pyrolysetemperatur betrug 300 °C bei einer Pyrolysezeit von 5 Minuten. Die Ofentemperatur der GC betrug 40 °C und die Temperatur der Ionenquelle der MS 260 °C. Die Auswertung erfolgte mit der Software OpenChrom von Lablicate (Version 1.4.0)

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden an einem REM SM300 von Topcon an verschiedenen Stellen der Brandprüfkörper angefertigt. Dazu wurden die Proben vor der Messung mit Graphitklebepads auf Probenhaltern befestigt und mit Gold für 360 s besputtert.

Lichtmikroskopie

Die Bildaufnahmen wurden mit einem Lichtmikroskop der Firma Olympus (Hamburg, Deutschland) vom Typ BX50 bei unterschiedlicher Vergrößerung erstellt. Das Mikroskop wurde U-Plan-Objektiven und einer digitalen Farbkamera des Typs XC50 ausgestattet, sodass die Bilder direkt durch das Okular aufgenommen und verwendet worden sind.

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Die EDX-Messungen wurden auf einem fokussierten Zweistrahl-Ionen-Mikroskop JIB 4600F der Firma Jeol mit einem WEDX Detektor INCAEnergy 350 der Firma Oxford bei 30 kV im Fachbereich der Materialwissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt ausgeführt. Die Messung fand unter Luft bei Raumtemperatur statt und wurde anschließend mit der zugehörigen Software ausgewertet.

8 Experimentalteil

8.1 Material und Reaktionsbedingungen

Soweit nicht anders vermerkt, wurden sämtliche Reaktionen unter Stickstoffatmosphäre in Standardglasapparaturen mit Magnetrührer und Rückflusskühler durchgeführt.

Sämtliche Chemikalien und Lösungsmittel wurden aus kommerziellen Quellen (VWR, Sigma Aldrich, Merck, ...) bezogen und, falls nicht anders vermerkt, ohne Aufreinigung oder Trocknungsprozess verwendet.

Folgende Polymere und Additive wurden genutzt (Tabelle 32).

Tabelle 32: Verwendete Polymere und Additive.

Komponente	Herstellerbezeichnung (Hersteller/Lieferant)	Weitere Informationen
Polyamid 6	Durethan B30 S (Lanxess)	unverstärkt, nicht additiviert
Polybutylenterephthalat	Ultradur B 4500 (BASF)	unverstärkt, nicht additiviert
Polypropylen	Inspire 153 (Braskem)	nicht additiviert
Zinkdiethylphosphinat	Exolit OP950 (Clariant)	---
Phosphazen	SPB 100 (Otzuka Chemical)	---
4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol	FRX OL 5000 (Nofia Homopolymers)	---
1,2,3-Propantriolboronkomplex	Graftasynth HFFR (Graft Polymer)	---
Aluminiumdiethylphosphinat	Exolit OP935 (Clariant)	Kleine Korngröße
Aluminiumdiethylphosphinat	Exolit OP1230 (Clariant)	Große Korngröße
<i>Bis</i> (2,4-di-tert-(butylphenyl)pentaerythritol)diphosphat	Songnox 6260 pw (Songwon)	---

Melamincyanurat	Melapur MC50 (BASF)	---
Melaminborat	Melagard MB (Italmatch Chemicals)	---
Zinkstannat	Flamtard S (William Blythe)	---
Silikatbeschichtetes Aluminiumhydroxid	Hydrafil 744 (HPF)	---
1:1 Gemisch von Calciumborat und Calciumsilikat	FR 1120 (ICL Industrial Group)	---
Bromiertes Polystyrol	FR 803P (ICL Industrial Group)	---
Bromiertes Polyacrylat	FR 1025 (ICL Industrial Group)	---
1:1 Gemisch von Monostearylphosphat und Distearylphosphat	ADK Stab AX-71™ (Adeka Palmarole)	Stabilisator

8.2 Synthesen

Synthese von *N*-Hydroxynaphthalimid⁸⁴

20,61 g (0,104 mol, 2,0 eq) Naphthalanhydrid werden in 400 ml Ethanol gelöst. Es folgt eine langsame Zugabe von 10,84 g (0,156 mol, 3,0 eq) Hydroxylamin-Hydrochlorid und 13,11 g (0,156 mol, 3,0 eq) Natriumhydrogencarbonat. Es wird zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wird in Wasser und Salzsäure aufgeschlämmt, filtriert und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 84 % (d. Th.) orange-gelber Feststoff $T_m = 230\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 10.7$ (s, 1H, OH), 8.5 (m, 2H, Ar-CH), 7.9 (dd, 2H, Ar-CH) ppm.

IR: 3066 cm⁻¹ R₂-NOH, 2827 cm⁻¹ R-CO-R, 1768 cm⁻¹ R-CO-R, 1703 cm⁻¹ R-CO-R, 1653 cm⁻¹ R₂-NR, 1580 cm⁻¹ R₂-NOH, 1230 cm⁻¹ ArCONR₂, 905 cm⁻¹ – 724 cm⁻¹ Ar-H

Synthese von *O,O'*-phthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Phthanap)

2,58 g (0,014 mol, 3,0 eq) *N*-Hydroxynaphthalimid werden bei 45 °C in 125 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend werden 10 ml (0,13 mol, 9,3 eq) Pyridin zugegeben und 15 min bei 45 °C gerührt. Nach der Zugabe von 0,92 g (0,004 mol, 1,0 eq) Phthaloyldichlorid werden weitere fünf Stunden bei 45 °C und 15h bei Raumtemperatur gerührt. Filtration und Waschen mit Salzsäure führt zum Rohprodukt. Zur Aufreinigung wird eine zweitägige Soxhletextraktion in 400 ml Tetrahydrofuran durchgeführt.

Ausbeute: 85 % (d. Th.) farbloses Pulver $T_m = 270\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 9.4$ (m, 8H, CH-naphthal), 9.0 (dd, 4H, CH-phthal), 8.6 (m, 4H, CH-naphthal), 8.5 (dt, 4H, CH-phthal) ppm.

¹³C-NMR (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 61.9, 55.4, 51.5, 51.4, 48.1, 48.0, 47.9, 46.4, 46.1, 45.3, 41.8, 41.7, 41.6, 41.3, 40.8$ ppm.

Synthese von *O,O'*-isophthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Isonap)⁸²

5,74 g (0,027 mol, 3,0 eq) *N*-Hydroxynaphthalimid werden bei 45 °C in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend werden 20 ml (0,25 mol, 9,3 eq) Pyridin zugegeben und 15 min bei 45 °C gerührt. Nach der Zugabe von 1,83 g (0,009 mol, 1,0 eq) Isophthalsäuredichlorid werden weitere sechs Stunden bei 45 °C und 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Filtration und Waschen mit Salzsäure führt zum Rohprodukt. Zur Aufreinigung wird eine zweitägige Soxhletextraktion in 400 ml Tetrahydrofuran durchgeführt.

Ausbeute: 88 % (d. Th.) farbloses Pulver $T_m = 343\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 9.4$ (s, 4H, CH-naphthal), 9.1 (d, 8H, CH-naphthal), 8.8 (s, 1H, CH-phthal), 8.5 (s, 3H, CH-phthal) ppm.

¹³C-NMR (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 162.2, 137.9, 137.6, 134.5, 134.1, 132.9, 131.4, 127.8$ ppm.

Synthese von *O,O'*-terephthaloyl-*bis-N,N'*-naphthalimid (Terenap)⁸²

5,74 g (0,027 mol, 3,0 eq) *N*-Hydroxynaphthalimid werden bei 45 °C in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend werden 20 ml (0,25 mol, 9,3 eq) Pyridin zugegeben. Nach der Zugabe von 1,83 g (0,009 mol, 1,0 eq) Terephthalsäuredichlorid werden weitere sechs Stunden bei 45 °C und 28 h bei Raumtemperatur gerührt. Filtration und Waschen mit Salzsäure führt zum Rohprodukt. Zur Aufreinigung wird eine zweitägige Soxhletextraktion in 400 ml Tetrahydrofuran durchgeführt.

Ausbeute: 92 % (d. Th.) farbloses Pulver $T_m = 370\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 9.5$ (s, 4H, CH-phthal), 9.1 (m, 8H, CH-naphthal), 8.6 (d, 4H, CH-naphthal) ppm.

¹³C-NMR (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 161.6, 137.9, 134.5, 131.0, 127.9, 121.0, 120.7$ ppm.

Synthese von *tris(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)benzene-1,3,5-tricarboxylat* (Trimesinap)

2,47 g (0,0116 mol, 3,0 eq) *N*-Hydroxynaphthalimid und 1,05 ml (0,013 mol, 3,4 eq) Pyridin werden in 42 ml trockenem Aceton gelöst und auf 5 °C abgekühlt. Unter Rühren und Kühlung wird langsam ein Gemisch aus 0,7 ml (0,0038 mol, 1,0 eq) Trimesitylchlorid in 9,5 ml Aceton zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend eine Stunde bei 5 °C gerührt und zwölf Stunden bei Raumtemperatur. Nach Beenden der Reaktion wird das Produkt filtriert und mit Salzsäure sowie Wasser gewaschen.

Ausbeute: 70 % (d. Th.) gelbliches Pulver $T_m = 389\text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 10.1$ (d, 3H, CH-benz), 9.3 (m, 8H, CH-naphthal), 8.5 (t, 6H, CH-naphthal) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 169.5, 161.7, 138.2, 137.8, 134.5, 132.6, 130.1, 128.5, 127.9, 127.8$ ppm.

Synthese von *O,O'*-phthaloyl-*bis-N,N'*-phthalimid (Phthaphal)

4,4 g (0,027 mol, 3,0 eq) *N*-Hydroxyphthalimid werden bei 45 °C in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst und 20 ml (0,25 mol, 9,3 eq) Pyridin zugegeben. Nach Zugabe von 1,83 g (0,009 mol, 1,0 eq) Phthaloyldichlorid wird für vier Stunden bei 45 °C gerührt und 32 h bei Raumtemperatur. Nach Filtration und Waschen mit Salzsäure und Wasser wird das Rohprodukt erhalten. Zur Aufreinigung wird eine zweitägige Soxhletextraktion in 400 ml Tetrahydrofuran durchgeführt.

Ausbeute: 12 % (d. Th.) farbloses Pulver $T_m = 208\text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 8.6$ (d, 4H, CH-benz), 8.5 (m, 12H, CH-phthal/CH-benz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 167.6, 163.1, 136.0, 129.2, 125.1, 124.7$ ppm.

Synthese von *O,O'*-isophthaloyl-*bis-N,N'*-phthalimid (Isophthal)

4,4 g (0,027 mol, 3,0 eq) *N*-Hydroxyphthalimid werden bei 45 °C in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst und 20 ml (0,25 mol, 9,3 eq) Pyridin zugegeben. Nach Zugabe von 1,83 g (0,009 mol, 1,0 eq) Isophthaloyldichlorid wird für vier Stunden bei 45 °C gerührt und 28 h bei Raumtemperatur. Nach Filtration und Waschen mit Salzsäure und Wasser wird das Rohprodukt erhalten. Zur Aufreinigung wird eine zweitägige Soxhletextraktion in 400 ml Tetrahydrofuran durchgeführt.

Ausbeute: 83 % (d. Th.) farbloses Pulver $T_m = 318\text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 8.8$ (td, 1H, CH-benz), 8.6 (dd, 2H, CH-benz), 8.0 (m, 9H, CH-phthal, CH-benz) ppm.

Synthese von *O,O'*-terephthaloyl-*bis-N,N'*-phthalimid (Terephthal)

4,4 g (0,027 mol, 3,0 eq) *N*-Hydroxyphthalimid werden bei 45 °C in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst und 20 ml (0,25 mol, 9,3 eq) Pyridin zugegeben. Nach Zugabe von 1,83 g (0,009 mol, 1,0 eq) Terephthaloyldichlorid wird für vier Stunden bei 45 °C gerührt und 28 h bei Raumtemperatur. Nach Filtration und Waschen mit Salzsäure und Wasser wird das Rohprodukt erhalten. Zur Aufreinigung wird eine zweitägige Soxhletextraktion in 400 ml Tetrahydrofuran durchgeführt.

Ausbeute: 86 % (d. Th.) farbloses Pulver

$T_m = 309\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 9.8$ (m, 4H, CH-phthal), 8.7 (m, 12H, CH-phthal, CH-benz) ppm.

¹³C-NMR (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 164.8, 162.6, 148.2, 141.7, 138.2, 136.5, 133.2, 130.2, 128.2, 128.1, 125.3$ ppm.

Synthese von *tris*(1,3-dioxisoindolin-2-yl)benzene-1,3,5-tricarboxylat (Trimesiphthal)

4,04 g (0,0232 mol, 3,0 eq) *N*-Hydroxynaphthalimid und 2,1 ml (0,026 mol, 3,4 eq) Pyridin werden in 93 ml trockenem Aceton gelöst und auf 5 °C abgekühlt. Unter Rühren und Kühlung wird langsam ein Gemisch aus 2,04 g (0,0077 mol, 1,0 eq) Trimesitylchlorid in 9,5 ml Aceton zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend eine Stunde bei 5 °C gerührt und zwölf Stunden bei Raumtemperatur. Nach Beenden der Reaktion wird das Produkt filtriert und mit Salzsäure sowie Wasser gewaschen.

Ausbeute: 78 % (d. Th.) farbloses Pulver

$T_m = 318\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 8.9$ (m, 2H, CH-benz), 8.5 (tt, 1H, CH-benz), 8.0 (m, 12H, CH-phthal) ppm.

Synthese von α,α' -*Bis*(phthalimide-*N*-oxy)-*o*-xylen (*o*PIBE)

2,93 g (0,0111 mol, 1,0 eq) α,α' -dibromo-*o*-xylen und 3,68 g (0,0226 mol, 2,0 eq) *N*-Hydroxyphthalimid werden in 60 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die Lösung wird auf etwa 75 °C erhitzt. Nachdem 3,5 ml (0,025 mol, 2,0 eq) Triethylamin zugegeben wurden, wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 min mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 75 % (d. Th.) farbloses Pulver

$T_m = 291\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 8.5$ (dtd, 8H, CH-phthal), 8.2 (dd, 2H, CH-benz), 8.0 (dd, 2H, CH benz), 6.3 (s, 4H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 167.3, 136.0, 133.2, 132.4, 130.7, 128.1, 124.6, 78.4$ ppm.

Synthese von α,α' -Bis(phthalimide-*N*-oxy)-*m*-xylen (*m*PIBE)

2,93 g (0,0111 mol, 1,0 eq) α,α' -dibromo-*m*-xylen und 3,68 g (0,0226 mol, 2,0 eq) *N*-Hydroxyphthalimid werden in 60 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die Lösung wird auf etwa 75 °C erhitzt. Nachdem 3,5 ml (0,025 mol, 2,0 eq) Triethylamin zugegeben wurden, wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 min mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 67 % (d. Th.) farbloses, kristallines Pulver $T_m = 292$ °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 8.5$ (m, 8H, CH-phthal), 8.3 (s, 1H, CH-benz), 8.2 (m, 2H, CH-benz), 8.0 (m, 1H, CH-benz), 5.9 (s, 2H, CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 167.3, 136.0, 133.9, 131.9, 131.7, 129.5, 128.0, 124.7, 80.5$ ppm.

Synthese von α,α' -Bis(phthalimide-*N*-oxy)-*p*-xylen (*p*PIBE)

2,93 g (0,0111 mol, 1,0 eq) α,α' -dibromo-*p*-xylen und 3,68 g (0,0226 mol, 2,0 eq) *N*-Hydroxyphthalimid werden in 60 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die Lösung wird auf etwa 75 °C erhitzt. Nachdem 3,5 ml (0,025 mol, 2,0 eq) Triethylamin zugegeben wurden, wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 min mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 86 % (d. Th.) farbloses Pulver $T_m = 307$ °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 8.5$ (dtd, 8H, CH-phthal), 8.1 (s, 4H, CH-benz), 5.9 (s, 4H, CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 167.3, 136.0, 134.9, 130.7, 128.0, 124.6, 80.3$ ppm.

Synthese von α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*o*-xylen (*o*NIBE)

2,40 g (0,0055 mol, 1,0 eq) α,α' -dibromo-*o*-xylen und 1,48 g (0,0110 mol, 2,0 eq) *N*-Hydroxynaphthalimid werden in 60 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die Lösung wird auf etwa 75 °C erhitzt. Nachdem 1,25 ml (0,0125 mol, 2,0 eq) Triethylamin zugegeben wurden, wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 min mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 76 % (d. Th.) rosafarbenes Pulver $T_m = 304$ °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 9.2$ (d, 4H, CH-naphthal), 8.9 (d, 4H, CH-naphthal), 8.4 (m, 4H, CH-naphthal), 8.2 (q, 2H, CH-benz), 8.1 (dd, 2H, CH-benz), 6.4 (s, 4H, CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 164.6, 137.2, 133.9, 133.2, 132.5, 132.4, 130.6, 127.6, 127.5, 121.2, 77.2$ ppm.

Synthese von α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*m*-xylen (*m*NIBE)

2,40 g (0,0055 mol, 1,0 eq) α,α' -dibromo-*m*-xylen und 1,48 g (0,0110 mol, 2,0 eq) *N*-Hydroxynaphthalimid werden in 60 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die Lösung wird auf etwa 75 °C erhitzt. Nachdem 1,25 ml (0,0125 mol, 2,0 eq) Triethylamin zugegeben wurden, wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 min mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 70 % (d. Th.) farbloses Pulver $T_m = 287\text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 9.4$ (d, 6H, CH-naphthal), 9.0 (dd, 6H, CH-naphthal), 8.5 (m, 1H, CH-benz), 8.2 (d, 2H, CH-benz), 8.1 (t, 1H, CH-benz), 5.9 (s, 4H, CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 164.5, 137.3, 134.1, 133.5, 131.7, 127.7, 121.1, 79.3$ ppm.

Synthese von α,α' -Bis(naphthalimide-*N*-oxy)-*p*-xylen (*p*NIBE)

4,81 g (0,0111 mol, 1,0 eq) α,α' -dibromo-*p*-xylen und 2,93 g (0,0226 mol, 2,0 eq) *N*-Hydroxynaphthalimid werden in 60 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die Lösung wird auf etwa 75 °C erhitzt. Nachdem 3,5 ml (0,0250 mol, 2,0 eq) Triethylamin zugegeben wurden, wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 min mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 80 % (d. Th.) gelbliches Pulver $T_m = 313\text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 8.8$ (m, 12H, CH-naphthal), 6.1 (m, 4H, CH-benz), 5.0 (s, 4H, CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 174.6, 142.2, 137.2, 133.9, 127.7, 85.8$ ppm.

Synthese von 1,3,5-Tribenzyloxycyanurat (TBCU)

1,60 g (0,010 mol, 1,0 eq) *O*-Benzyloxyaminhydrochlorid, 2,14 g (0,010 mol, 1,0 eq) Diphenylcarbonat und 2,44 g (0,020 mol, 2,0 eq) 4-Dimethylaminopyridin werden gemischt und ohne Rühren für 20 min auf 120 °C erhitzt. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und für mindestens 1,5 h stehen gelassen. Anschließend werden 10 ml Methanol zugegeben und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das Rohprodukt mit 20 ml eiskaltem Methanol gewaschen. Die Trocknung findet bei 80 °C unter Vakuum statt.

Ausbeute: 18 % (d. Th.) farblose Kristalle $T_m = 270\text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 7.5$ (dtd, 15H, CH-benz), 5.1 (s, 4H, CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 145.5, 134.2, 130.2, 129.7, 129.0, 79.1$ ppm.

Synthese von (P2OID)

2,67 ml (0,0244 mol, 1,0 eq) Anisol und 5,0 g (0,0244 mol, 1,0 eq) 2-Iodopyridin werden in 100 ml Dichlormethan gelöst. 16,84 g (0,0976 mol, 4,0 eq) *m*-Chlorperbenzoesäure und 6,4 ml (0,0732 mol, 3,0 eq) Trifluormethansulfonsäure werden zugegeben und 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 15 min bei 0 °C gerührt. Das Produkt wird filtriert.

Ausbeute: 45 % (d. Th.) orangene Kristalle $T_m = 132\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 7.9$ (ddt, 1H, Ar-CH-N), 7.8 (s, 4H, CH-phthal), 7.7 (ddd, 1H, Ar-CH-*para*-N), 7.6 (m, 1H, Ar-CH-*meta*-N), 6.8 (m, 1H, Ar-CH) ppm.

Synthese von (P3OID)

0,67 ml (0,0122 mol, 1,0 eq) Anisol und 1,25 g (0,0122 mol, 1,0 eq) 3-Iodopyridin werden in 50 ml Dichlormethan gelöst. 4,21 g (0,0400 mol, 4,0 eq) *m*-Chlorperbenzoesäure und 1,6 ml (0,0350 mol, 3,0 eq) Trifluormethansulfonsäure werden zugegeben und 30 min bei 60 °C gerührt. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und 15 min bei 0 °C gerührt. Das Produkt wird filtriert.

Ausbeute: 35 % (d. Th.) braune Kristalle $T_m = 150\text{ °C}$

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 7.9$ (m, 2H, CH-N), 7.8 (s, 4H, CH-phthal), 7.7 (ddd, 1H, CH-*para*-N), 7.5 (t, 1H, CH-*meta*-N) ppm.

8.3 Compoundierung und Probenpräparation

Zur Überprüfung der flammschützenden Wirkung wurden die jeweiligen Flammschutzmittel für mindestens 12 h in einem Muffelofen bei 80 °C unter Vakuum getrocknet und vor der Compoundierung in einem Mörser fein gemahlen. Die Additive wurden in den jeweils angegebenen Massenprozenten mit dem ebenfalls getrockneten Polymer zu einer Gesamtmasse von 500 g in einem Kunststoffbeutel mit Zippverschluss intensiv mittels Schütteln durchmischt und portionsweise in die Vorlage des Labor-Doppelschnecken-Extruders gegeben. Zur Compoundierung wurde ein paralleler, gleichläufiger Doppelschnecken-Extruder vom Typ PROCESS 11 der Firma THERMO SCIENTIFIC™ mit volumetrischem Einschneckendosierer, Runddüse ($d = 2,0\text{ mm}$) und Vakuumentgasung verwendet. Die Compounds wurden mit einer Drehzahl von 10 rpm eingetragen und mit 150 rpm ausgetragen. Abbildung 88 stellt die verwendete Schneckenkonfiguration des Extruders dar.

9 Anhang

a. MVR-Werte der synergistischen Untersuchungen und von PA6 mit Oxyimidestern

Tabelle 34: MVR-Werte von PBT flammgeschützt mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.

Flammschutzmittel	Menge	Synergist	Menge	MVR-Wert [cm ³ /10 min]
DEPAL (kleine KG)	10 %	---	---	120 ± 90
DEPAL (kleine KG)	2 %	Trimesiphtal	1 %	34 ± 1
DEPAL (kleine KG)	2 %	Isophthal	1 %	110 ± 10
DEPAL (kleine KG)	10 %	Isophthal	2 %	130 ± 50
DEPAL (große KG)	10 %	---	---	210 ± 50
DEPAL (große KG)	2 %	Trimesiphtal	1 %	29 ± 1
DEPAL (große KG)	5 %	Trimesiphtal	1 %	38 ± 1
DEPAL (große KG)	2 %	Isophthal	1 %	84 ± 1
DEPAL (große KG)	5 %	Isophthal	1 %	125 ± 1
DEPAL (große KG)	10 %	Isophthal	2 %	140 ± 30
Zinkdiethylphosphinat	10 %	---	---	91 ± 2
DEPZN	10 %	Trimesiphtal	2 %	90 ± 20
DEPZN	10 %	Isophthal	2 %	64 ± 2
DEPZN	10 %	pPIBE	2 %	64 ± 2
---	---	Isophthal	2 %	20 ± 1
---	---	Trimesiphtal	2 %	26 ± 1
---	---	pPIBE	2 %	46 ± 1
btBPP	5 %	---	---	170 ± 30
btBPP	1 %	Isophthal	1 %	27 ± 2
btBPP	2 %	Isophthal	1 %	150 ± 10

Phosphazen	10 %	---	---	74 ± 4
Phosphazen	10 %	Trimesiphtal	2 %	61 ± 4
Phosphazen	10 %	Isophthal	2 %	66 ± 2
Phosphazen	10 %	pPIBE	2 %	100 ± 20

Tabelle 35: MVR-Werte von PBT flammgeschützt mit nicht phosphorhaltigen Flammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.

Flammschutzmittel	Menge	Synergist	Menge	MVR-Wert [cm ³ /10 min]
Melamincyanurat	10 %	---	---	17 ± 1
Melamincyanurat	2 %	Isophthal	1 %	24 ± 1
Melamincyanurat	5 %	Isophthal	1 %	22 ± 1
Melamincyanurat	10 %	Isophthal	2 %	21 ± 1
---	---	Isophthal	2 %	20 ± 1
Melaminborat	10 %	---	---	62 ± 1
Melaminborat	2 %	Isophthal	1 %	58 ± 2
Melaminborat	5 %	Isophthal	1 %	66 ± 4
Melaminborat	10 %	Isophthal	2 %	93 ± 5
Zinkstannat	5 %	---	---	46 ± 2
Zinkstannat	1 %	Isophthal	1 %	24 ± 2
Zinkstannat	2 %	Isophthal	1 %	22 ± 1
silikatbeschichtetes ATH	10 %	---	---	36 ± 3
silikatbeschichtetes ATH	1 %	Isophthal	1 %	36 ± 4
silikatbeschichtetes ATH	2 %	Isophthal	1 %	36 ± 1
silikatbeschichtetes ATH	10 %	Isophthal	2 %	49 ± 2
HPP	5 %	---	---	44 ± 1

HPP	5 %	Trimesipthal	2 %	43 ± 1
HPP	5 %	Isophthal	2 %	42 ± 1
HPP	10 %	pPIBE	2 %	65 ± 8
---	---	pPIBE	2 %	46 ± 1

Tabelle 36: MVR-Werte von PA6 extrudiert mit einem Standardflammschutzmittel und einem Oxyimid als Synergist.

Flammschutzmittel	Menge	Synergist	Menge	MVR-Wert [cm ³ /10 min]
Melamincyanurat	3 %	---	---	31 ± 1
Melamincyanurat	10 %	---	---	25 ± 1
Melamincyanurat	2 %	TBCU	0,5 %	24 ± 1
---	---	TBCU	1 %	34 ± 1
HFFR	10 %	---	---	69 ± 1
HFFR	10 %	pPIBE	2 %	135 ± 2
---	---	pPIBE	2 %	75 ± 8
Zinkdiethylphosphinat	10 %	---	---	71 ± 1
Zinkdiethylphosphinat	10 %	pPIBE	2 %	52 ± 2

Tabelle 37: MVR-Werte von PBT flammgeschützt mit Antimontrioxid oder Oxyimiden als Synergist.

Flammschutzmittel	Menge	Synergist	Menge	MVR-Wert [cm ³ /10 min]
Calciumborat/-silikat	6 %	---	---	21 ± 1
Calciumborat/-silikat	12 %	---	---	22 ± 2
Calciumborat/-silikat	12 %	Antimontrioxid	6 %	24 ± 1
Calciumborat/-silikat	6 %	Isophthal	6 %	64 ± 9
Bromiertes Polystyrol	12 %	Antimontrioxid	6 %	21 ± 1
Bromiertes Polystyrol	12 %	Isophthal	6 %	40 ± 5

Bromiertes Polystyrol	12 %	Trimesipthal	6 %	70 ± 30
Bromiertes Polystyrol	12 %	Isophthal	2 %	80 ± 30
Bromiertes Polystyrol	12 %	TBCU	2 %	33 ± 1
Bromiertes Polystyrol	14 %	Antimontrioxid	7 %	21 ± 1
Bromiertes Polystyrol	14 %	Isophthal	3 %	27 ± 3
Bromiertes Polyacrylat	12 %	---	---	26 ± 2
Bromiertes Polyacrylat	12 %	Antimontrioxid	6 %	25 ± 1
Bromiertes Polyacrylat	12 %	Isophthal	2 %	11 ± 1
Bromiertes Polyacrylat	10 %	Antimontrioxid	5 %	25 ± 1
Bromiertes Polyacrylat	8 %	Antimontrioxid	4 %	24 ± 3
Bromiertes Polyacrylat	6 %	Isophthal	2 %	20 ± 1
Bromiertes Polyacrylat	6 %	Isophthal	6 %	23 ± 1
Bromiertes Polyacrylat	12 %	Isophthal	6 %	25 ± 1
Bromiertes Polyacrylat	5 %	Terenap	1 %	24 ± 3
Bromiertes Polyacrylat	5 %	Terenap	2,5 %	46 ± 1

Tabelle 38: MVR-Werte von Compounds mit PA6 und Oxyimidester.

Prozent eingearbeitet	0%	1%	2%	3%	4%
MFI (Phthanap) in cm³/10min	33	71	---	---	---
MFI (Isonap) in cm³/10min	33	61	---	---	---
MFI (Terenap) in cm³/10min	33	57	---	---	---
MFI (Trimesinap) in cm³/10min	33	44	---	---	---
MFI (FR301) in cm³/10min	33	500	600	---	1700
MFI (Terephthal) in cm³/10min	33	17	---	---	---
MFI (FR300) in cm³/10 min	33	600	1000	---	1300

b. NMR-Spektren (^1H -NMR und ^{13}C -NMR)

N-hydroxy-1,8-naphthalimid:

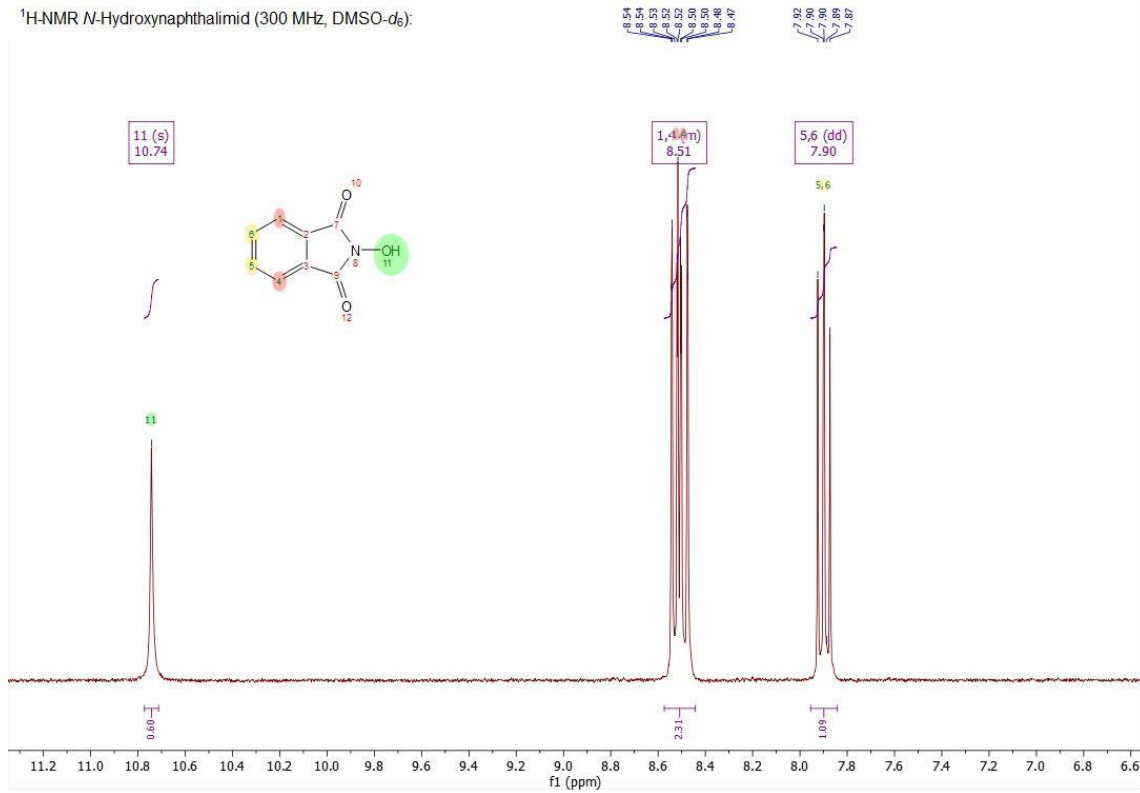


Abbildung 89: ^1H -NMR *N*-Hydroxynaphthalimid (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 10.7$ (s, 1H, OH), 8.5 (m, 2H, Ar-CH), 7.9 (dd, 2H, Ar-CH) ppm.

Phthanap:

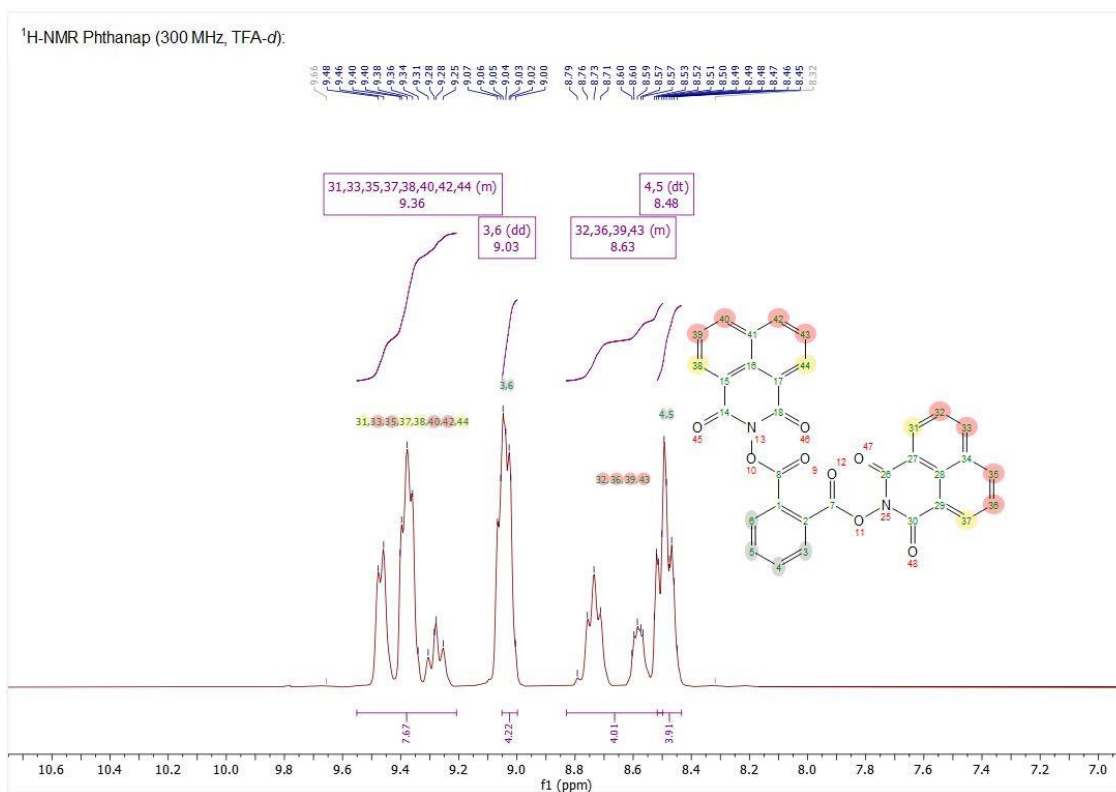


Abbildung 90: ¹H-NMR Phthanap (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.4$ (m, 8H, CH-naphthal), 9.0 (dd, 4H, CH-phthal), 8.6 (m, 4H, CH-naphthal), 8.5 (dt, 4H, CH-phthal) ppm.

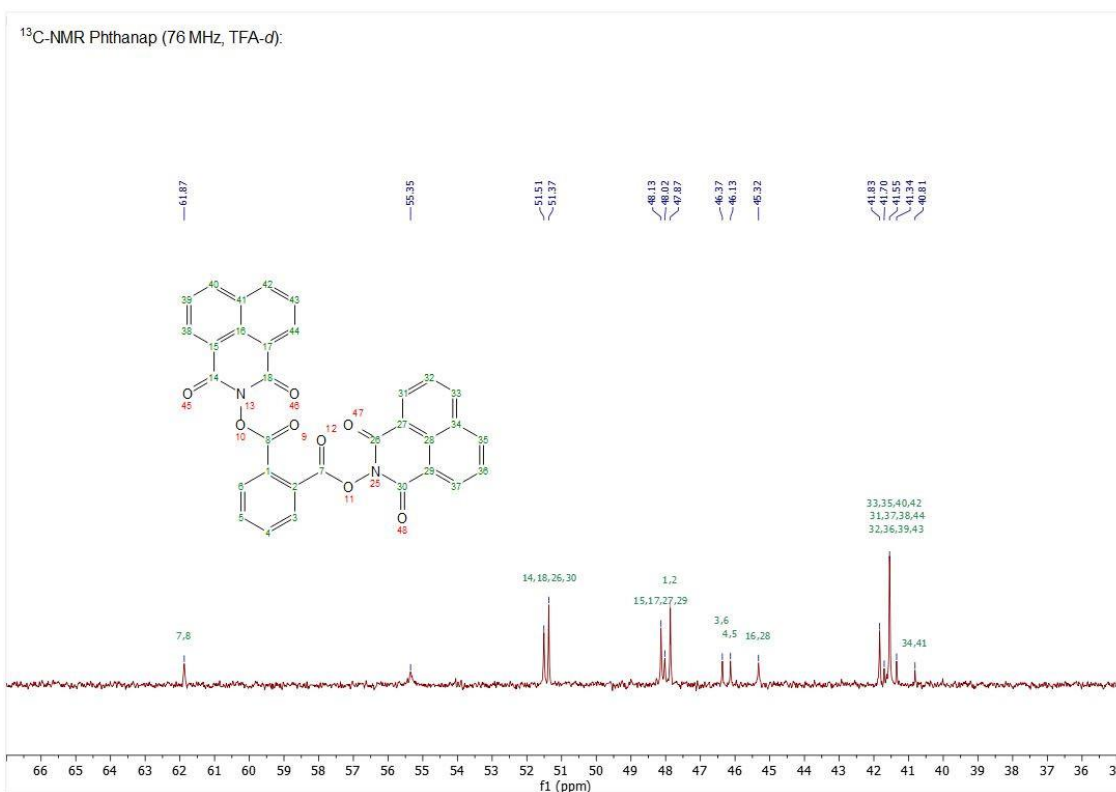


Abbildung 91: ¹³C-NMR Phthanap (76 MHz, TFA-d): $\delta = 61.9$, 55.4, 51.5, 51.4, 48.1, 48.0, 47.9, 46.4, 46.1, 45.3, 41.8, 41.7, 41.6, 41.3, 40.8 ppm.

Isonap:

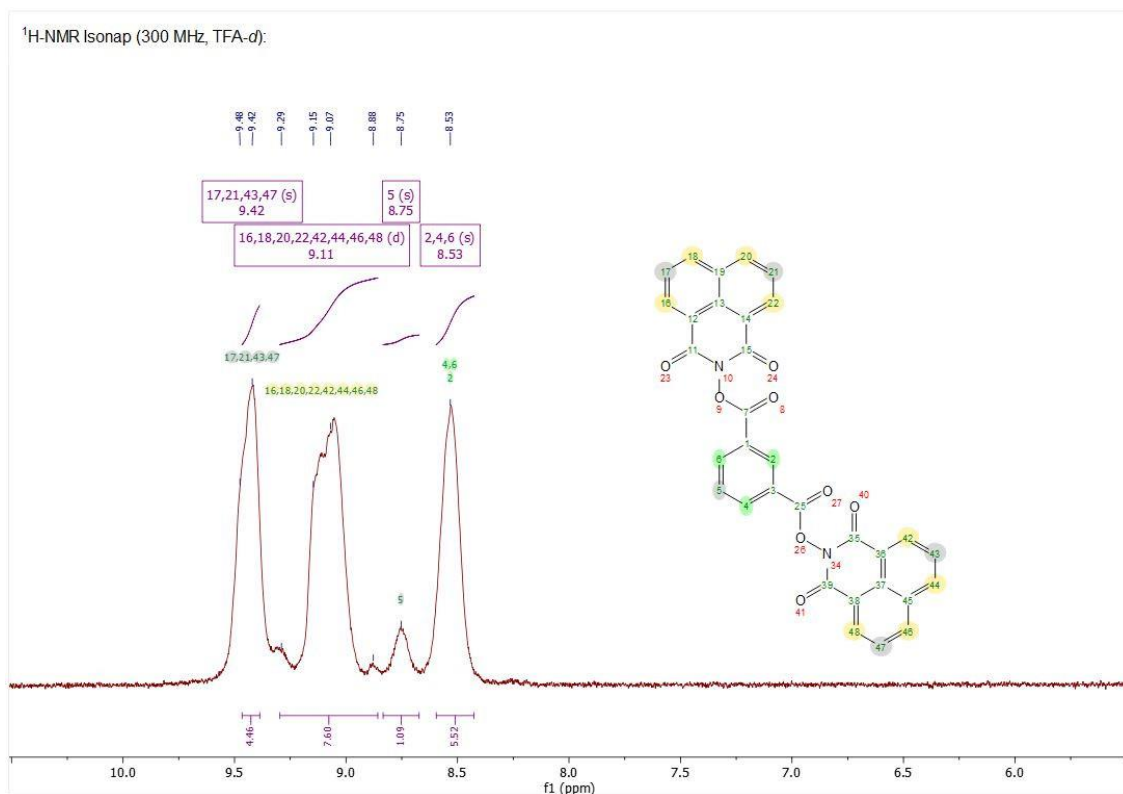


Abbildung 92: ¹H-NMR Isonap (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.4$ (s, 4H, CH-naphthal), 9.1 (d, 8H, CH-naphthal), 8.8 (s, 1H, CH-phthal), 8.5 (s, 3H, CH-phthal) ppm.

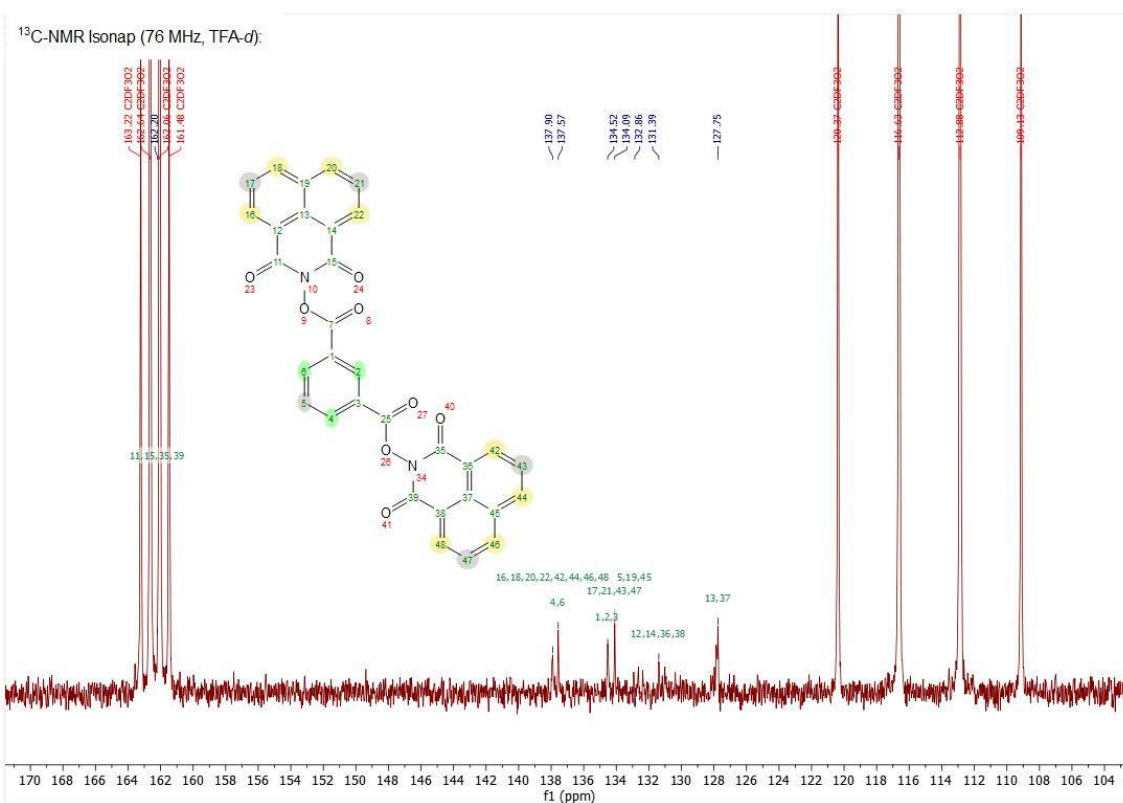


Abbildung 93: ¹³C-NMR Isonap (76 MHz, TFA-d): $\delta = 162.2, 137.9, 137.6, 134.5, 134.1, 132.9, 131.4, 127.8$ ppm.

Terenap:

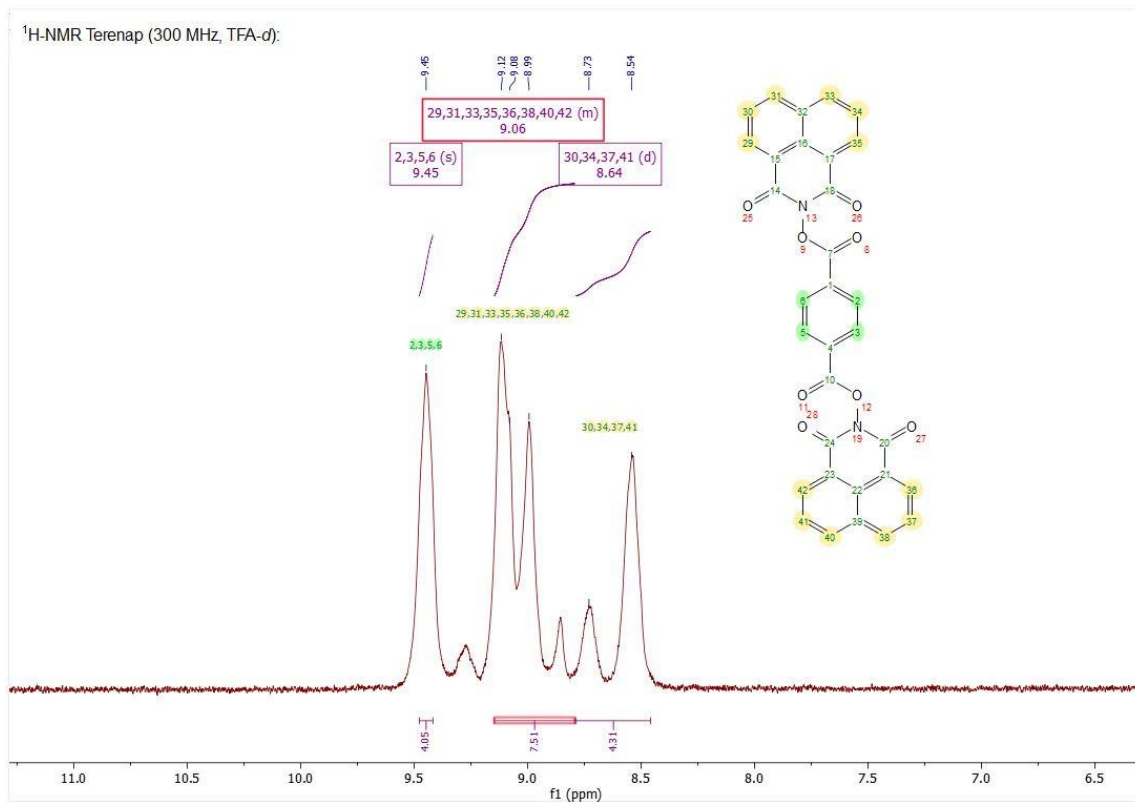


Abbildung 94: ¹H-NMR Terenap (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.5$ (s, 4H, CH-phthal), 9.1 (m, 8H, CH-naphthal), 8.6 (d, 4H, CH-naphthal) ppm.

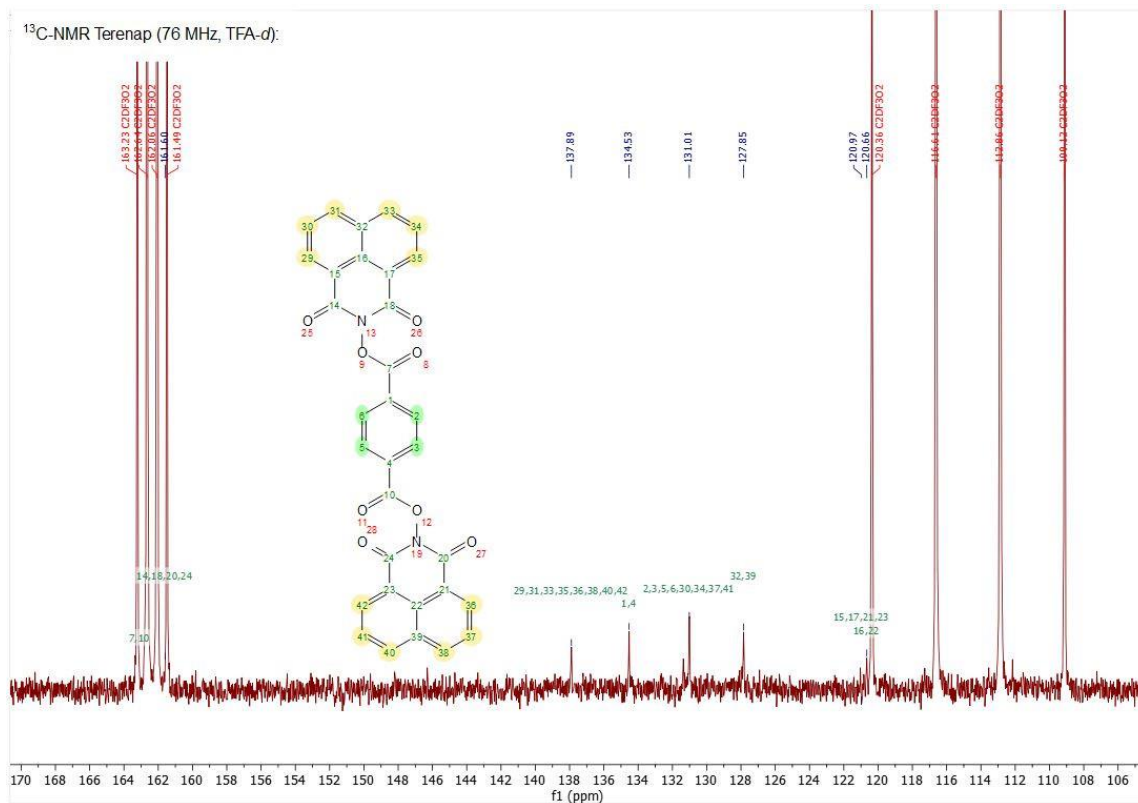


Abbildung 95: ¹³C-NMR Terenap (76 MHz, TFA-d): $\delta = 161.6, 137.9, 134.5, 131.0, 127.9, 121.0, 120.7$ ppm.

Trimesinap:

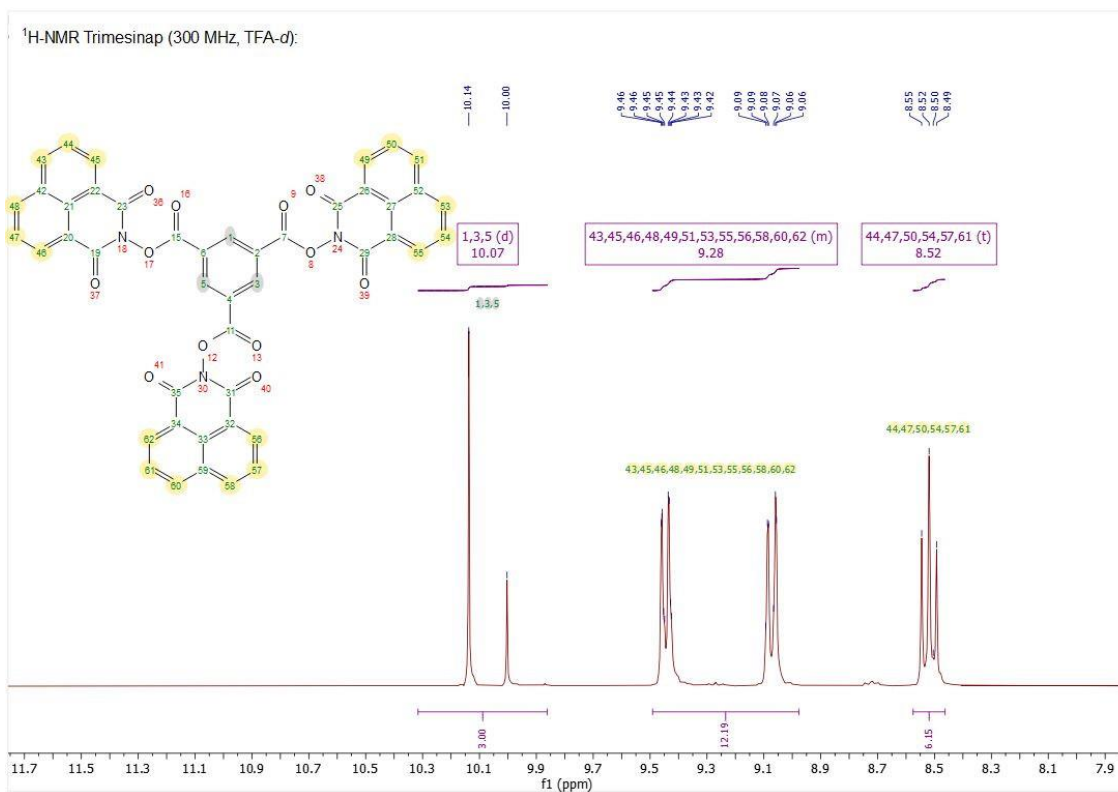


Abbildung 96: ¹H-NMR Trimesinap (300 MHz, TFA-d): $\delta = 10.1$ (d, 3H, CH-benz), 9.3 (m, 8H, CH-naphthal), 8.5 (t, 6H, CH-naphthal) ppm.

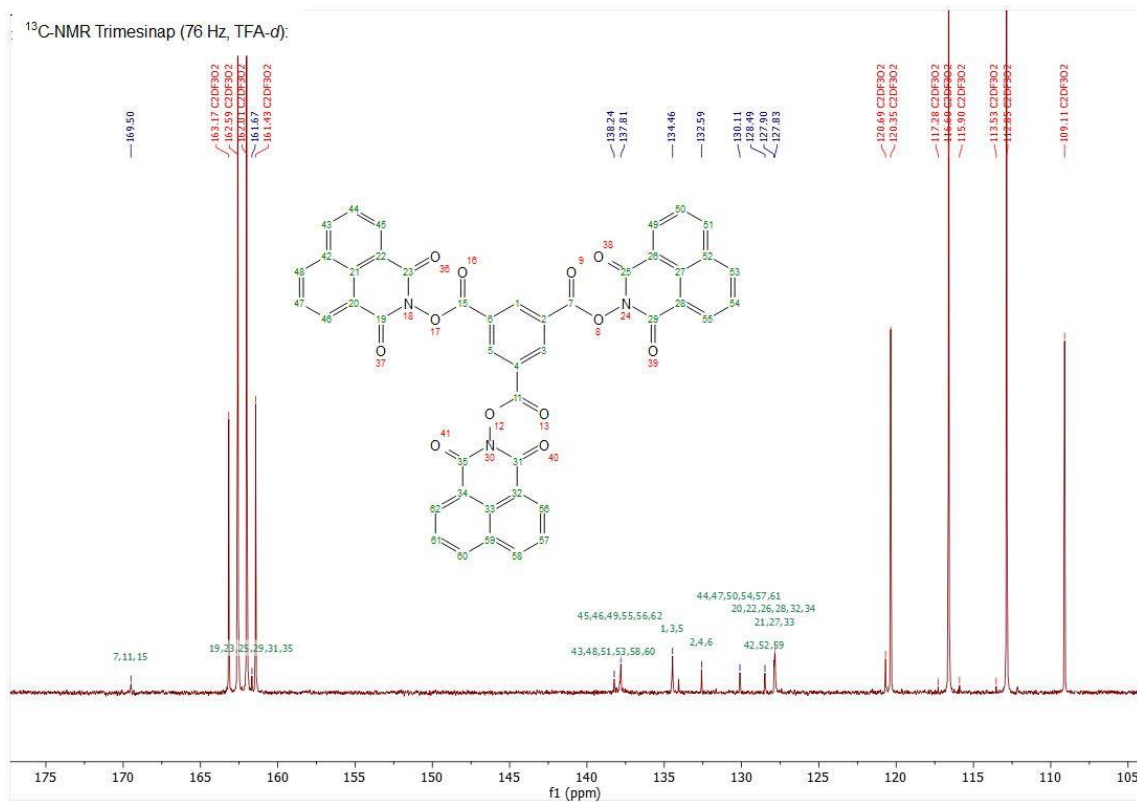


Abbildung 97: ¹³C-NMR Trimesinap (76 MHz, TFA-d): $\delta = 169.5$, 161.7, 138.2, 137.8, 134.5, 132.6, 130.1, 128.5, 127.9, 127.8 ppm.

Phthaphal:

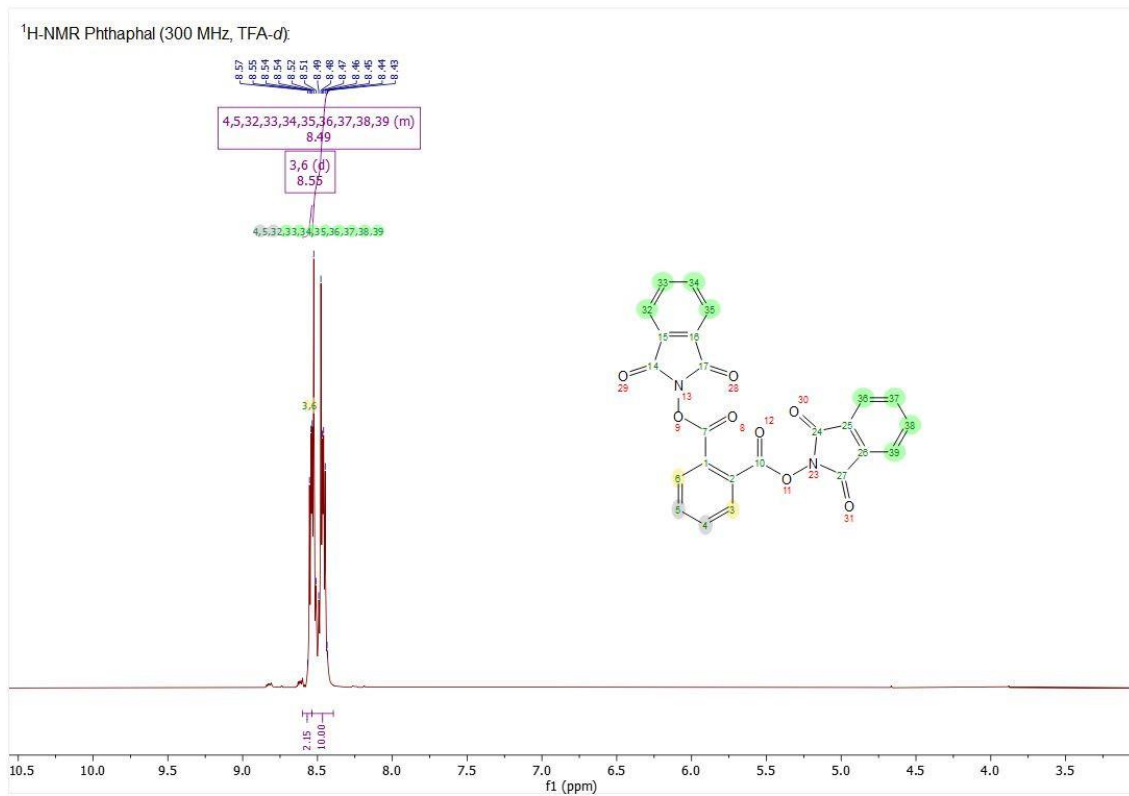


Abbildung 98: ¹H-NMR Phthaphal (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.6$ (d, 4H, CH-benz), 8.5 (m, 12H, CH-phthal/CH-benz) ppm.

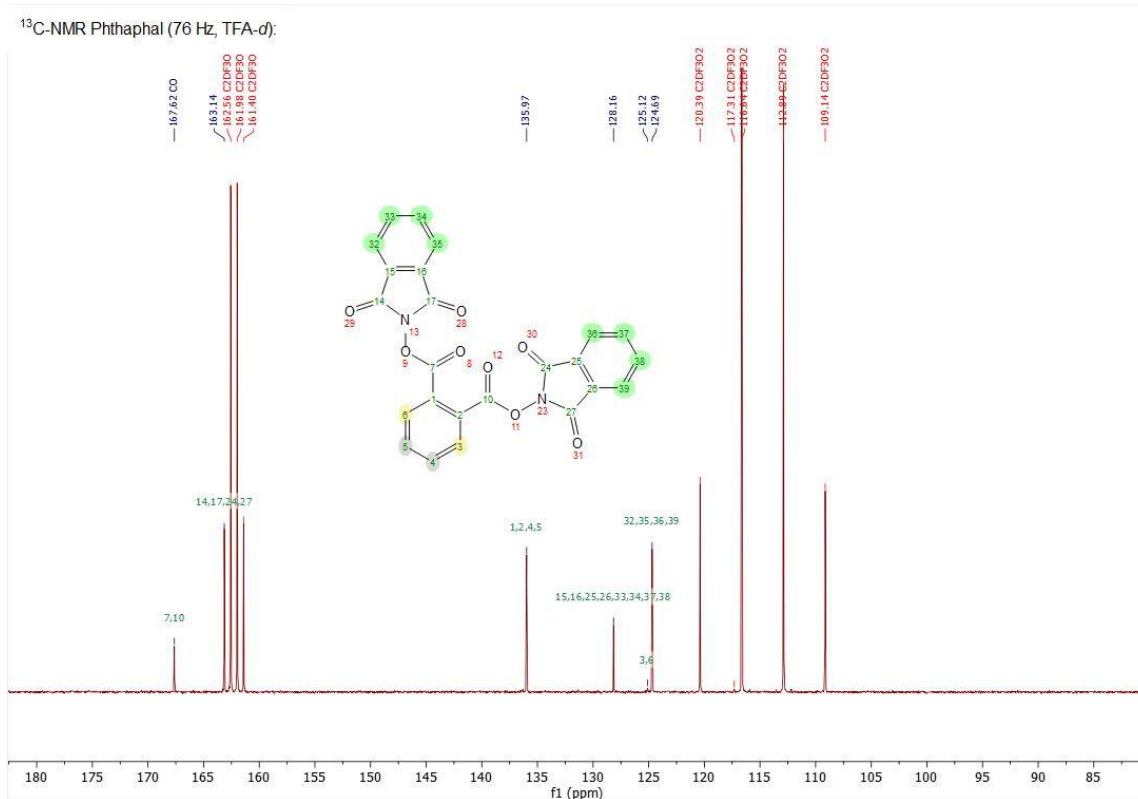


Abbildung 99: ¹³C-NMR Phthaphal (76 MHz, TFA-d): $\delta = 167.6, 163.1, 136.0, 129.2, 125.1, 124.7$ ppm.

Isophthal:

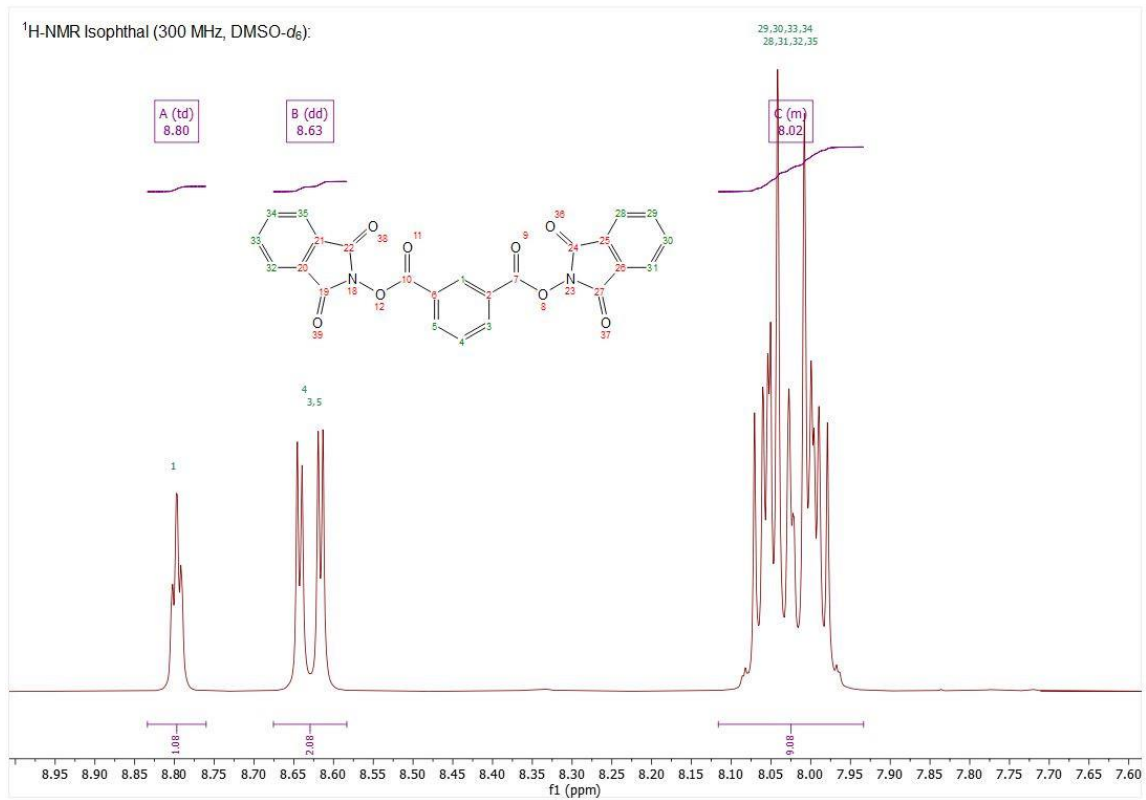


Abbildung 100: ¹H-NMR Isophthal (300 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 8.8$ (td, 1H, CH-benz), 8.6 (dd, 2H, CH-benz), 8.0 (m, 9H, CH-phthal, CH-benz) ppm.

Terephthal:

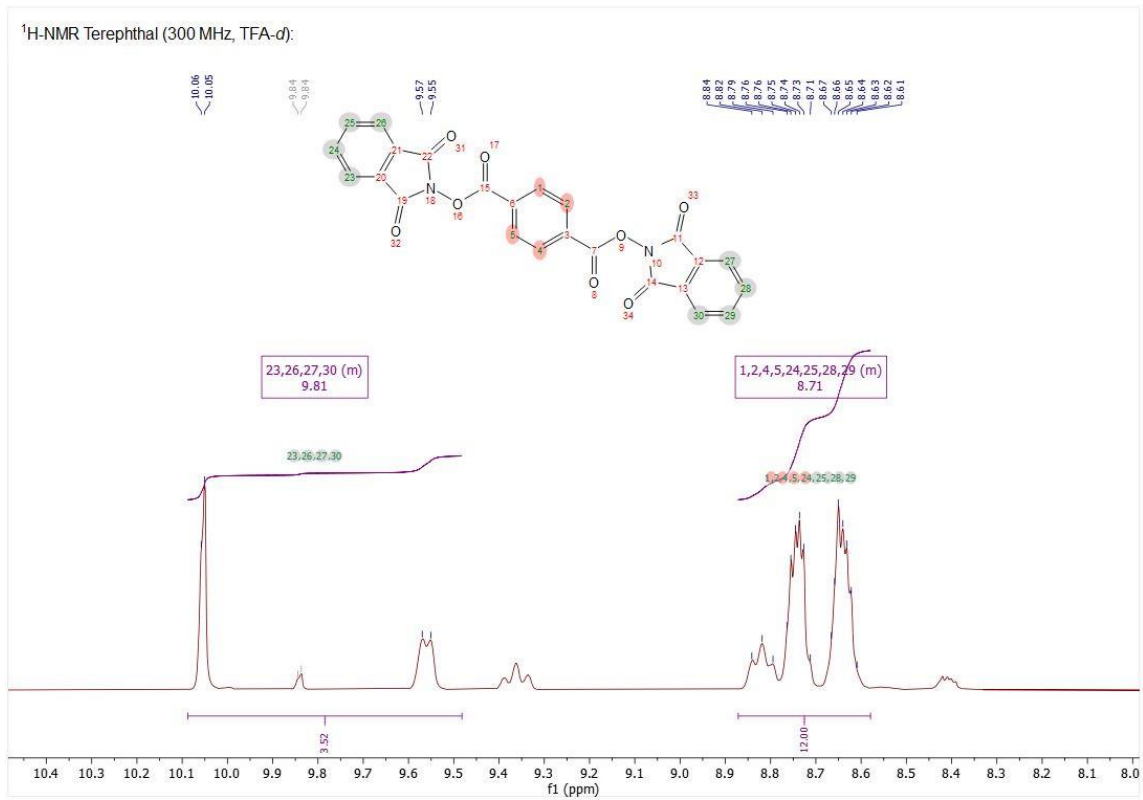


Abbildung 101: ¹H-NMR Terephthal (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.8$ (m, 4H, CH-phthal), 8.7 (m, 12H, CH-phthal, CH-benz) ppm.

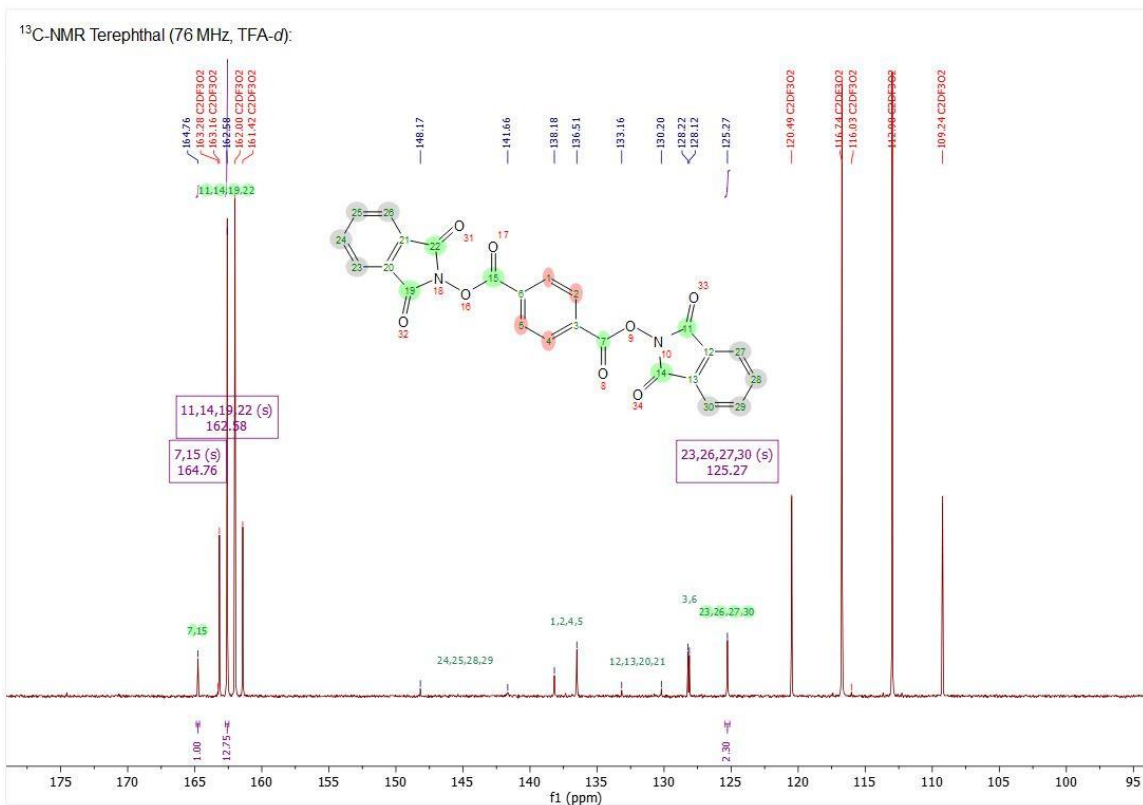


Abbildung 102: ¹³C-NMR Terephthal (76 MHz, TFA-d): $\delta = 164.8, 162.6, 148.2, 141.7, 138.2, 136.5, 133.2, 130.2, 128.2, 128.1, 125.3$ ppm.

Trimesiphthal:

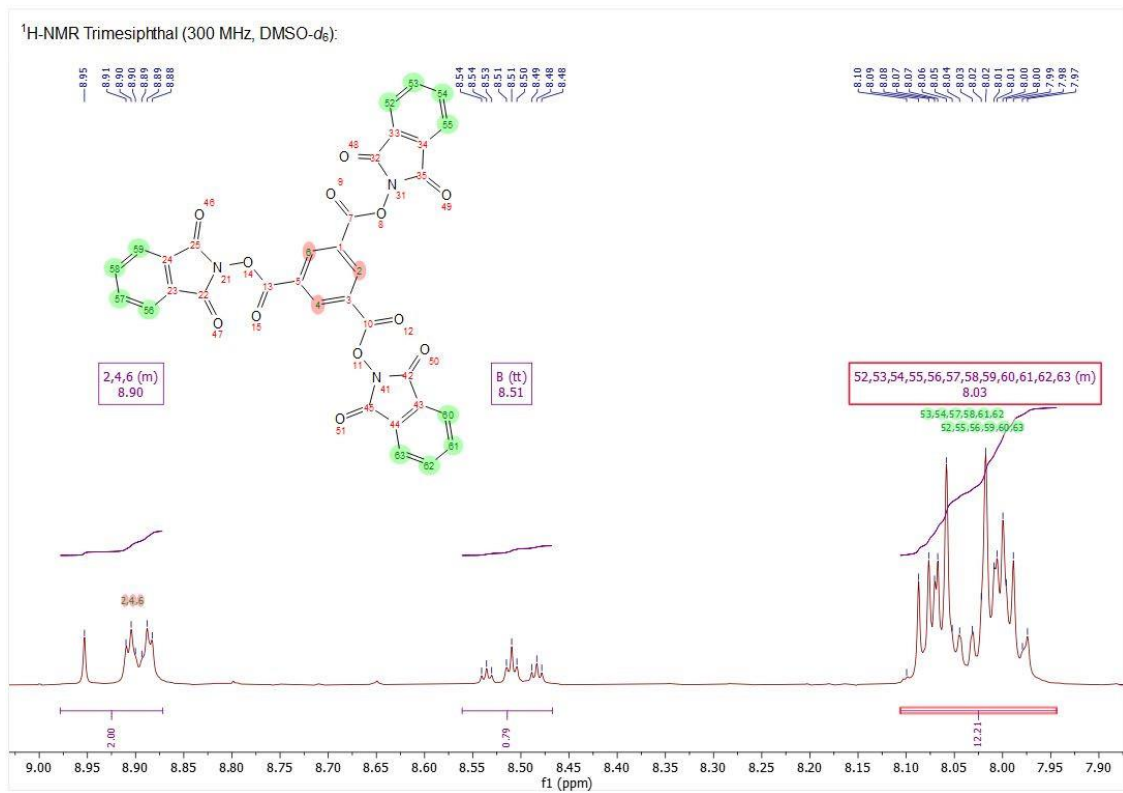


Abbildung 103: ¹H-NMR Trimesiphthal (300 MHz, DMSO-d₆): 8.9 (m, 2H, CH-benz), 8.5 (tt, 1H, CH-benz), 8.0 (m, 12H, CH-phthal) ppm.

oPIBE:

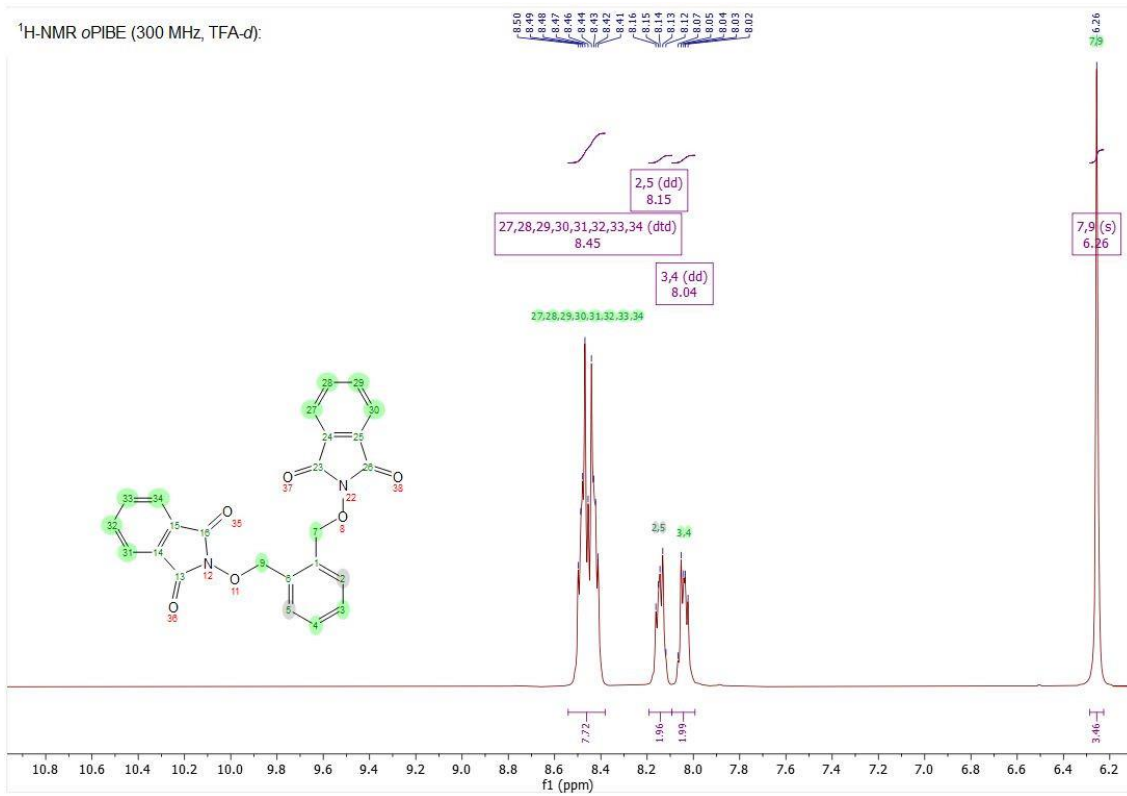


Abbildung 104: ¹H-NMR oPIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.5$ (dtd, 8H, CH-phthal), 8.2 (dd, 2H, CH-benz), 8.0 (dd, 2H, CH-benz), 6.3 (s, 4H, CH₂) ppm.

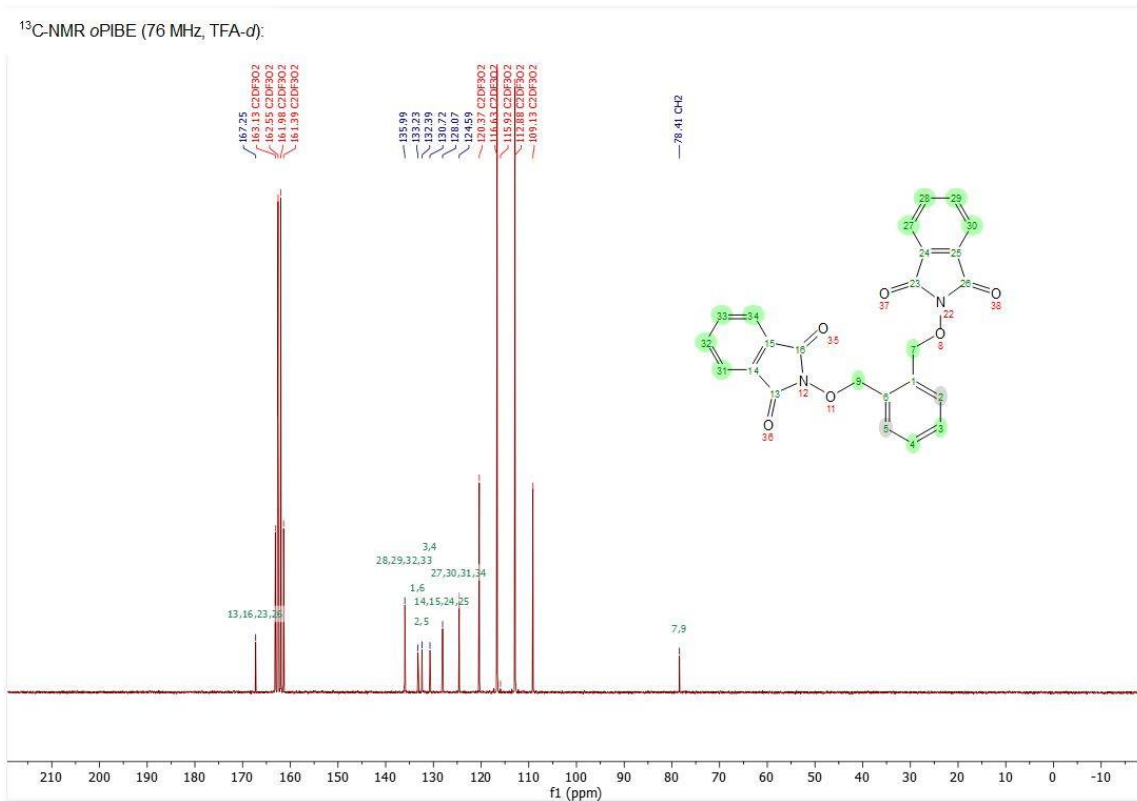


Abbildung 105: ¹³C-NMR oPIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 167.3, 136.0, 133.2, 132.4, 130.7, 128.1, 124.6, 78.4$ ppm.

mPIBE:

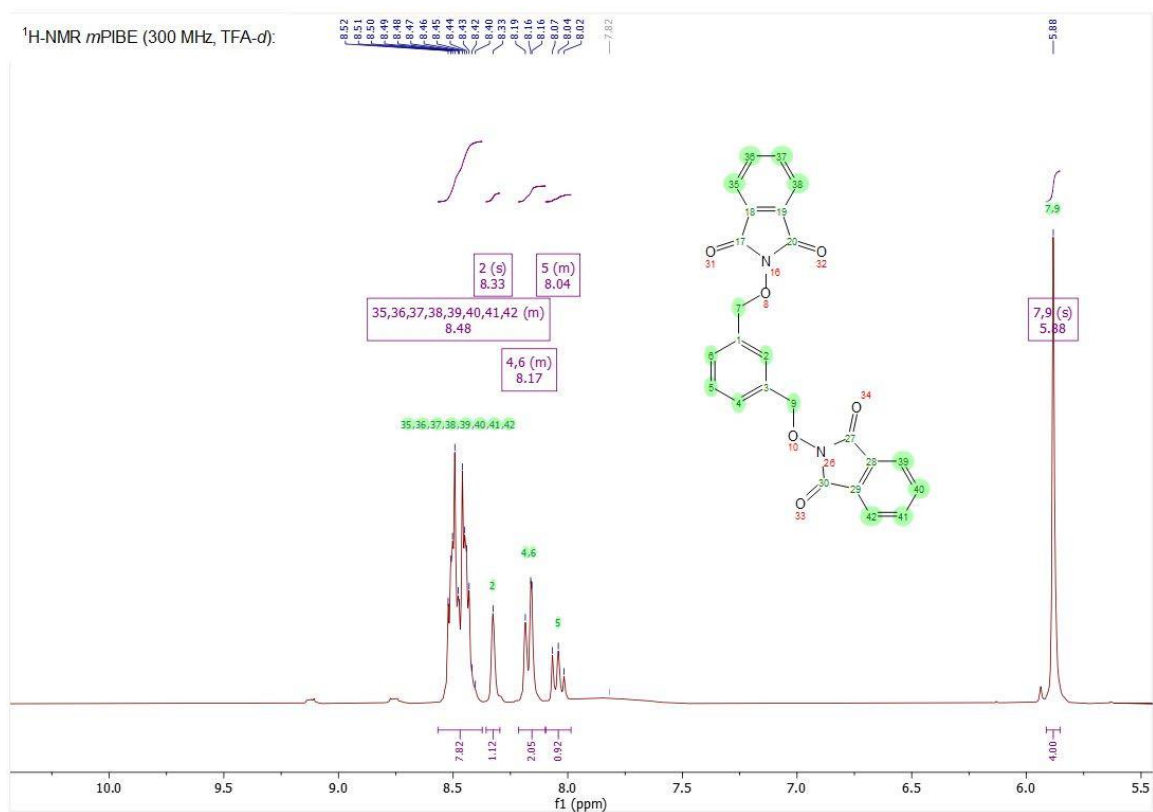


Abbildung 106: ¹H-NMR mPIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.5$ (m, 8H, CH-phthal), 8.3 (s, 1H, CH-benz), 8.2 (m, 2H, CH-benz), 8.0 (m, 1H, CH-benz), 5.9 (s, 2H, CH₂) ppm.

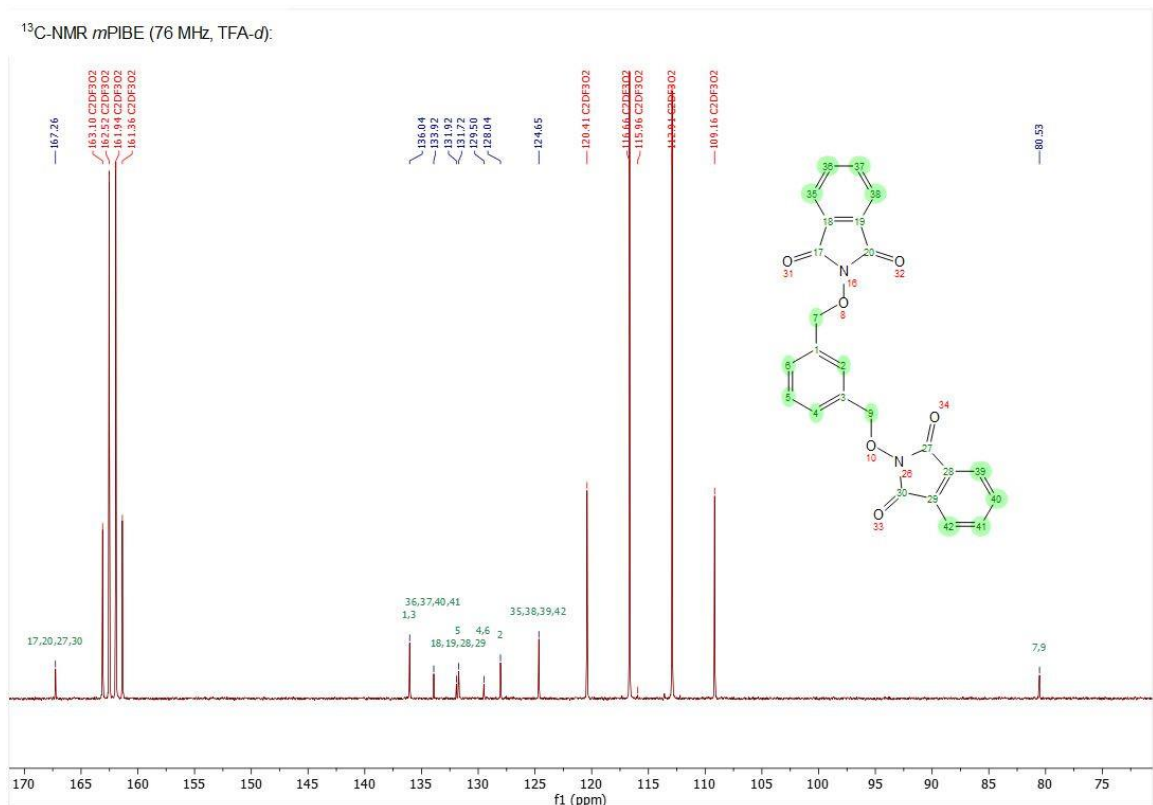


Abbildung 107: ¹³C-NMR mPIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 167.3, 136.0, 133.9, 131.9, 131.7, 129.5, 128.0, 124.7, 80.5$ ppm.

pPIBE:

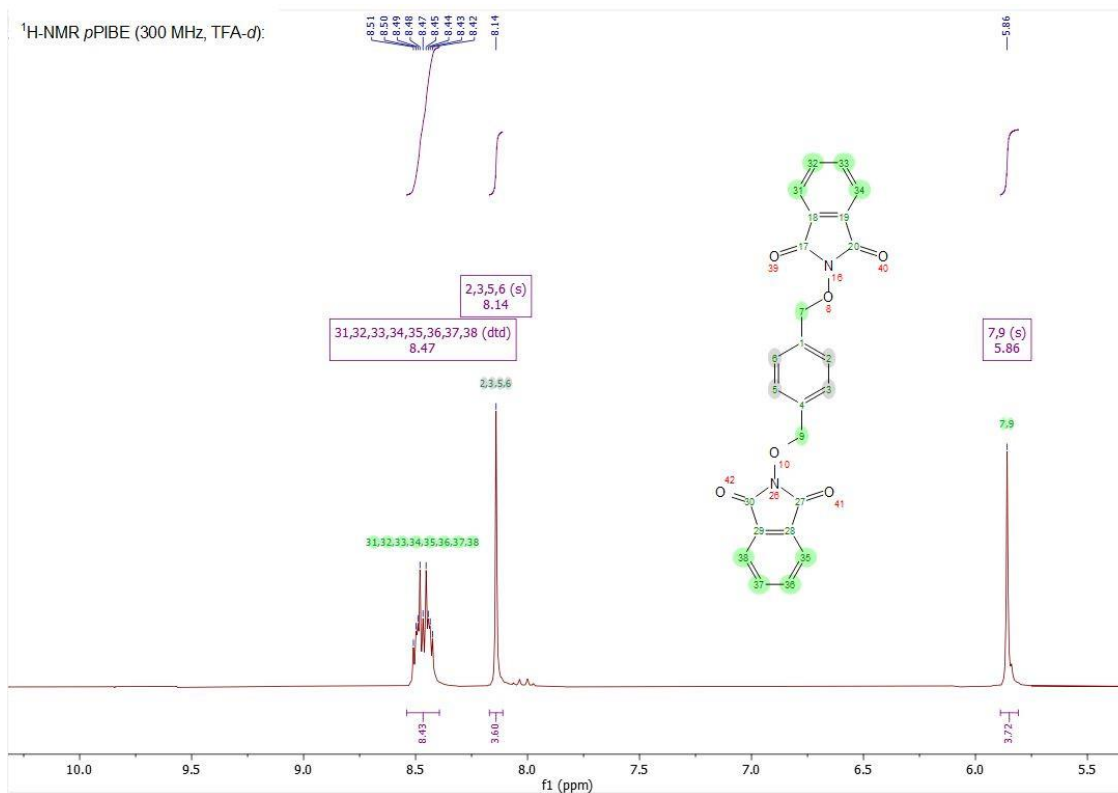


Abbildung 108: ¹H-NMR pPIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.5$ (dtd, 8H, CH-phthal), 8.1 (s, 4H, CH-benz), 5.9 (s, 4H, CH₂) ppm.

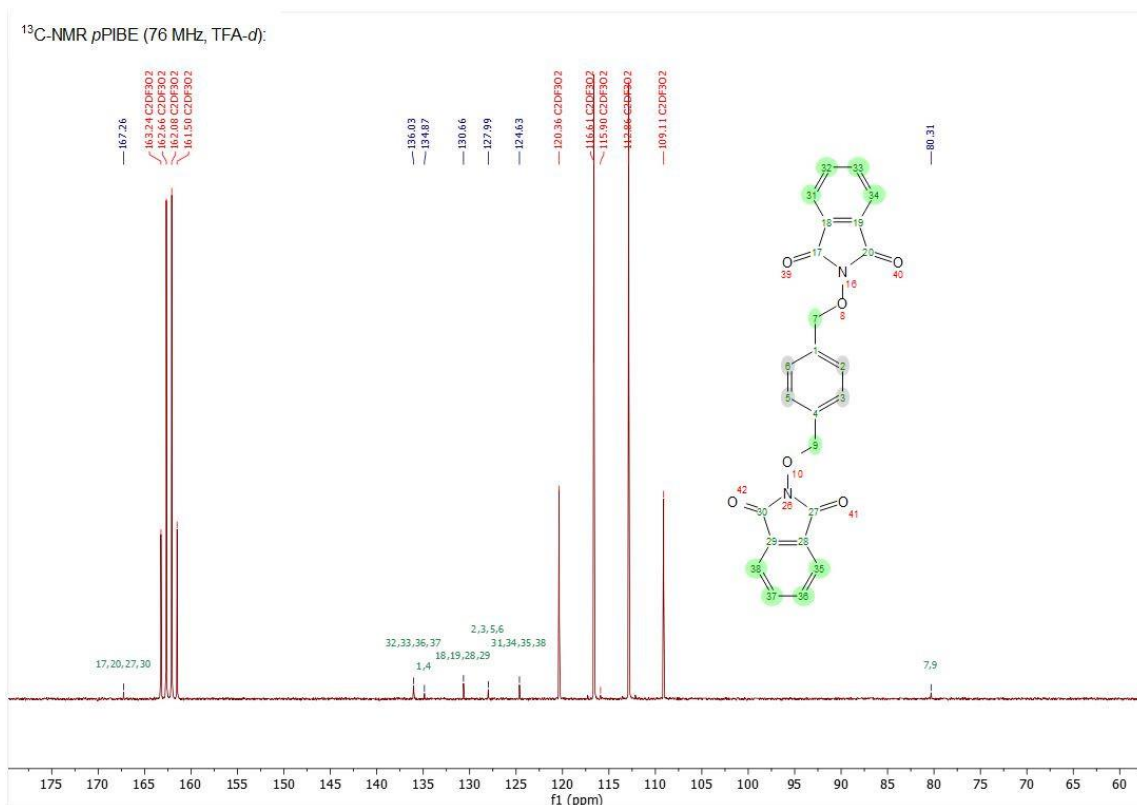


Abbildung 109: ¹³C-NMR pPIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 167.3, 136.0, 134.9, 130.7, 128.0, 124.6, 80.3$ ppm.

oNIBE:

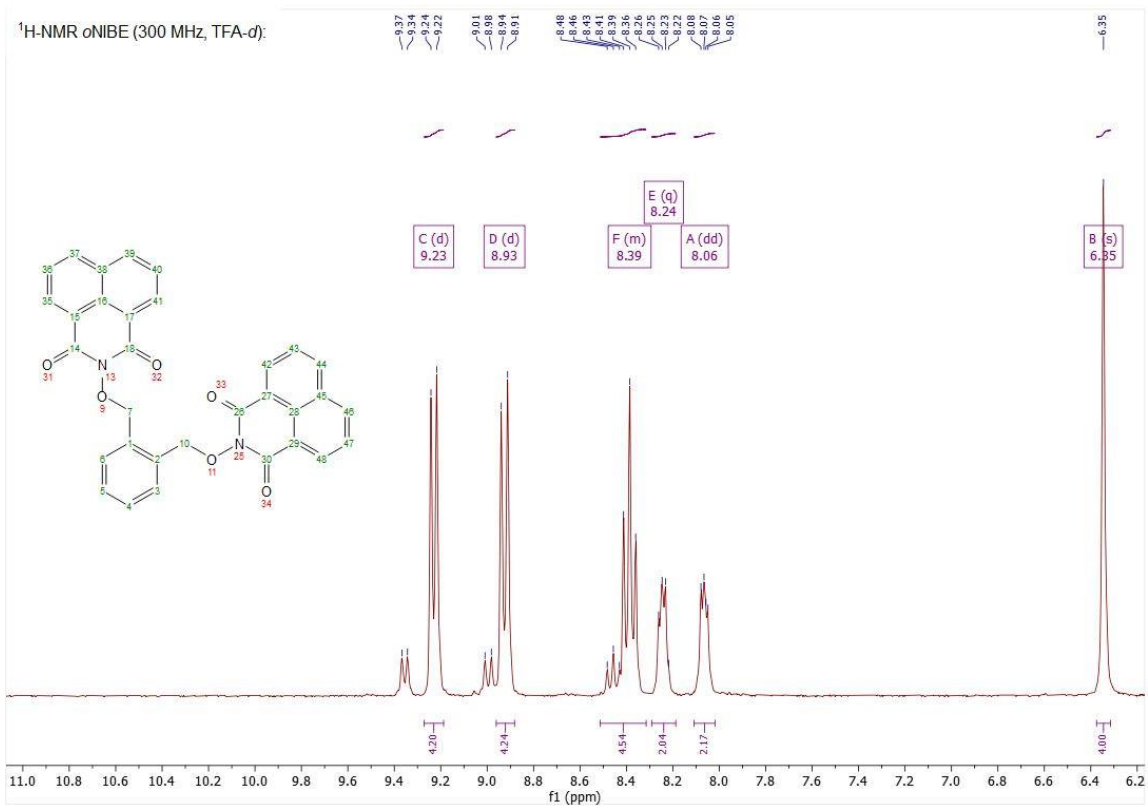


Abbildung 110: ¹H-NMR oNIBE (300 MHz, TFA-d): δ = 9.2 (d, 4H, CH-naphthal), 8.9 (d, 4H, CH-naphthal), 8.4 (m, 4H, CH-naphthal), 8.2 (q, 2H, CH-benz), 8.1 (dd, 2H, CH-benz), 6.4 (s, 4H, CH₂) ppm.

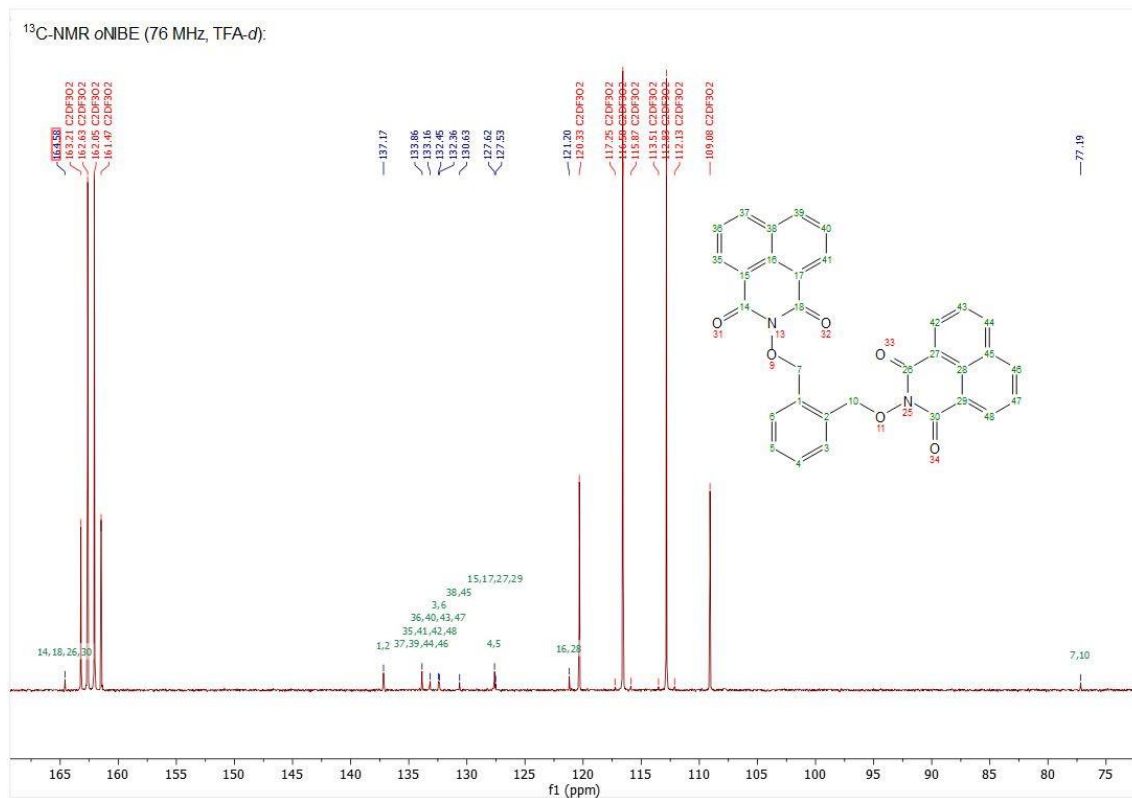


Abbildung 111: ¹³C-NMR oNIBE (76 MHz, TFA-d): δ = 164.6, 137.2, 133.9, 133.2, 132.5, 132.4, 130.6, 127.6, 127.5, 121.2, 77.2 ppm.

mNIBE:

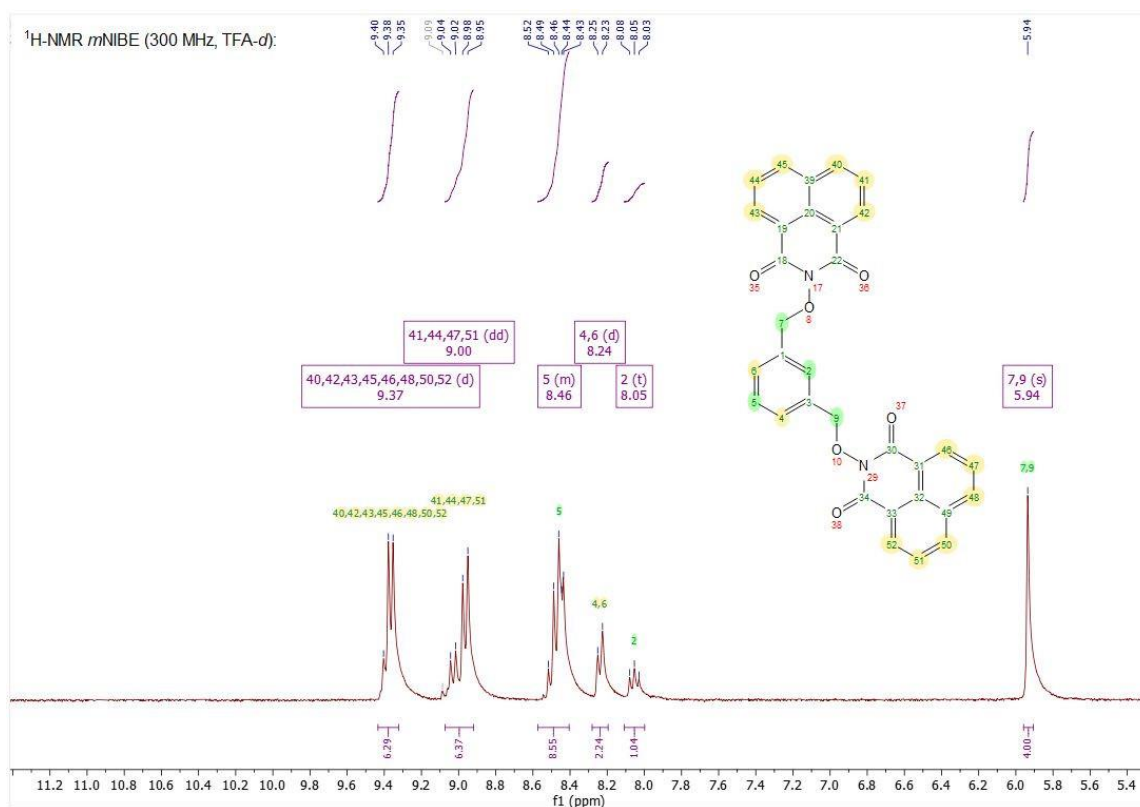


Abbildung 112: ¹H-NMR *m*NIBE (300 MHz, TFA-*d*): $\delta = 9.4$ (d, 6H, CH-naphthal), 9.0 (dd, 6H, CH-naphthal), 8.5 (m, 1H, CH-benz), 8.2 (d, 2H, CH-benz), 8.1 (t, 1H, CH-benz), 5.9 (s, 4H, CH₂) ppm.

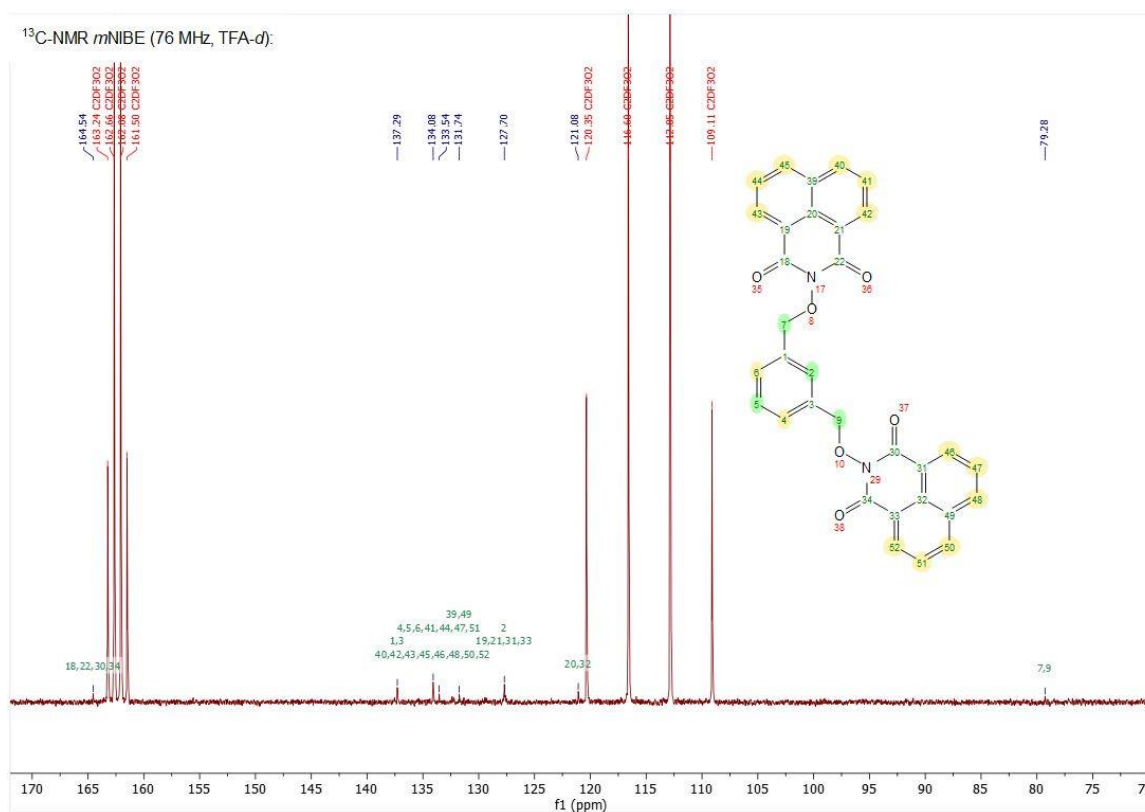


Abbildung 113: ¹³C-NMR *m*NIBE (76 MHz, TFA-*d*): $\delta = 164.5, 137.3, 134.1, 133.5, 131.7, 127.7, 121.1, 79.3$ ppm.

pNIBE:

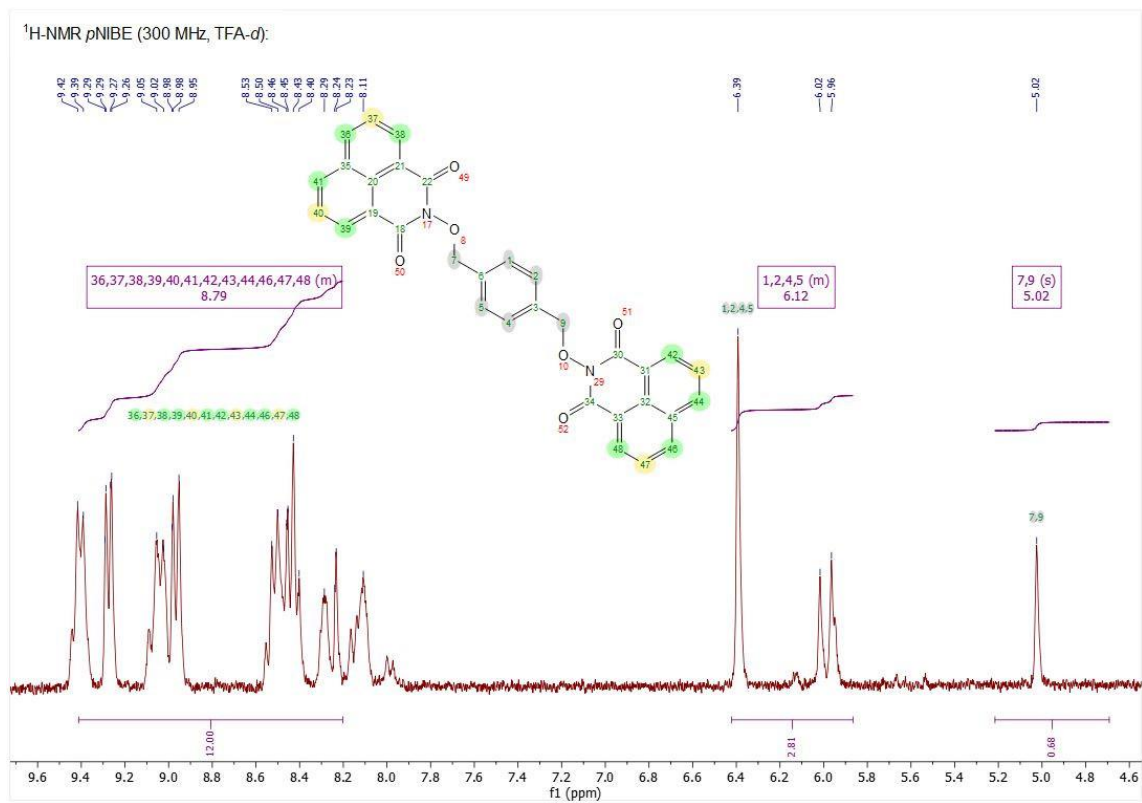


Abbildung 114: ¹H-NMR pNIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.8$ (m, 12H, CH-naphthal), 6.1 (m, 4H, CH-benz), 5.0 (s, 4H, CH₂) ppm.

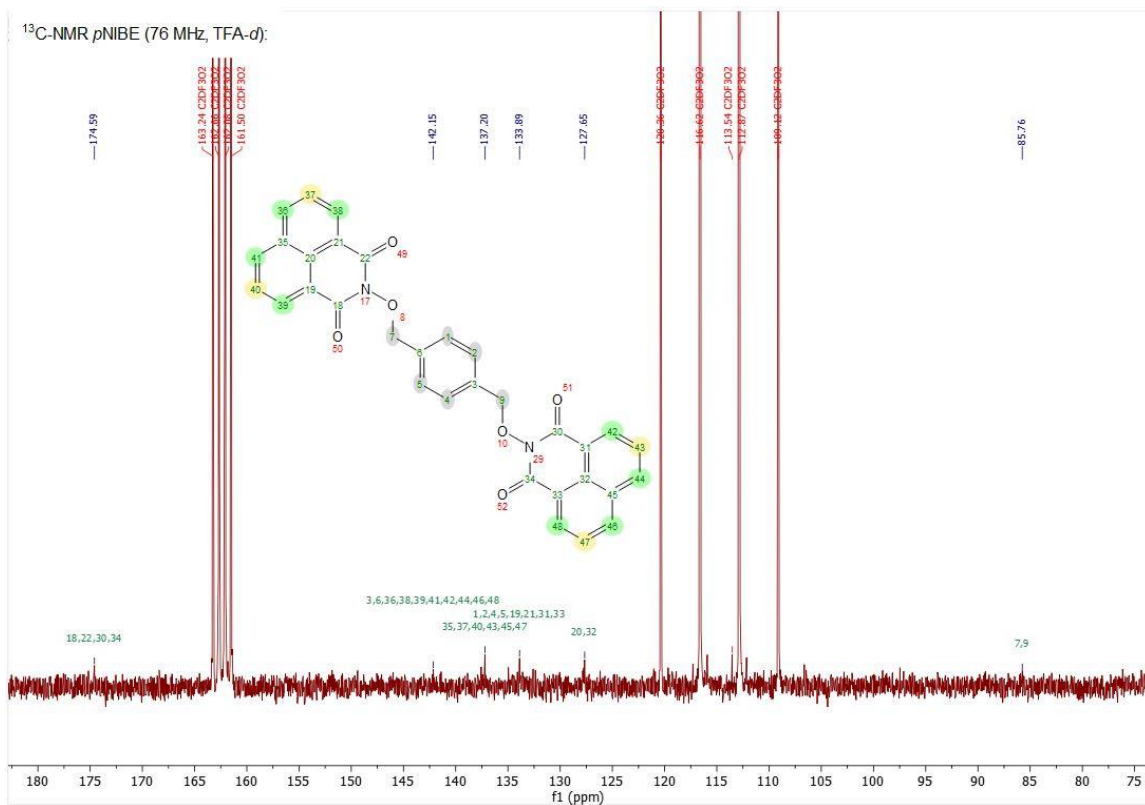


Abbildung 115: ¹³C-NMR pNIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 174.6, 142.2, 137.2, 133.9, 127.7, 85.8$ ppm.

TBCU:

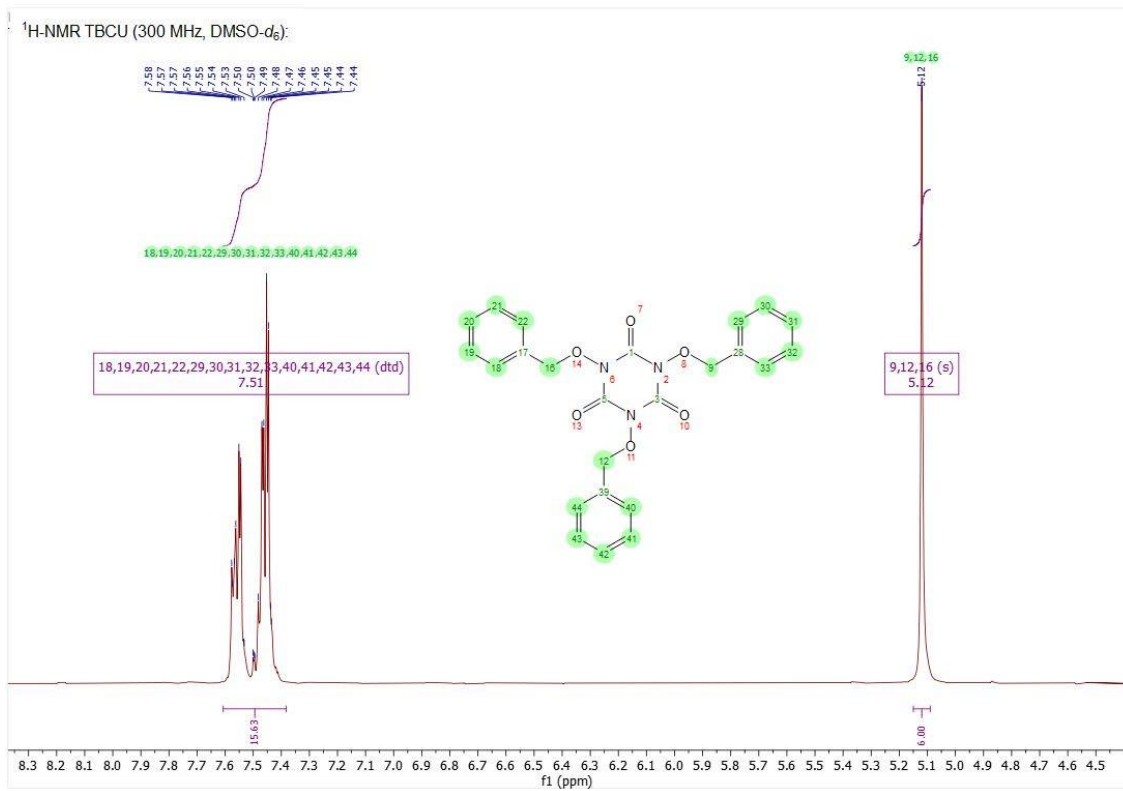


Abbildung 116: ¹H-NMR TBCU (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.5 (dtd, 15H, CH-benz), 5.1 (s, 4H, CH₂) ppm.

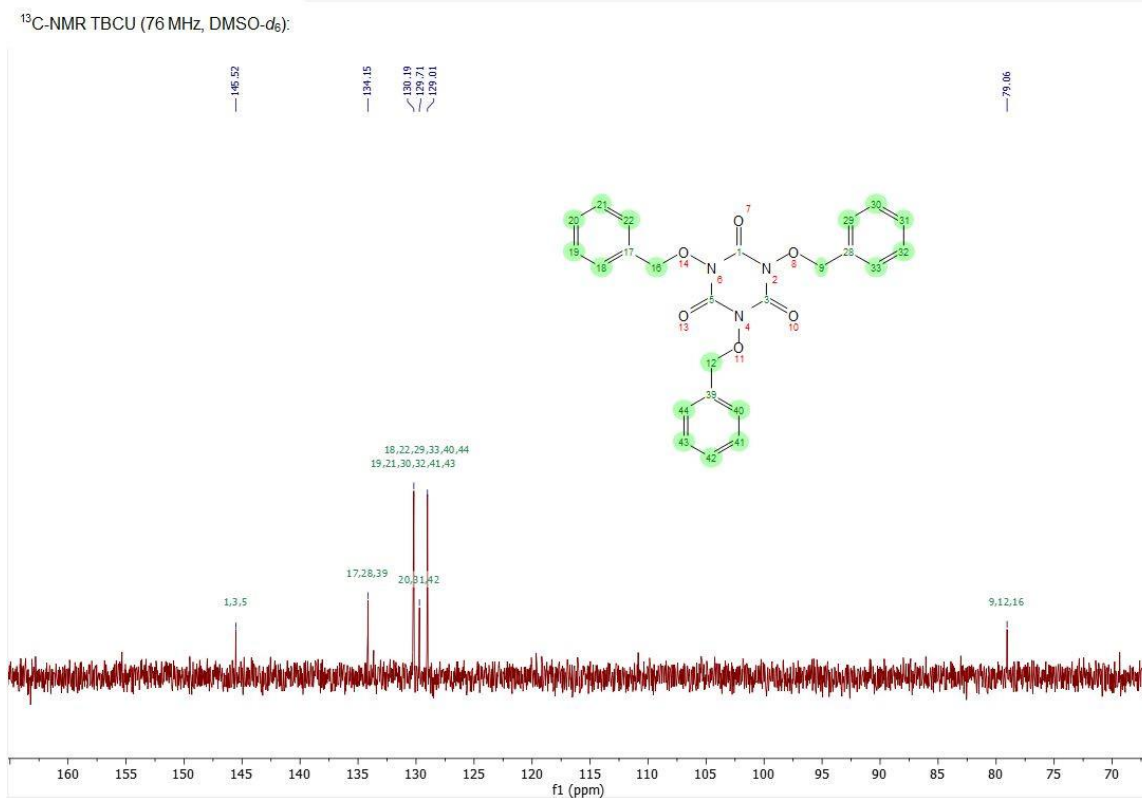


Abbildung 117: ¹³C-NMR TBCU (76 MHz, DMSO-d₆): δ = 145.5, 134.2, 130.2, 129.7, 129.0, 79.1 ppm.

P2OID:

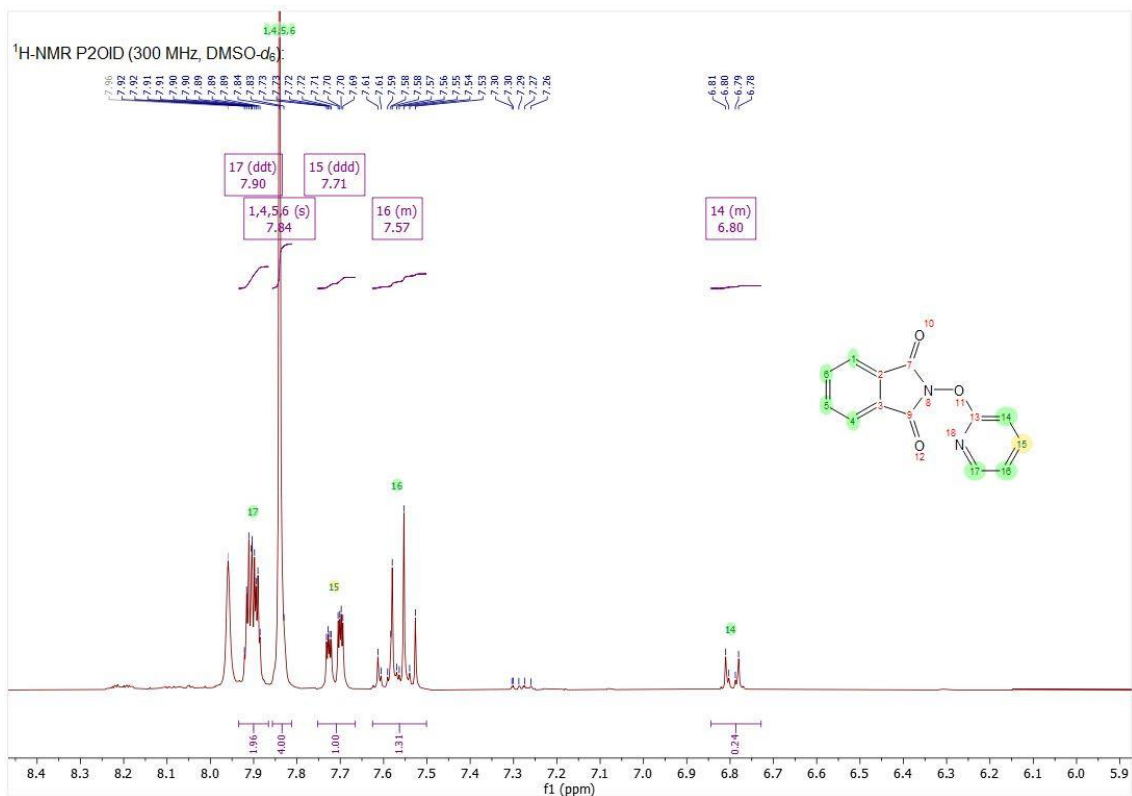


Abbildung 118: ¹H-NMR P2OID (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.9 (ddt, 1H, Ar-CH-N), 7.8 (s, 4H, CH-phthal), 7.7 (ddd, 1H, Ar-CH-para-N), 7.6 (m, 1H, Ar-CH-meta-N), 6.8 (m, 1H, Ar-CH) ppm.

P3OID:

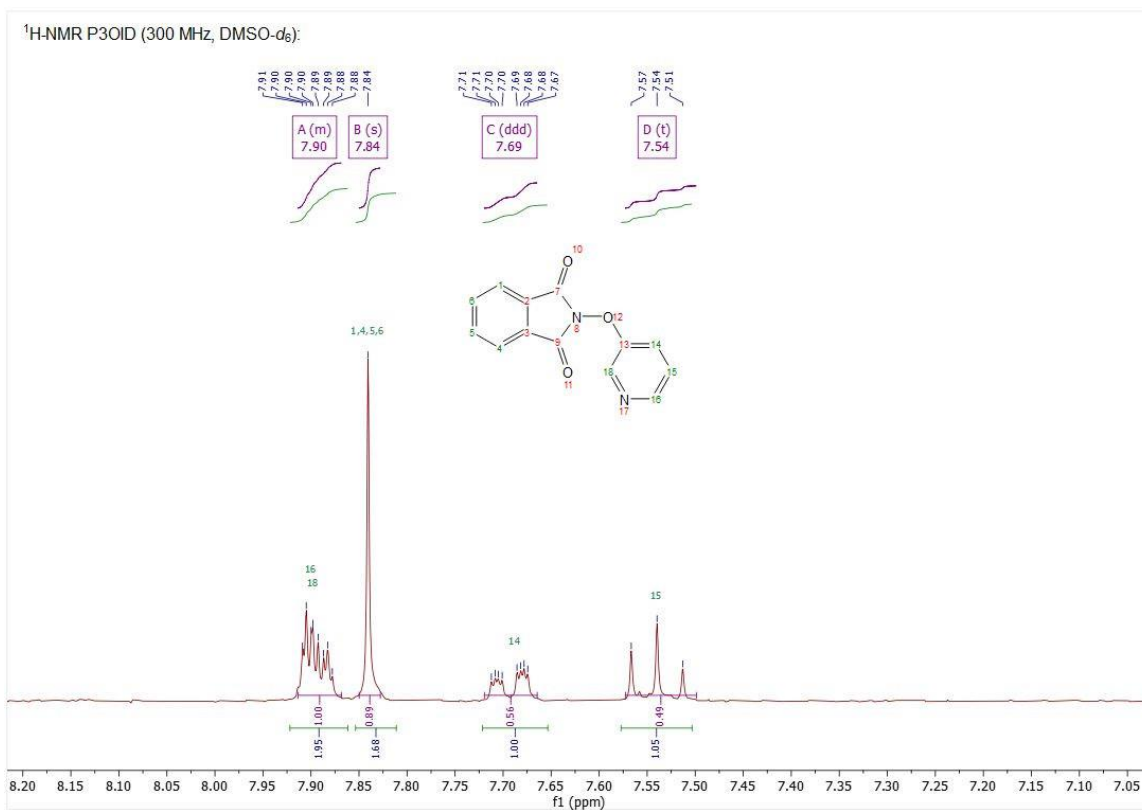


Abbildung 119: ¹H-NMR P3OID (300 MHz, DMSO-d₆): 7.9 (m, 2H, CH-N), 7.8 (s, 4H, CH-phthal), 7.7 (ddd, 1H, CH-para-N), 7.5 (t, 1H, CH-meta-N) ppm.

c. Py-GC/MS-Chromatogramme mit Signalmatching

PBT:

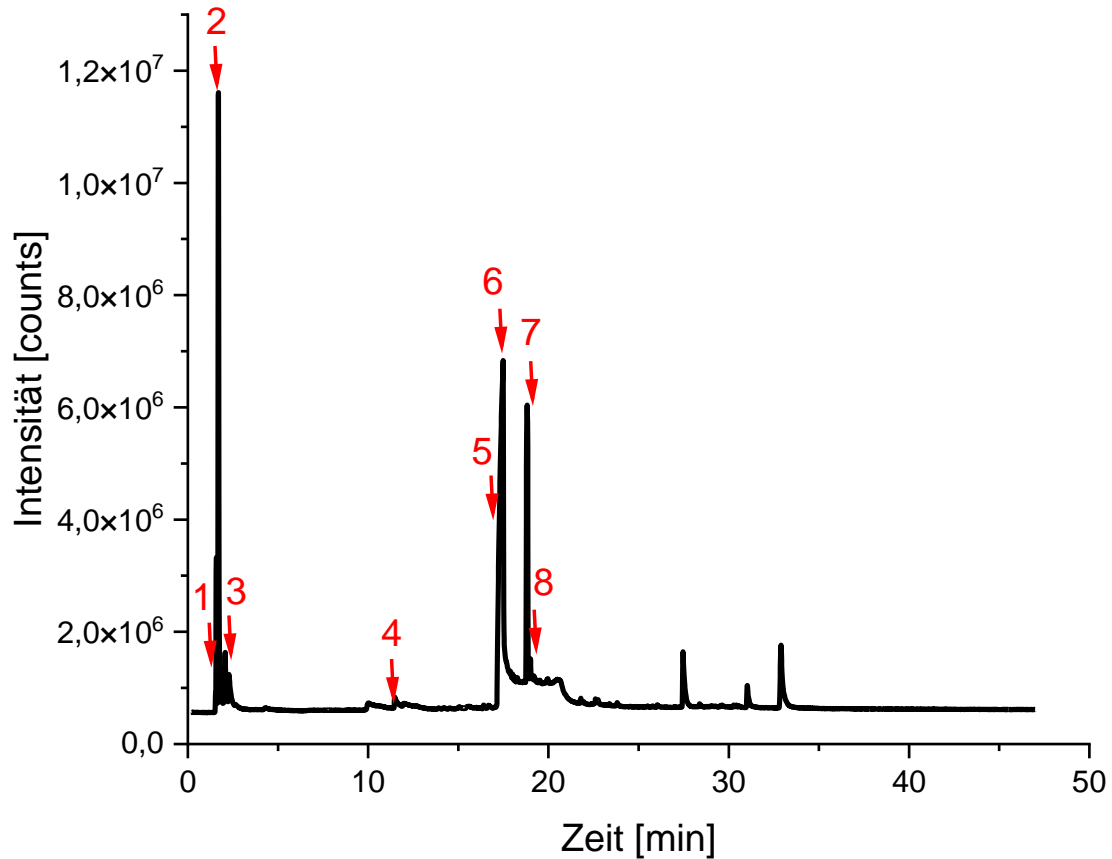


Abbildung 120: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PBT.

Tabelle 39: Signalmatching der Pyrolyse von PBT.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,580	Kohlenstoffdioxid (97%)
2	2,000	Butadien (32%)
3	2,070	1,3-Butadien-1-carboxylsäure (50%)
4	10,030	Benzoylformsäure (32%)
5	17,490	Phthalsäuremonoethylester (67%)
6	18,010	Terephthalsäure (36%)
7	18,820	Dibutylphthalat (50%)
8	19,910	Terephthalsäure (37%)

PA6:

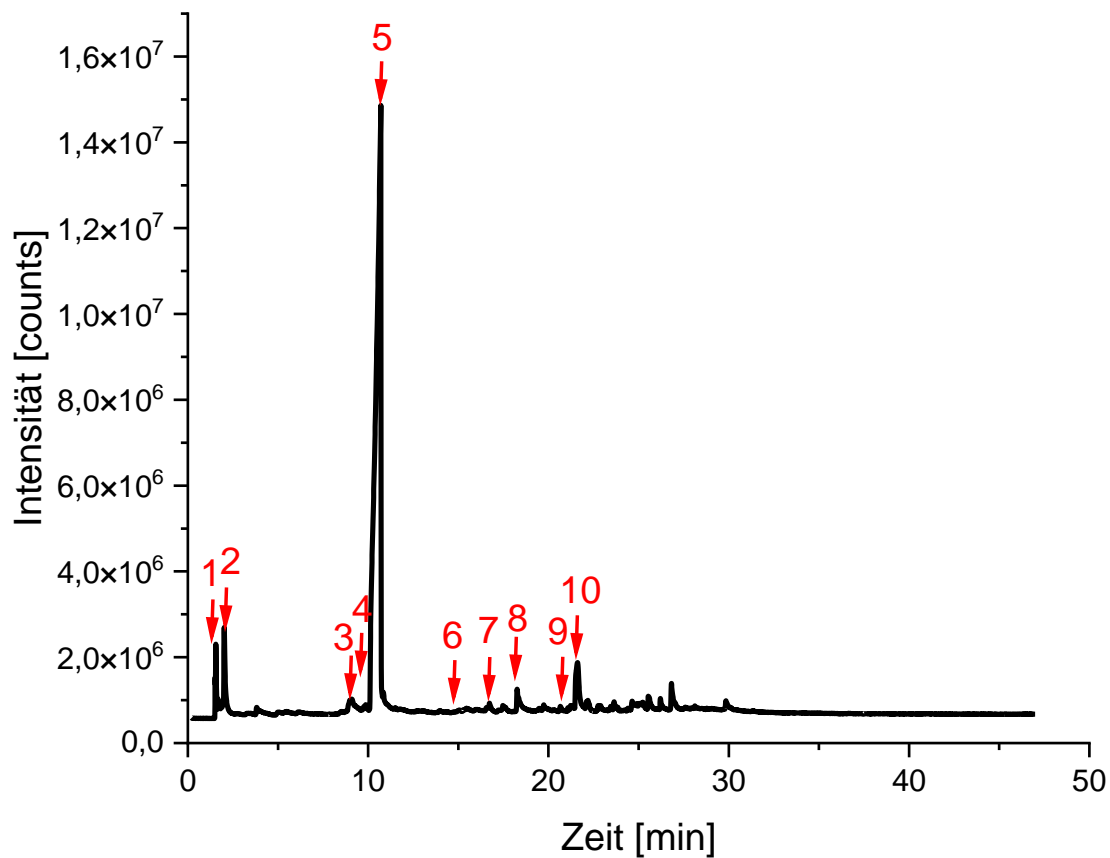


Abbildung 121: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6.

Tabelle 40: Signalmatching der Pyrolyse von PA6.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,570	Kohlenstoffdioxid (93%)
2	2,070	2-Octanamin (62%)
3	9,560	2-Methoxyethanamin (32%)
4	9,790	Propylamin (32%)
5	10,620	ϵ -Caprolactam (90%)
6	14,480	ϵ -Caprolactam (39%)
7	16,480	Oxycyclododecan-2-on (44%)
8	18,120	Oxycyclododecan-2-on (39%)
9	20,540	Tetradecan-1-ol (37%)
10	21,640	ϵ -Caprolactam (39%)

Trimesinap:

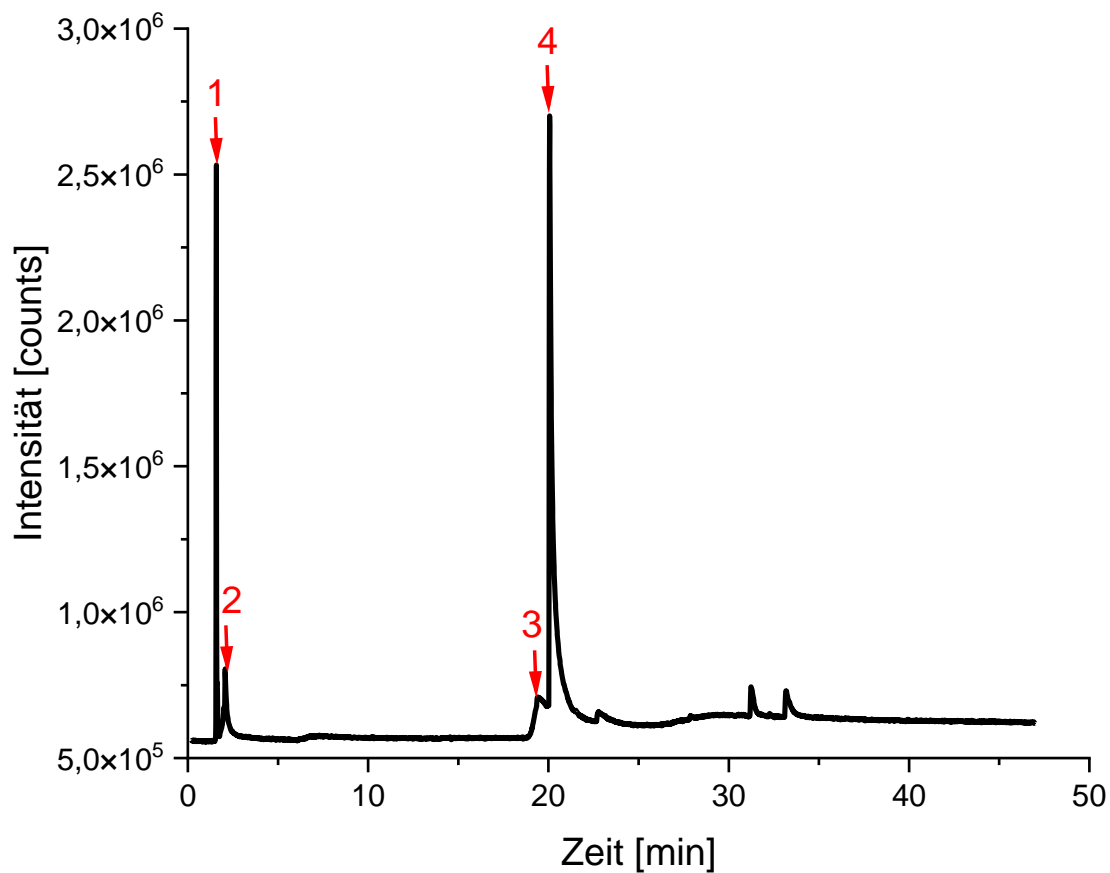


Abbildung 122: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von Trimesinap.

Tabelle 41: Signalmatching der Pyrolyse von Trimesinap.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,580	Kohlenstoffdioxid (96%)
2	2,010	4-methylhexan-2-amin (31%)
3	19,390	Terephthalsäure (32%)
4	20,060	2-Biphenylcarboxylsäure (46%)

PBT + 3 % Trimesinap:

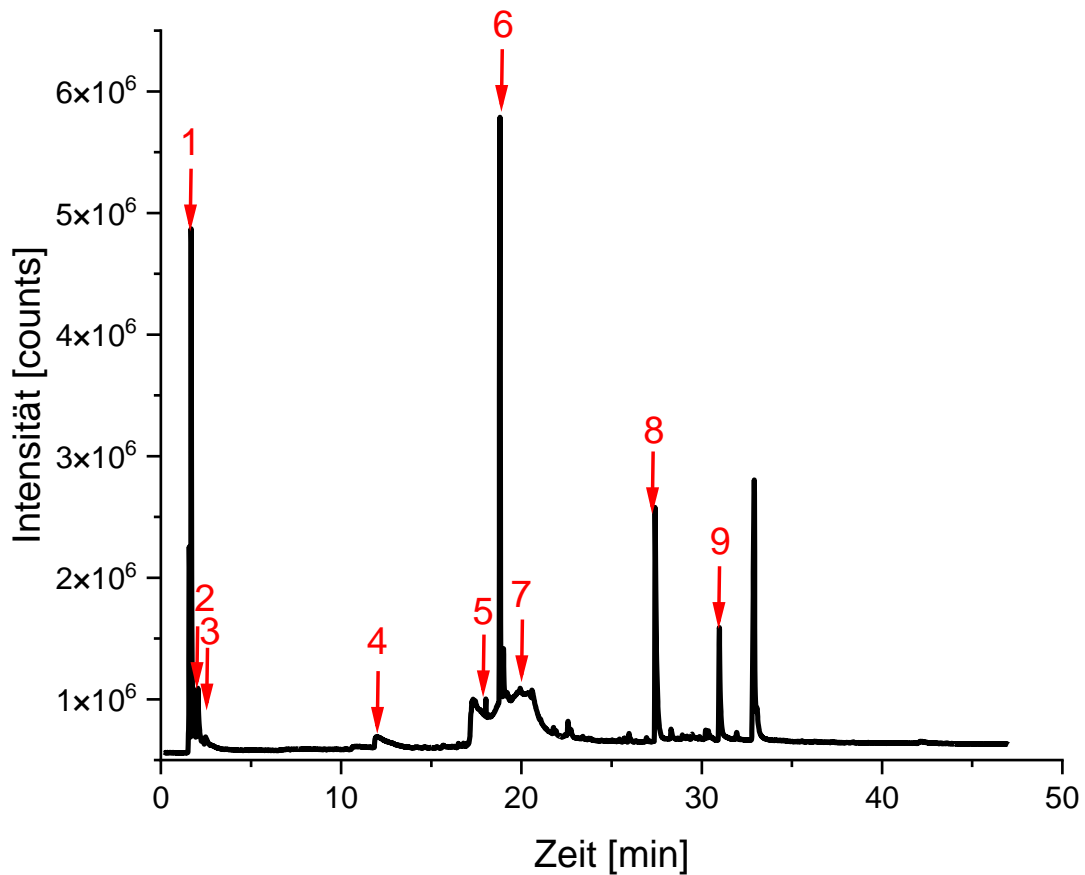


Abbildung 123: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PBT + 3 % Trimesinap.

Tabelle 42: Signalmatching der Pyrolyse von PBT + 3 % Trimesinap.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,570	Kohlenstoffdioxid (96%)
2	1,980	1,3-Butadien (36%)
3	2,470	Ethylendiamin (30%)
4	11,960	Hydrazincarboxylsäurephenylmethylester (32%)
5	17,260	Terephthalsäure (37%)
6	18,810	Phthalsäuremonoethylester (51%)
7	19,930	Terephthalsäure (37%)
8	27,410	Phthalsäuremonoethylester (45%)
9	30,970	Phthalsäuremonoethylester (32%)

PA6 + 5 % oPIBE:

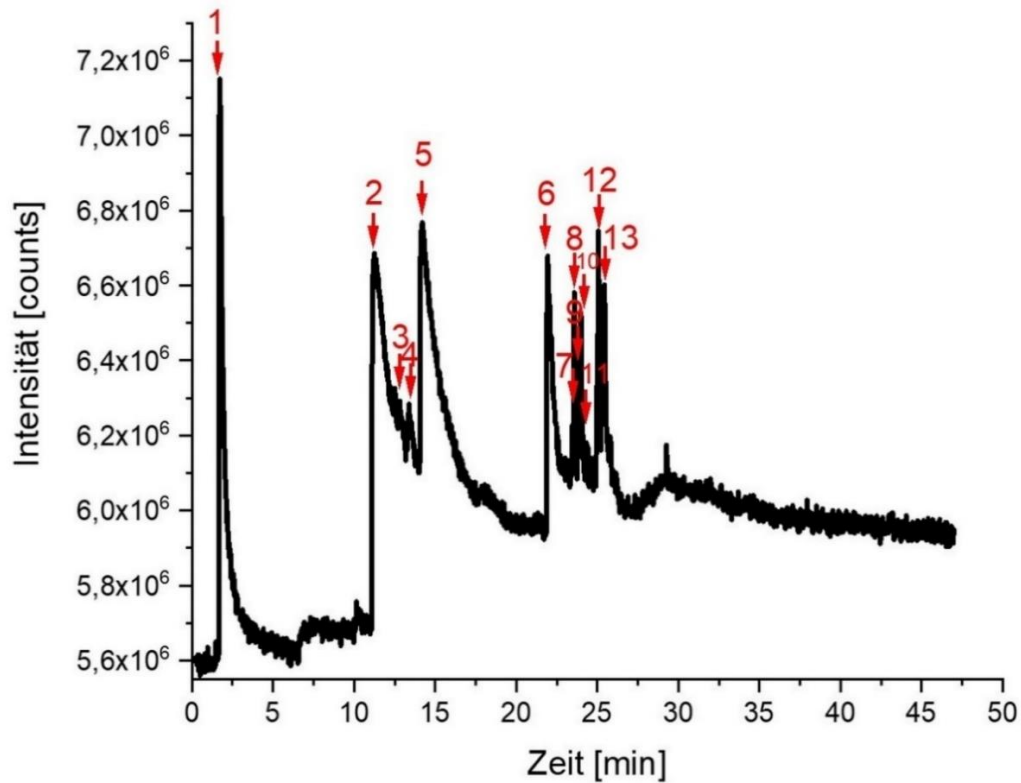


Abbildung 124: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6 + 5 % oPIBE.

Tabelle 43: Signalmatching der Pyrolyse von PA6 + 5 % oPIBE.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,700	3-Nitro-1H-1,2,4-Triazol (31%)
2	11,190	ϵ -Caprolactam (32%)
3	12,490	ϵ -Caprolactam (32%)
4	13,370	But-2-en (31%)
5	14,100	Prop-2-en-1-amin (31%)
6	21,920	Oxacyclododecan-2-on (31%)
7	23,450	sec-Butylnitril (32%)
8	23,570	Tetradecan-1-ol (32%)
9	23,810	Oxacyclododecan-2-on (32%)
10	23,970	Oxacyclododecan-2-on (32%)
11	24,270	Oxacyclododecan-2-on (32%)
12	25,050	Tetradecan-1-ol (32%)
13	25,280	Oxacyclododecan-2-on (32%)

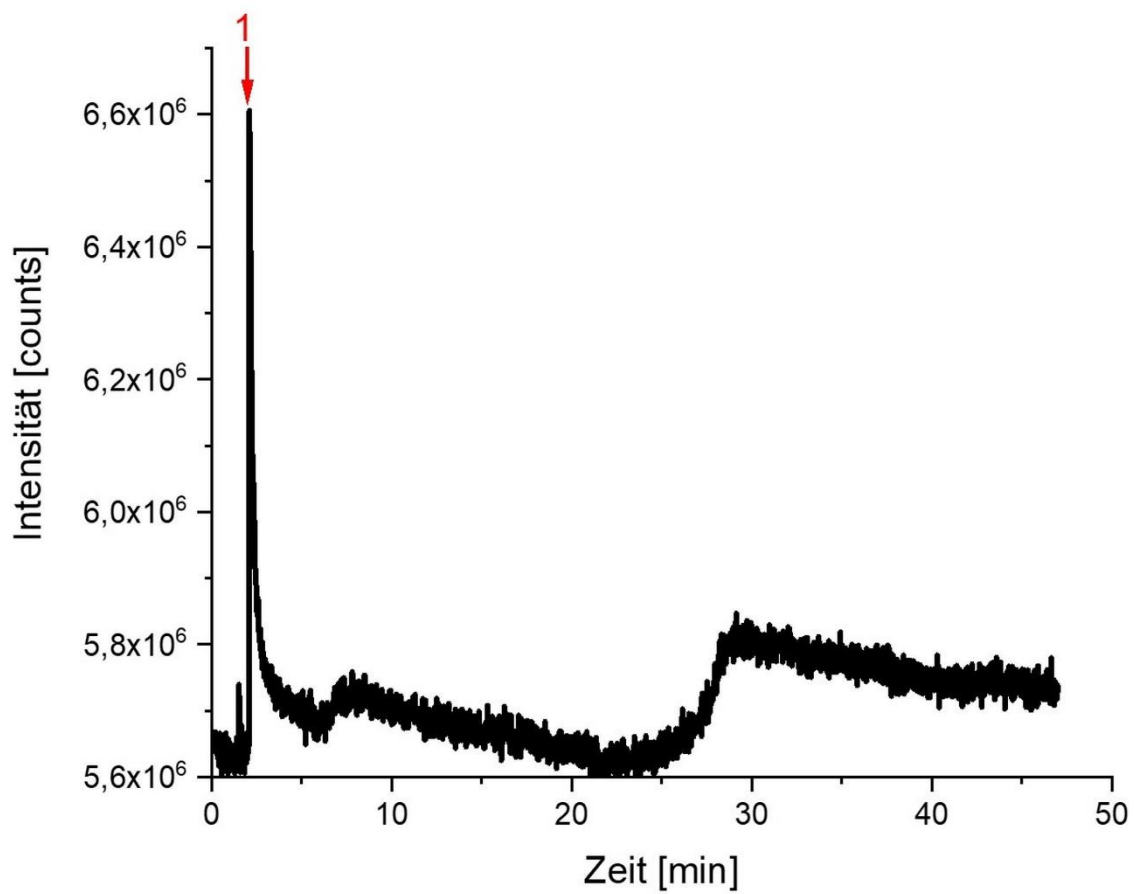


Abbildung 125: py-GC/MS Chromatogramm der Desorption von PA6 + 5% oPIBE.

Tabelle 44: Signalmatching der Desorption von PA6 + 5 % oPIBE.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Desorptionsprodukt
1	2,100	Hydrazin

PA6 + 5 % *m*PIBE:

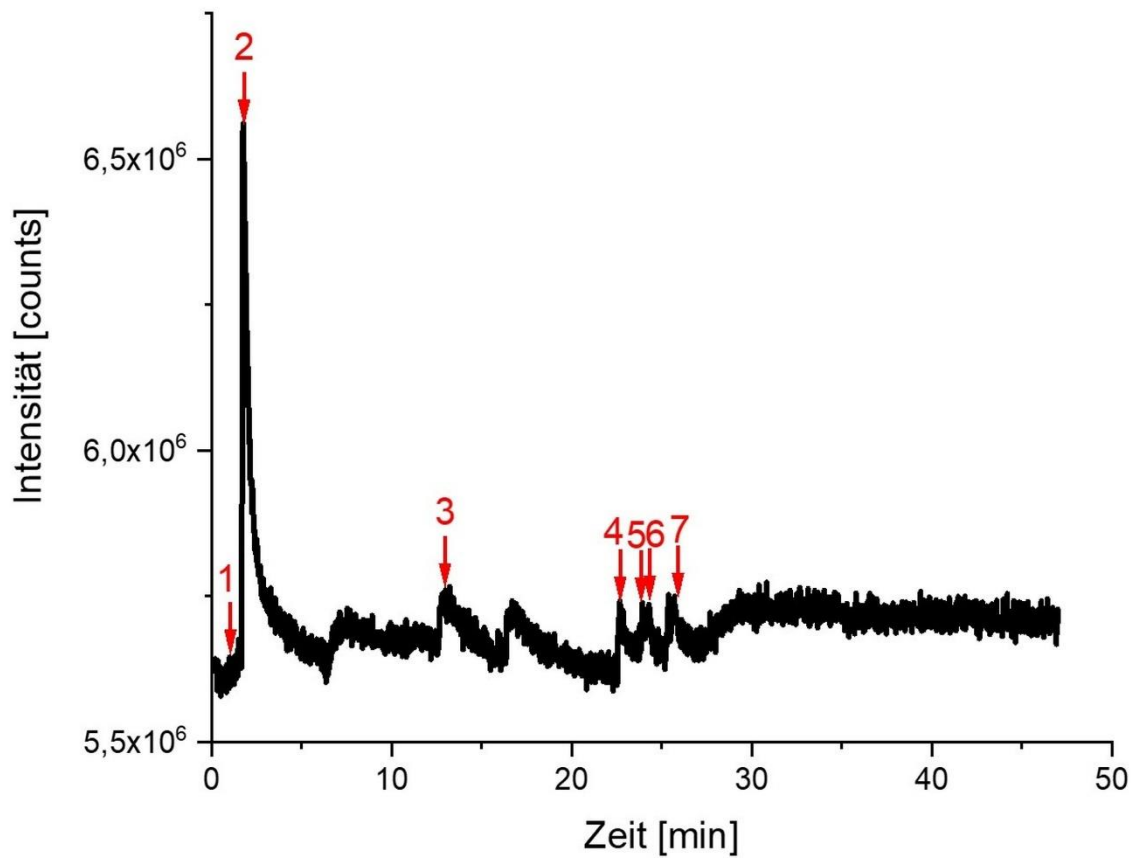


Abbildung 126: *py*-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6 + 5 % *m*PIBE.

Tabelle 45: Signalmatching der Pyrolyse von PA6 + 5 % *m*PIBE.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,430	Ethylendiamin (30%)
2	1,750	2-Amino-6-methylheptan (31%)
3	12,790	4-Methylhexan-2-amin (31%)
4	22,590	2-Amino-6-methylheptan (30%)
5	23,770	4-Methylhexan-2-amin (30%)
6	23,910	<i>sec</i> -Butylnitril (31%)
7	25,360	Tetradecan-1-ol (31%)

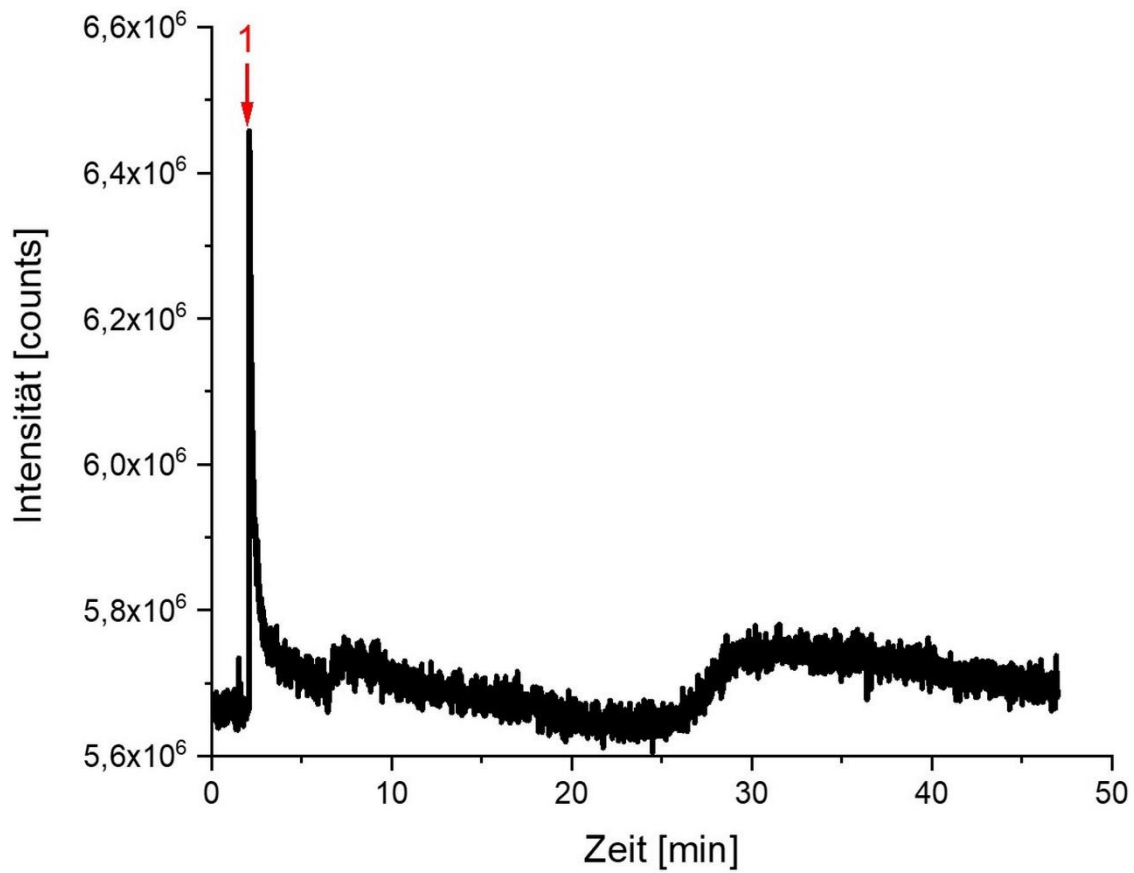


Abbildung 127: py-GC/MS Chromatogramm der Desorption von PA6 + 5 % mPIBE.

Tabelle 46: Signalmatching der Desorption von PA6 + 5 % mPIBE.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Desorptionsprodukt
1	2,090	Hydrazin

pPIBE:

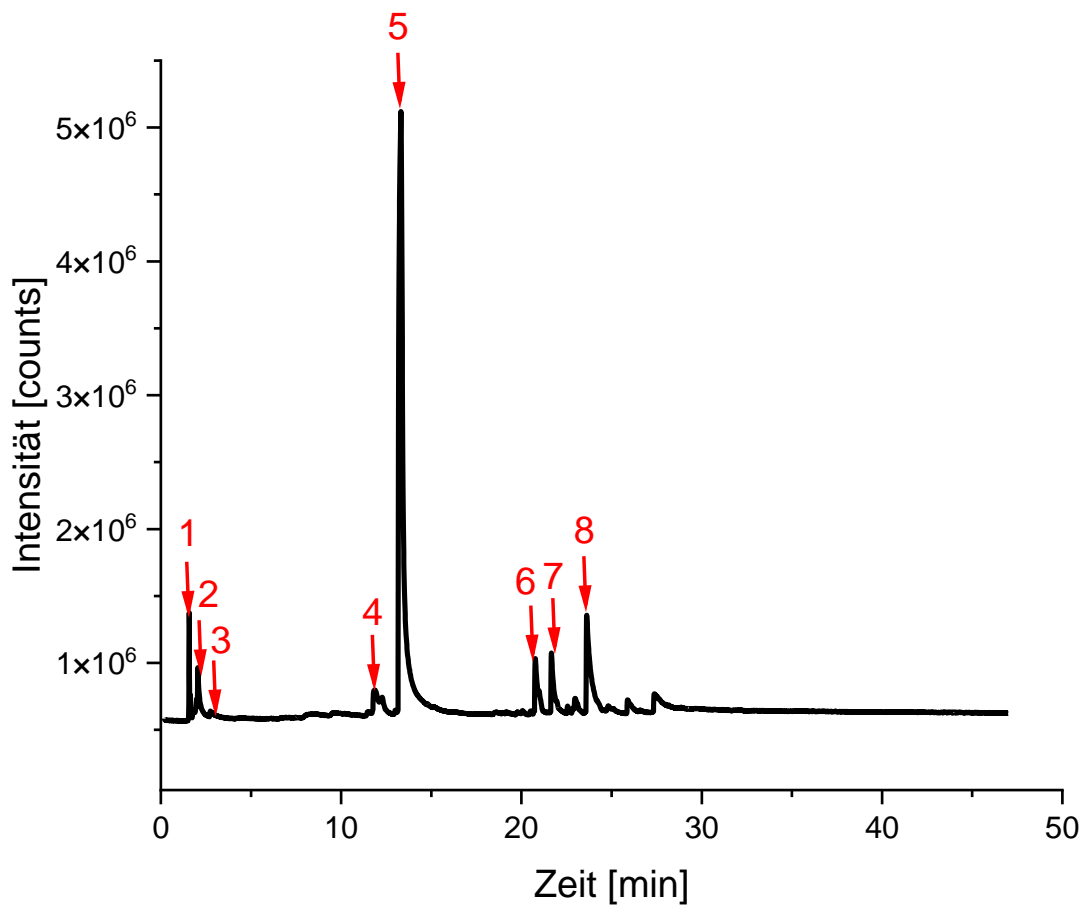


Abbildung 128: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von pPIBE.

Tabelle 47: Signalmatching der Pyrolyse von pPIBE.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,570	Kohlenstoffdioxid (95%)
2	1,990	4-Methylhexan-2-amin (33%)
3	2,750	Ethylendiamin (31%)
4	11,840	Phthalsäureanhydrid (33%)
5	13,310	Phthalsäureanhydrid (68%)
6	20,690	9,10,-Dihydro-9,9-dimethylacridin (56%)
7	21,660	1-Ethyl-4-methylbenzen (36%)
8	23,620	Bis(p-tolyl)ethan-1,2-dion (39%)

PA6 + 5 % pPIBE:

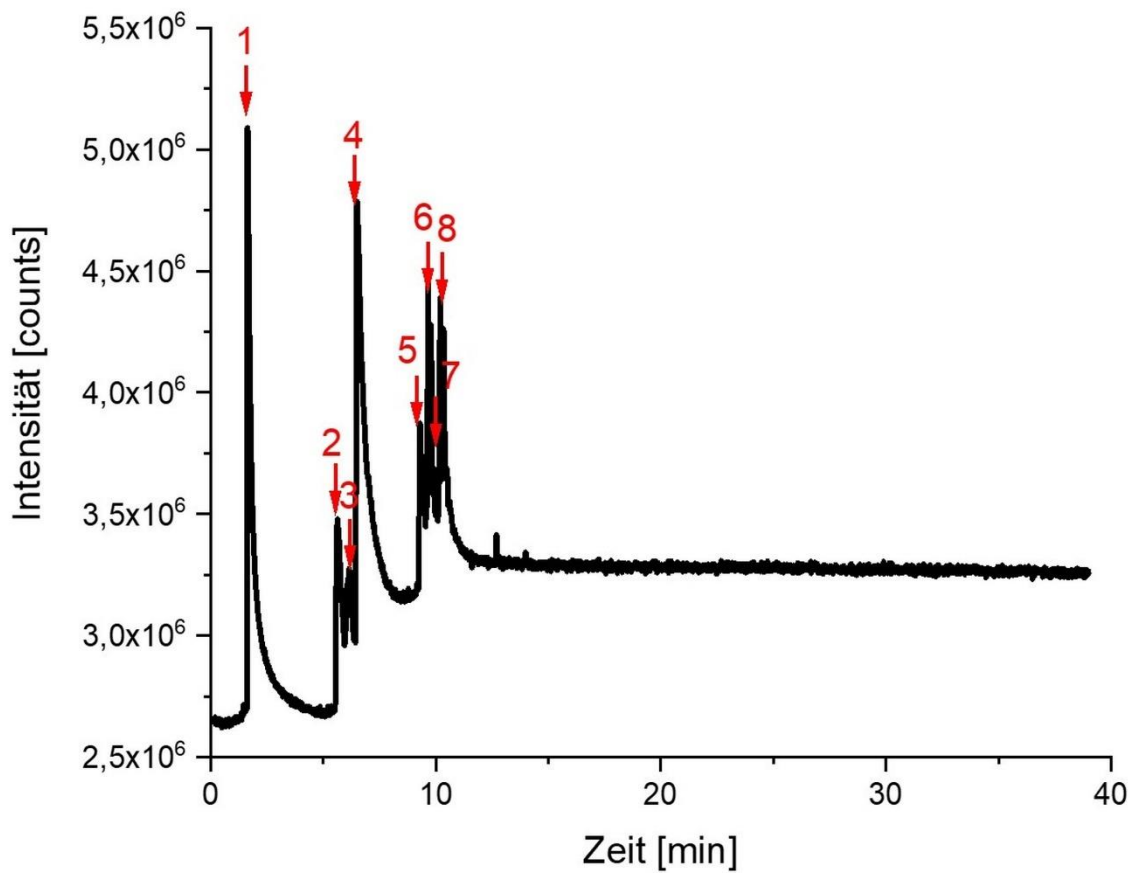


Abbildung 129: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6 + 5 % pPIBE.

Tabelle 48: Signalmatching der Pyrolyse von PA6 + 5 % pPIBE.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,580	4-Methylhexan-2-amin (31%)
2	5,650	ϵ -Caprolactam (34%)
3	6,085	Hydrazincarboxylsäuremethylester (34%)
4	6,500	Phthalsäureanhydrid (37%)
5	9,305	Glycolnitril (30%)
6	9,655	Glycerol-1-palmitat (40%)
7	9,760	Glycolnitril (30%)
8	10,315	<i>trans</i> -But-2-en-1-ol (35%)

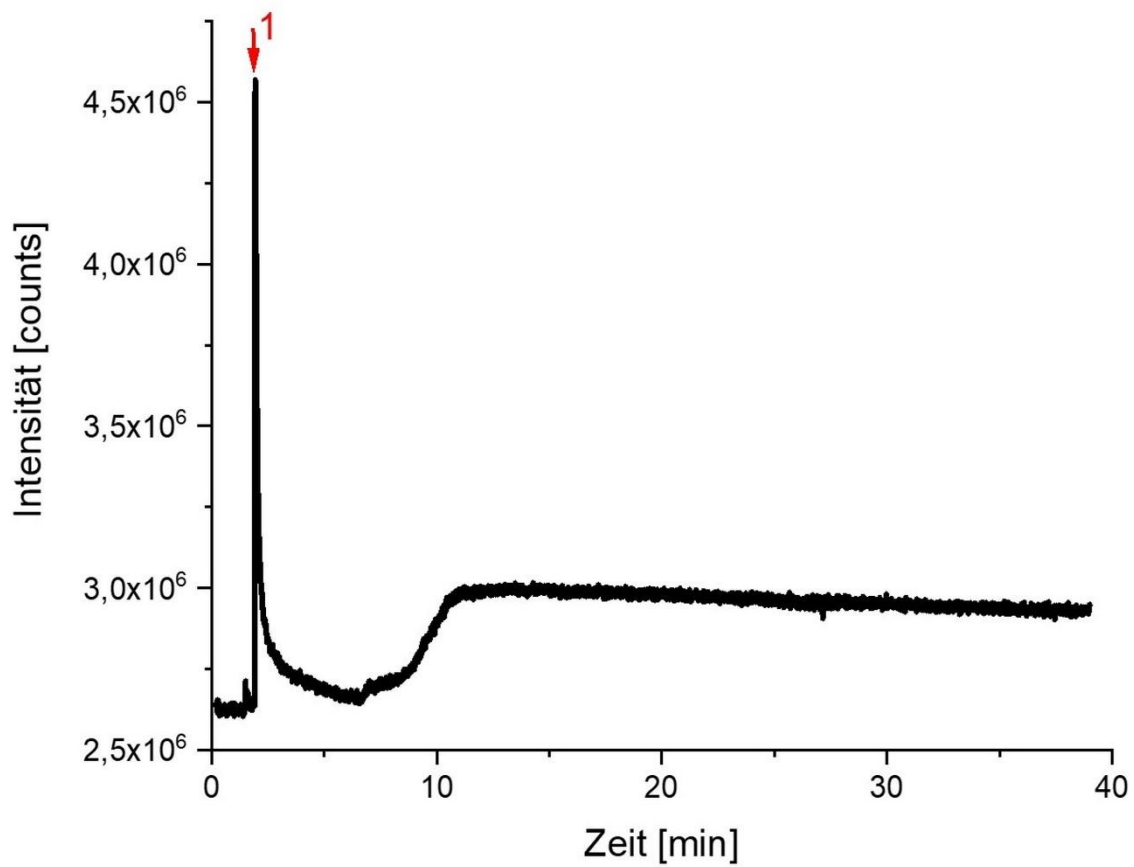


Abbildung 130: py-GC/MS Chromatogramm der Desorption von PA6 + 5 % pPIBE.

Tabelle 49: Signalmatching der Desorption von PA6 + 5 % pPIBE.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Desorptionsprodukt
1	2,940	Hydrazin

TBCU:

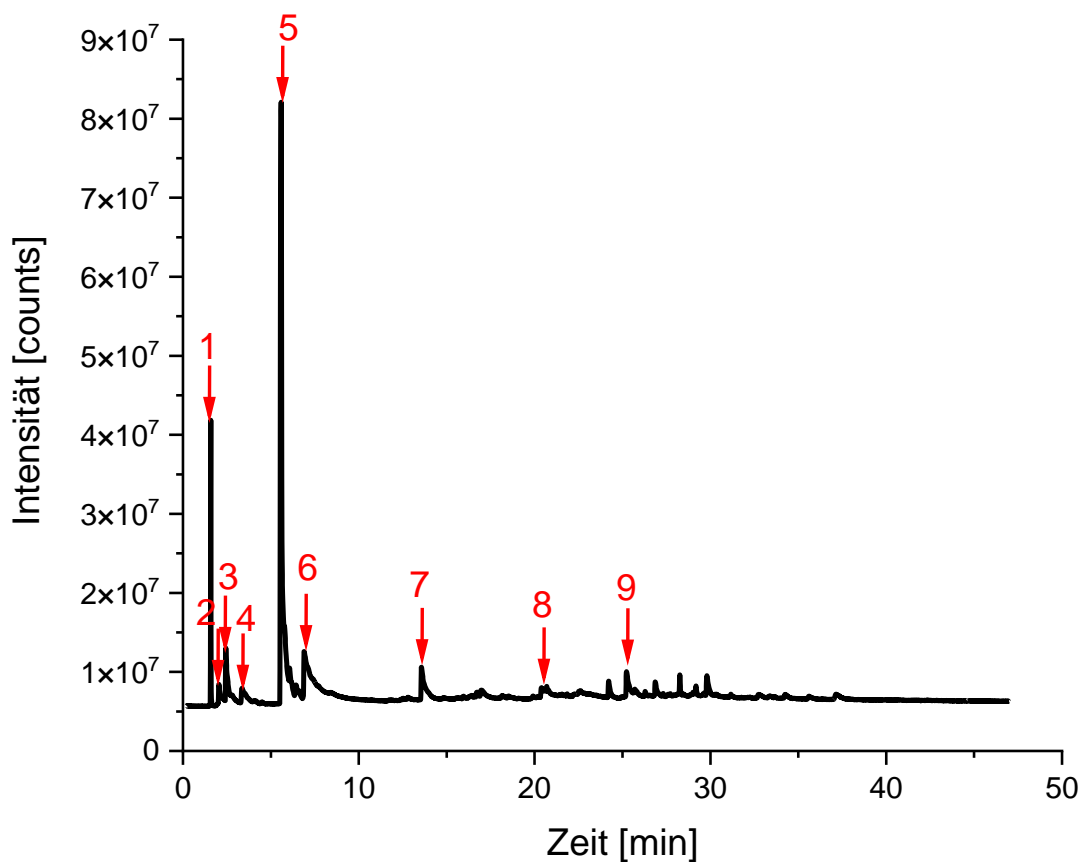


Abbildung 131: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von TBCU.

Tabelle 50: Signalmatching der Pyrolyse von TBCU.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,570	Kohlenstoffdioxid (97%)
2	1,970	2-Amino-6-methylheptan (36%)
3	2,420	Benzaldehyd (42%)
4	3,350	Benzenacetaldehyd (37%)
5	5,580	Benzaldehyd (92%)
6	6,880	Benzylalkohol (46%)
7	13,560	Hydrazincarboxylsäurephenylmethylester (44%)
8	20,370	Hydrazincarboxylsäurephenylmethylester (37%)
9	25,220	Hydrazincarboxylsäurephenylmethylester (36%)

PA6 + 5 % TBCU:

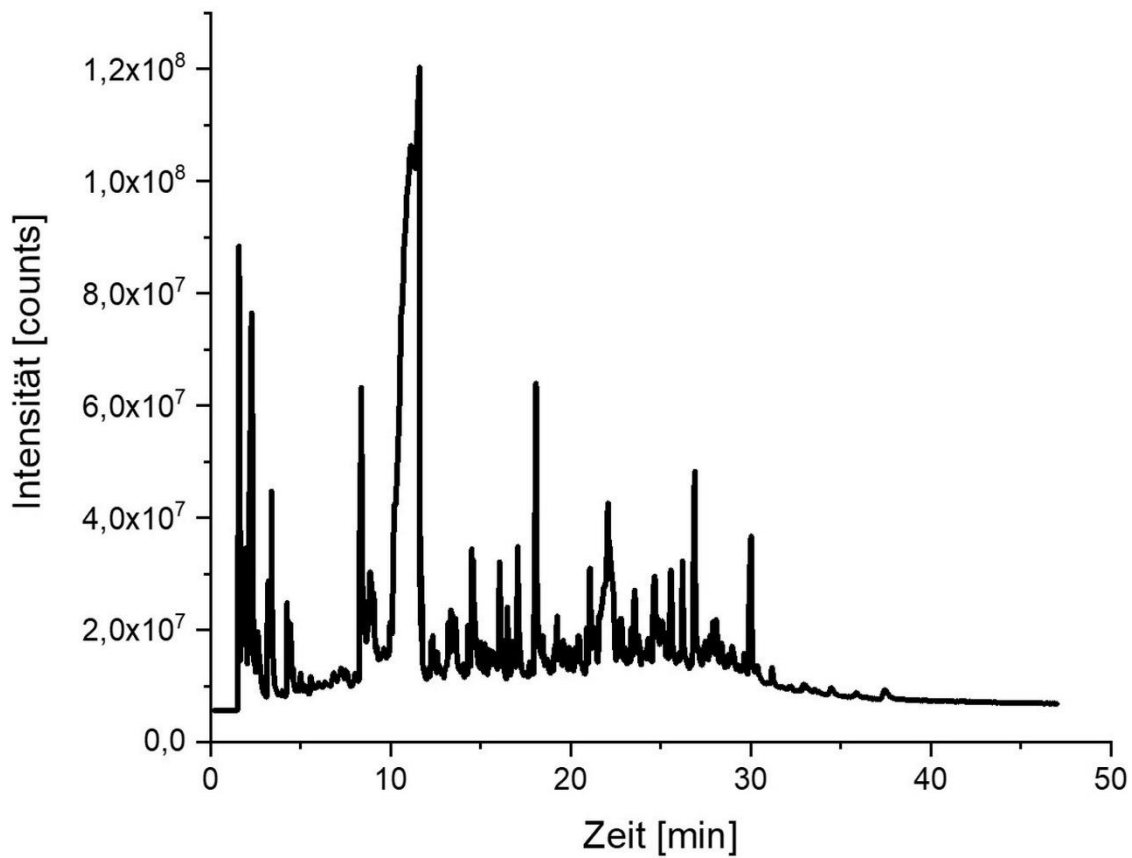


Abbildung 132: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6 + 5 % TBCU.

Tabelle 51: Signalmatching der Pyrolyse von PA6 + 5 % TBCU.

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Pyrolyseprodukt (Matchingfaktor)
1	1,580	Kohlenstoffdioxid (75%)
2	1,940	Isopren (70%)
3	2,280	Octan-2-amin (62%)
4	2,610	4-Aminobutan-1-ol (55%)
5	3,210	Hydrazincarboxylsäuremethylester (73%)
6	3,380	2-Hexen (73%)
7	4,240	3-Methylbut-1-en (63%)
8	8,370	4-Aminobutan-1-ol (75%)
9	8,860	4-Aminobutan-1-ol (74%)
10	9,050	Butan-1-amin (69%)

11	11,130	ϵ -Caprolactam (90%)
12	11,600	ϵ -Caprolactam (90%)
13	13,200	Oxacyclododecan-1-on (38%)
14	13,610	4-Methylhexan-2-amin (37%)
15	14,300	Oxacyclododecan-1-on (41%)
16	16,050	Dodecan-1-amin (50%)
17	17,060	Oxacyclododecan-1-on (45%)
18	18,070	Oxacyclododecan-2-on (62%)
19	21,070	Oxacyclododecan-2-on (42%)
20	22,070	Oxacyclododecan-2-on (46%)
21	24,640	Undecylensäure (41%)
22	25,560	Tetradecan-1-ol (40%)
23	26,200	Oxacyclododecan-1-on (41%)
24	26,890	Oxacyclododecan-1-on (45%)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kunststoffarten: Thermoplast (links), Duroplast (Mitte) und Elastomer (rechts).	3
Abbildung 2: Thermischer Abbaumechanismus von PA6 a) intramolekulares end-biting b) β -C-N Wasserstofftransfer.	5
Abbildung 3: Synthese von PBT via a) Polykondensation b) Umesterung.	6
Abbildung 4: Thermischer Abbau von PBT.	7
Abbildung 5: Verbrennungsdreieck.	8
Abbildung 6: Rückkopplung beim Brandvorgang.	9
Abbildung 7: nicht-oxidierender thermischer Abbau. a) intramolekularer H-Transfer b) intermolekularer H-Transfer c) Kettenendspaltung.	10
Abbildung 8: Strukturelement Oxyimid.	15
Abbildung 9: Mechanismus der Einhorn-Variante der Schotten-Baumann-Reaktion zur Oxyimidestersynthese.	20
Abbildung 10: Übersichtsschema des systematischen Vorgehens während dieser Arbeit.	23
Abbildung 11: Reaktionsmechanismus der Synthese von N-Hydroxy-1,8-Naphthalimid.	27
Abbildung 12: Mechanismus der Einhorn-Variante der Schotten-Baumann-Reaktion zur Oxyimidestersynthese.	28
Abbildung 13: Struktur von O,O'-phthaloyl-bis-N,N'-naphthalimid (Phthanap).	28
Abbildung 14: Struktur von O,O'-isophthaloyl-bis-N,N'-naphthalimid (Isonap).	28
Abbildung 15: Struktur von O,O'-terephthaloyl-bis-N,N'-naphthalimid (Terenap).	29
Abbildung 16: Struktur von tris(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)benzen-1,3,5-tricarboxylat.	29
Abbildung 17: Strukturformel O,O'-phthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Phthaphal).	30
Abbildung 18: Strukturformel O,O'-isophthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Isophthal).	30
Abbildung 19: Strukturformel O,O'-terephthaloyl-bis-N,N'-phthalimid (Terephthal).	30
Abbildung 20: Struktur von tris(1,3-dioxoisoindolin-2-yl)benzen-1,3,5-tricarboxylat (Trimesiphthal).	31
Abbildung 21: Struktur von α,α' -Bis(phthalimide-N-oxy)-o-xylene (oPIBE).	32
Abbildung 22: Struktur von α,α' -Bis(phthalimide-N-oxy)-m-xylene (mPIBE).	32
Abbildung 23: Struktur von α,α' -Bis(phthalimide-N-oxy)-p-xylene (pPIBE).	32
Abbildung 24: Struktur von α,α' -Bis(naphthalimide-N-oxy)-o-xylene (oNIBE).	33
Abbildung 25: Struktur von α,α' -Bis(naphthalimide-N-oxy)-m-xylene (mNIBE).	33
Abbildung 26: Struktur von α,α' -Bis(naphthalimide-N-oxy)-p-xylene (pNIBE).	33
Abbildung 27: Struktur von Tribenzoyloxycyanurat (TBCU).	34
Abbildung 28: Struktur von 2-Pyridin-2-yloxy)isoindolin-1,3-dion (P2OID).	34
Abbildung 29: Struktur von 2-(Pyridin-3-yloxy)isoindolin-1,3-dion (P3OID).	35

Abbildung 30: Struktur von Poly-isophthal-N,N'-Dioxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (Poly-Isophthal-BCDI).	35
Abbildung 31: Struktur von Poly-m-Benzyletherl-N,N'-Dioxy-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6 tetracarboxyldiimid (Poly-mBE-BCDI).	36
Abbildung 32: Vergleich der Temperaturprofile von Brandtests von reinem PA6 (schwarz) und einem Compound aus PA6 mit 57 % Aluminiumtrihydrat (rot).	38
Abbildung 33: Vergleich der Temperaturprofile von PBT (schwarz) und PBT + 10 % Melaminborat (rot).	39
Abbildung 34: Vergleich der Temperaturprofile von reinem Polypropylen (PP, schwarz) und PP + 20 % Ammoniumpolyphosphat (APP, rot).	40
Abbildung 35: Vergleich der Wärmeausdehnung in PP (links) und PP + 10 % APP (rechts) während der UL94-Prüfung.	41
Abbildung 36: IR-Kamera-Aufnahme von reinem PBT (links) und PBT + 15 % DEPAL (rechts).	42
Abbildung 37: IR-Aufnahme während des Brandvorgangs mit Farbfilter Grey von PBT (links) und PBT + 12 % Calciumborat/-silikatgemisch 1:1 (rechts).	43
Abbildung 38: GPC von zwei ausgewählten PBT-Compounds flammgeschützt mit Oxyimidestern.	57
Abbildung 39: Schmelztemperaturen ausgewählter PBT-Oxyimidester-Compounds.	58
Abbildung 40: GPC von PBT im Vergleich mit PBT + 1 % pPIBE.	61
Abbildung 41: 3D-Modell von PBT + Phthanap.	64
Abbildung 42: 3D-Modell von PBT + Isonap.	64
Abbildung 43: 3D-Modell von PBT + Terenap.	64
Abbildung 44: 3D-Modell von PBT + Trimesinap.	64
Abbildung 45: Links: IR-Kamerabild von PBT (brennendes Abfließen). Rechts: IR-Kamerabild von PBT + 1 % Trimesiphthal (brennendes Abtropfen).	66
Abbildung 46: 3D-Modell von PBT + Isophthal.	67
Abbildung 47: 3D-Modell von PBT + Terephthal.	67
Abbildung 48: 3D-Modell von PBT + Trimesiphthal.	67
Abbildung 49: Brandprüfstäbe von PBT (links) und PBT + 3 % Isonap (rechts) nach der Beflammung in der UL94-Prüfkammer.	70
Abbildung 50: Wärmepprofile der UL94-Brandprüfungen von PBT (schwarz) und PBT + 3 % Trimesiphthal (rot).	71
Abbildung 51: Wärmeprofil der UL94-Brandprüfung von PBT (schwarz) und PBT + 2 % Trimesinap (rot).	72
Abbildung 52: Wärmeprofil der UL4-Brandprüfung von PBT (schwarz) und PBT + 3% pPIBE (rot).	73

<i>Abbildung 53: Wärmefreisetzungsraten gegen die Zeit von ausgewählten PBT-Compounds aus Cone-Kalorimetrie Messungen.</i>	74
<i>Abbildung 54: Auftragung der Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust für PBT Compounds zur Identifizierung von Gasphasenaktivität.</i>	76
<i>Abbildung 55: Py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse des Compounds PBT + 5 % Trimesinap.</i>	79
<i>Abbildung 56: GPC-Messung von ausgewählten Oxyimiden in PA6.</i>	84
<i>Abbildung 57: Schmelztemperaturuntersuchung mittels TGA von PA6 extrudiert mit verschiedenen Oxyimidethern.</i>	85
<i>Abbildung 58: 3D-Modell von PA6 + oPIBE.</i>	91
<i>Abbildung 59: 3D-Modell von PA6 + mPIBE.</i>	91
<i>Abbildung 60: 3D-Modell von PA6 + pPIBE.</i>	91
<i>Abbildung 61: PA6 + TBCU.</i>	91
<i>Abbildung 62: 3D-Modell von PA6 + oNIBE.</i>	93
<i>Abbildung 63: 3D-Modell von PA6 + mNIBE.</i>	93
<i>Abbildung 64: 3D-Modell von PA6 + pNIBE.</i>	93
<i>Abbildung 65: Wärmeprofile der UL94-Messungen von TBCU in PA6.</i>	95
<i>Abbildung 66: ¹H-NMR von TBCU mit einem Temperaturgradienten von 120 °C in 10 °C-Schritten.</i>	96
<i>Abbildung 67: Wärmeprofile der UL94-Messungen der phthalischen Oxyimidether in PA6.</i>	97
<i>Abbildung 68: Wärmeprofile der UL94-Messungen von naphthalischen Oxyimidethern in PA6.</i>	98
<i>Abbildung 69: Wärmefreisetzungsrate (HRR) von Oxyimidethern in 1 % Konzentration in PA6.</i>	99
<i>Abbildung 70: Auftragung der Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust von PA6 + 1 % Oxyimidether zur Bestimmung der Wirkweise.</i>	101
<i>Abbildung 71: Auftragung der Wärmefreisetzungscurven aus Cone-Messungen für PA6-Compounds mit oPIBE.</i>	103
<i>Abbildung 72: Auftragung der Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust für Compounds von oPIBE in PA6.</i>	105
<i>Abbildung 73: Wärmefreisetzungscurven von PA6-Compounds mit 5 % Oxyimidether.</i>	106
<i>Abbildung 74: Auftragung der Gesamtwärmefreisetzung gegen den Masseverlust für PA6-Compounds mit 5 % Oxyimidether.</i>	108
<i>Abbildung 75: Lichtmikroskopieaufnahme von PA6 + 3 % oPIBE im Brandbereich. Darstellung der oberflächlichen Schutzschicht.</i>	111
<i>Abbildung 76: Lichtmikroskopieaufnahme von PA6 + 3 % oPIBE im nicht-gebrannten Bereich (30-fache Vergrößerung).</i>	112
<i>Abbildung 77: Lichtmikroskopieaufnahme von PA6 + 3 % TBCU im verkohlten Brandbereich (30-fache Vergrößerung).</i>	112

Abbildung 78: REM-Aufnahmen von 2 % mPIBE in PA6 beflammt und nicht beflammt Bereich.	113
Abbildung 79: REM-Aufnahmen von PA6 + 2 % mPIBE nicht beflammt (links), Übergang (Mitte) und beflammt Zone (rechts).	113
Abbildung 80: EDX-Messungen von PA6 + 3 % oPIBE in der nicht-beflammt Zone (oben) und im beflammt Bereich (unten).	114
Abbildung 81: Übersicht des IR-Mappings eines Brandstabes des Compounds PA6 + 5 % mPIBE.	115
Abbildung 82: Vergleich des relevanten IR-Bereichs zwischen beflammt Compound (orange) und nicht beflammt Bereich (blau).	116
Abbildung 83: IR-Mapping Vergleich von reinem PA6 im Brandbereich (blau) mit flammgeschütztem PA6 mit Oxyimidether im beflammt Bereich (orange) und nicht beflammt Bereich (lila).	117
Abbildung 84: Pyrolysemechanismen von PA6. a) Hauptmechanismus: end-biting. b) Nebenprodukt beim end-biting. c) Nebenmechanismus: β -H-backbiting.	118
Abbildung 85: Pyrolyseprodukte von pPIBE.	119
Abbildung 86: Pyrolyseprodukte des Compounds PA6 + 5% pPIBE.	120
Abbildung 87: Pyrolyseprodukte von PA6 + 5% TBCU.	122
Abbildung 88: Schematische Darstellung der Schneckenkonfiguration des Extruders.	140
Abbildung 89: $^1\text{H-NMR}$ N-Hydroxynaphthalimid (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10.7$ (s, 1H, OH), 8.5 (m, 2H, Ar-CH), 7.9 (dd, 2H, Ar-CH) ppm.	145
Abbildung 90: $^1\text{H-NMR}$ Phthanap (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.4$ (m, 8H, CH-naphthal), 9.0 (dd, 4H, CH-phthal), 8.6 (m, 4H, CH-naphthal), 8.5 (dt, 4H, CH-phthal) ppm.	146
Abbildung 91: $^{13}\text{C-NMR}$ Phthanap (76 MHz, TFA-d): $\delta = 61.9, 55.4, 51.5, 51.4, 48.1, 48.0, 47.9, 46.4, 46.1, 45.3, 41.8, 41.7, 41.6, 41.3, 40.8$ ppm.	146
Abbildung 92: $^1\text{H-NMR}$ Isonap (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.4$ (s, 4H, CH-naphthal), 9.1 (d, 8H, CH-naphthal), 8.8 (s, 1H, CH-phthal), 8.5 (s, 3H, CH-phthal) ppm.	147
Abbildung 93: $^{13}\text{C-NMR}$ Isonap (76 MHz, TFA-d): $\delta = 162.2, 137.9, 137.6, 134.5, 134.1, 132.9, 131.4, 127.8$ ppm.	147
Abbildung 94: $^1\text{H-NMR}$ Terenap (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.5$ (s, 4H, CH-phthal), 9.1 (m, 8H, CH-naphthal), 8.6 (d, 4H, CH-naphthal) ppm.	148
Abbildung 95: $^{13}\text{C-NMR}$ Terenap (76 MHz, TFA-d): $\delta = 161.6, 137.9, 134.5, 131.0, 127.9, 121.0, 120.7$ ppm.	148
Abbildung 96: $^1\text{H-NMR}$ Trimesinap (300 MHz, TFA-d): $\delta = 10.1$ (d, 3H, CH-benz), 9.3 (m, 8H, CH-naphthal), 8.5 (t, 6H, CH-naphthal) ppm.	149
Abbildung 97: $^{13}\text{C-NMR}$ Trimesinap (76 MHz, TFA-d): $\delta = 169.5, 161.7, 138.2, 137.8, 134.5, 132.6, 130.1, 128.5, 127.9, 127.8$ ppm.	149

Abbildung 98: $^1\text{H-NMR}$ Phthaphal (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.6$ (d, 4H, CH-benz), 8.5 (m, 12H, CH-phthal/CH-benz) ppm.	150
Abbildung 99: $^{13}\text{C-NMR}$ Phthaphal (76 MHz, TFA-d): $\delta = 167.6, 163.1, 136.0, 129.2, 125.1, 124.7$ ppm.	150
Abbildung 100: $^1\text{H-NMR}$ Isophthal (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.8$ (td, 1H, CH-benz), 8.6 (dd, 2H, CH-benz), 8.0 (m, 9H, CH-phthal, CH-benz) ppm.	151
Abbildung 101: $^1\text{H-NMR}$ Terephthal (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.8$ (m, 4H, CH-phthal), 8.7 (m, 12H, CH-phthal, CH-benz) ppm.	152
Abbildung 102: $^{13}\text{C-NMR}$ Terephthal (76 MHz, TFA-d): $\delta = 164.8, 162.6, 148.2, 141.7, 138.2, 136.5, 133.2, 130.2, 128.2, 128.1, 125.3$ ppm.	152
Abbildung 103: $^1\text{H-NMR}$ Trimesipthal (300 MHz, DMSO- d_6): 8.9 (m, 2H, CH-benz), 8.5 (tt, 1H, CH-benz), 8.0 (m, 12H, CH-phthal) ppm.	153
Abbildung 104: $^1\text{H-NMR}$ oPIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.5$ (dtd, 8H, CH-phthal), 8.2 (dd, 2H, CH-benz), 8.0 (dd, 2H, CH-benz), 6.3 (s, 4H, CH ₂) ppm.	154
Abbildung 105: $^{13}\text{C-NMR}$ oPIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 167.3, 136.0, 133.2, 132.4, 130.7, 128.1, 124.6, 78.4$ ppm.	154
Abbildung 106: $^1\text{H-NMR}$ mPIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.5$ (m, 8H, CH-phthal), 8.3 (s, 1H, CH-benz), 8.2 (m, 2H, CH-benz), 8.0 (m, 1H, CH-benz), 5.9 (s, 2H, CH ₂) ppm.	155
Abbildung 107: $^{13}\text{C-NMR}$ mPIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 167.3, 136.0, 133.9, 131.9, 131.7, 129.5, 128.0, 124.7, 80.5$ ppm.	155
Abbildung 108: $^1\text{H-NMR}$ pPIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.5$ (dtd, 8H, CH-phthal), 8.1 (s, 4H, CH-benz), 5.9 (s, 4H, CH ₂) ppm.	156
Abbildung 109: $^{13}\text{C-NMR}$ pPIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 167.3, 136.0, 134.9, 130.7, 128.0, 124.6, 80.3$ ppm.	156
Abbildung 110: $^1\text{H-NMR}$ oNIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.2$ (d, 4H, CH-naphthal), 8.9 (d, 4H, CH-naphthal), 8.4 (m, 4H, CH-naphthal), 8.2 (q, 2H, CH-benz), 8.1 (dd, 2H, CH-benz), 6.4 (s, 4H, CH ₂) ppm.	157
Abbildung 111: $^{13}\text{C-NMR}$ oNIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 164.6, 137.2, 133.9, 133.2, 132.5, 132.4, 130.6, 127.6, 127.5, 121.2, 77.2$ ppm.	157
Abbildung 112: $^1\text{H-NMR}$ mNIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 9.4$ (d, 6H, CH-naphthal), 9.0 (dd, 6H, CH-naphthal), 8.5 (m, 1H, CH-benz), 8.2 (d, 2H, CH-benz), 8.1 (t, 1H, CH-benz), 5.9 (s, 4H, CH ₂) ppm.	158
Abbildung 113: $^{13}\text{C-NMR}$ mNIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 164.5, 137.3, 134.1, 133.5, 131.7, 127.7, 121.1, 79.3$ ppm.	158
Abbildung 114: $^1\text{H-NMR}$ pNIBE (300 MHz, TFA-d): $\delta = 8.8$ (m, 12H, CH-naphthal), 6.1 (m, 4H, CH-benz), 5.0 (s, 4H, CH ₂) ppm.	159

Abbildung 115: ^{13}C -NMR pNIBE (76 MHz, TFA-d): $\delta = 174.6, 142.2, 137.2, 133.9, 127.7, 85.8$ ppm.	159
Abbildung 116: ^1H -NMR TBCU (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 7.5$ (dtd, 15H, CH-benz), 5.1 (s, 4H, CH ₂) ppm.	160
Abbildung 117: ^{13}C -NMR TBCU (76 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 145.5, 134.2, 130.2, 129.7, 129.0, 79.1$ ppm.	160
Abbildung 118: ^1H -NMR P2OID (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 7.9$ (ddt, 1H, Ar-CH-N), 7.8 (s, 4H, CH-phthal), 7.7 (ddd, 1H, Ar-CH-para-N), 7.6 (m, 1H, Ar-CH-meta-N), 6.8 (m, 1H, Ar-CH) ppm.	161
Abbildung 119: ^1H -NMR P3OID (300 MHz, DMSO- d_6): 7.9 (m, 2H, CH-N), 7.8 (s, 4H, CH-phthal), 7.7 (ddd, 1H, CH-para-N), 7.5 (t, 1H, CH-meta-N) ppm.	161
Abbildung 120: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PBT.	162
Abbildung 121: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6.	163
Abbildung 122: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von Trimesinap.	164
Abbildung 123: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PBT + 3 % Trimesinap.	165
Abbildung 124: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6 + 5 % oPIBE.	166
Abbildung 125: py-GC/MS Chromatogramm der Desorption von PA6 + 5 % oPIBE.	167
Abbildung 126: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6 + 5 % mPIBE.	168
Abbildung 127: py-GC/MS Chromatogramm der Desorption von PA6 + 5 % mPIBE.	169
Abbildung 128: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von pPIBE.	170
Abbildung 129: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6 + 5 % pPIBE.	171
Abbildung 130: py-GC/MS Chromatogramm der Desorption von PA6 + 5 % pPIBE.	172
Abbildung 131: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von TBCU.	173
Abbildung 132: py-GC/MS Chromatogramm der Pyrolyse von PA6 + 5 % TBCU.	174

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Synthesematrix der Oxyimide.....	26
Tabelle 2: Zuordnung der mittels IR-Kamera sichtbaren Effekte während der UL94-Prüfung zum Wirkmechanismus eines Flammschutzmittels.....	44
Tabelle 3: UL94-Brandergebnisse bei PBT-Compounds mit phosphorhaltigen Standardflammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.....	46
Tabelle 4: UL94-Brandergebnisse bei PBT-Compounds mit nicht-phosphorhaltigen Standardflammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.....	48
Tabelle 5: UL94-Brandergebnisse von PA6-Compounds mit Standardflammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.....	51
Tabelle 6: UL94-Ergebnis der Compounds zum Vergleich von Antimontrioxid und Oxyimiden als Synergisten in PBT.....	53
Tabelle 7: Färbung der Oxyimide bei verschiedenen Gegenionen.....	55
Tabelle 8: MVR-Werte von Oxyimidestern eingearbeitet in PBT.....	56
Tabelle 9: Yellowness-Index (YI) verschiedener PBT-Oxyimidester-Compounds.....	59
Tabelle 10: MVR-Werte von Oxyimidethern eingearbeitet in PBT.....	60
Tabelle 11: UL94-Brandergebnisse von PBT flammgeschützt mit Oxyimidestern.....	62
Tabelle 12: Energiebeiträge von naphthalischen Oxyimidestern in PBT berechnet aus Molecular Modelling 2.....	63
Tabelle 13: Energiebeiträge von phthalischen Oxyimidestern in PBT berechnet aus Molecular Modelling 2.....	66
Tabelle 14: UL94-Brandergebnisse von Oxyimidethern extrudiert in PBT.....	69
Tabelle 15: Cone-Kalorimetrie Daten von PBT und ausgewählten PBT-Compounds.....	75
Tabelle 16: Qualitative Auswertung der Entflammbarkeit von PBT-Compounds.....	78
Tabelle 17: Peakzuordnungen des py-GC/MS Chromatogramms von PBT + 5% Trimesinap.....	80
Tabelle 18: MVR-Daten ausgewählter Oxyimidester extrudiert in PA6.....	82
Tabelle 19: MVR-Daten von ausgewählten Oxyimidethern in PA6.....	83
Tabelle 20: UL94-Brandergebnisse der PA6 Compounds mit Oxyimidestern.....	87
Tabelle 21: UL94-Brandergebnisse der PA6-Compounds mit Oxyimidethern.....	89
Tabelle 22: Energiebeiträge von phthalischen Oxyimidethern in PA6 berechnet aus Molecular Modelling 2.....	90
Tabelle 23: Energiebeiträge von naphthalischen Oxyimidethern in PA6 berechnet aus Molecular Modelling 2.....	93
Tabelle 24: Cone-Messdaten von PA6 Compounds mit 1 % Oxyimidethern.....	100
Tabelle 25: Qualitative Auswertung der Entflammbarkeit von PA6-Compounds mit oPIBE.....	103
Tabelle 26: LOI-Werte von PA6-Compounds mit Oxyimidethern.....	104

<i>Tabelle 27: Cone-Messdaten von PA6-Compounds mit oPIBE.</i>	104
<i>Tabelle 28: Cone-Messdaten von PA6-Compounds mit 5 % Oxyimidether.</i>	107
<i>Tabelle 29: GWIT-Ergebnisse der PA6-Compounds.</i>	109
<i>Tabelle 30: CTI-Werte der Oxyimidether in PA6.</i>	110
<i>Tabelle 31: Schema der Brandklassifizierung bei UL94-Brandprüfungen.⁶⁹</i>	129
<i>Tabelle 32: Verwendete Polymere und Additive.</i>	132
<i>Tabelle 33: Temperaturprofile der Extrusionen.</i>	140
<i>Tabelle 34: MVR-Werte von PBT flammgeschützt mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.</i>	141
<i>Tabelle 35: MVR-Werte von PBT flammgeschützt mit nicht phosphorhaltigen Flammschutzmitteln und Oxyimiden als Synergisten.</i>	142
<i>Tabelle 36: MVR-Werte von PA6 extrudiert mit einem Standardflammschutzmittel und einem Oxyimid als Synergist.</i>	143
<i>Tabelle 37: MVR-Werte von PBT flammgeschützt mit Antimontrioxid oder Oxyimiden als Synergist.</i>	143
<i>Tabelle 38: MVR-Werte von Compounds mit PA6 und Oxyimidester.</i>	144
<i>Tabelle 39: Signalmatching der Pyrolyse von PBT.</i>	162
<i>Tabelle 40: Signalmatching der Pyrolyse von PA6.</i>	163
<i>Tabelle 41: Signalmatching der Pyrolyse von Trimesinap.</i>	164
<i>Tabelle 42: Signalmatching der Pyrolyse von PBT + 3 % Trimesinap.</i>	165
<i>Tabelle 43: Signalmatching der Pyrolyse von PA6 + 5 % oPIBE.</i>	166
<i>Tabelle 44: Signalmatching der Desorption von PA6 + 5 % oPIBE.</i>	167
<i>Tabelle 45: Signalmatching der Pyrolyse von PA6 + 5 % mPIBE.</i>	168
<i>Tabelle 46: Signalmatching der Desorption von PA6 + 5 % mPIBE.</i>	169
<i>Tabelle 47: Signalmatching der Pyrolyse von pPIBE.</i>	170
<i>Tabelle 48: Signalmatching der Pyrolyse von PA6 + 5 % pPIBE.</i>	171
<i>Tabelle 49: Signalmatching der Desorption von PA6 + 5 % pPIBE.</i>	172
<i>Tabelle 50: Signalmatching der Pyrolyse von TBCU.</i>	173
<i>Tabelle 51: Signalmatching der Pyrolyse von PA6 + 5 % TBCU.</i>	174

Schemaverzeichnis

Schema 1: Ablauf der Kühlung durch Hydroxide.....	11
Schema 2: Ablauf der Intumeszenz mit beispielhaften Komponenten.....	11
Schema 3: Radikalmechanismus bei halogenhaltigen (hier bromhaltigen) FSM.....	12
Schema 4: Radikalmechanismus bei phosphorhaltigen FSM.....	12
Schema 5: Wirkmechanismus von ATO als Synergist.....	13

Literaturverzeichnis

- (1) Menges, G. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6. Aufl.; Hanser, 2011.
- (2) Markets and Markets. *Marktanalyse:- Polyamide Market by Type (PA 6, PA 66, Bio-Based & Specialty), by Application (Automotive, Films & Coatings, Industrial/Machineries, Consumer Goods & Appliances, Fibers & Textiles, and Others), by Process, and by Region - Global Trends and Forecast to 2020*. <https://www.marktforschung.de/studien-shop/marktdaten/polyamide-market-by-type-pa-6-pa-66-bio-based-specialty-by-application-automotive-films-coatings-industrialmachineries-consumer-goods-appliances-fibers-textiles-and-others-by-process-and-by-region-global-trends-and-forecast-to-202-337487/> (accessed 2020-11-28).
- (3) Plastics Europe. *Plastics the Facts 2020*. <https://plasticseurope.org/de/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020-2/> (accessed 2020-07-17).
- (4) Bulmahn, M. Chemie- und Pharmaindustrie: Von Pandemie- zu Kriegsfolgen. *Nachr. Chem.* **2022**, 70 (6), 44–45. DOI: 10.1002/nadc.20224126663.
- (5) Marchildon, K. Polyamides - Still Strong After Seventy Years. *Macromolecular Reaction Engineering* **2011**, 5 (1), 22–54. DOI: 10.1002/mren.201000017.
- (6) Jones, W. W. A multicompartment model for the spread of fire, smoke and toxic gases. *Fire Safety Journal* **1985**, 9 (1), 55–79. DOI: 10.1016/0379-7112(85)90030-X.
- (7) Horrocks, A. R.; Tune, M.; Cegiela, L. The Burning Behaviour of Textiles and its Assessment by Oxygen-index Methods. *Textile Progress* **1988**, 18 (1-3), 1–186. DOI: 10.1080/00405168908689004.
- (8) Zhang, J.; Lewin, M.; Pearce, E.; Zammarano, M.; Gilman, J. W. Flame retarding polyamide 6 with melamine cyanurate and layered silicates. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19 (7), 928–936. DOI: 10.1002/pat.1063.
- (9) Wu, Z.-Y.; Xu, W.; Liu, Y.-C.; Xia, J.-K.; Wu, Q.-X.; Xu, W.-J. Preparation and characterization of flame-retardant melamine cyanurate/polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 113 (4), 2109–2116. DOI: 10.1002/app.30022.
- (10) Horrocks, A. R.; Price, D. *Fire retardant materials*; CRC Press, 2001.
- (11) Schmitt, E.; Clauss, M. *Halogen-free Polyamides and Polyesters for Electronics*; EGG2008+, 2008.
- (12) Mark, H. F., Ed. *Encyclopedia of polymer science and engineering*; A Wiley Interscience publication; Wiley, 1989.
- (13) Olabisi, O.; Adewale, K. *Handbook of Thermoplastics, Second Edition*, 2nd ed.; Plastics Engineering, v.41; CRC Press, 1997.
- (14) Vieweg, R.; Goerden, L. *Polyester:Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung*; Kunststoff - Handbuch, Bd. 8; C. Hanser, 1973.

-
- (15) Levchik, S. V.; Weil, E. D. Flame retardancy of thermoplastic polyesters a review of the recent literature. *Polym. Int.* **2005**, *54* (1), 11–35. DOI: 10.1002/pi.1663.
- (16) Pospiech, D.; Häußler, L.; Korwitz, A.; Fischer, O.; Starke, S.; Jehnichen, D.; Köppl, T.; Altstädt, V. The miscibility of poly(butylene terephthalate) (PBT) with phosphorus polyester flame retardants. *High Performance Polymers* **2012**, *24* (1), 64–73. DOI: 10.1177/0954008311431116.
- (17) Zhang, R. Neue Polymerlösungen Optimierung von Integration, Miniaturisierung und Zuverlässigkeit. *ATZelektronik* **2016**, *11* (6), 42–47.
- (18) Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*; Lehrbuch; Springer Spektrum, 2014.
- (19) Puschmann, H. Kunststoff-Lexikon. Von K. Stoeckert. 5. Auflage. Carl Hanser Verlag, München 1973. *Materials and Corrosion* **1974**, *25* (3), 232. DOI: 10.1002/maco.19740250320.
- (20) Elias, H.-G. *Anwendungen von Polymeren*, 6., vollst. überarb. Aufl.; Makromoleküle / Hans-Georg Elias, Bd. 4; Wiley-VCH, 2003.
- (21) Stoeckert, K. *Kunststoff-Lexikon: Unter Mitarb. von ... hrsg. von K[laus] Stoeckert*, 7., neu bearb. Aufl.; Hanser, 1981.
- (22) Maier, R.-D.; Schiller, M., Eds. *Handbuch Kunststoff-Additive*, 4., vollständig neu bearbeitete Auflage; Hanser, 2016.
- (23) Cullis, C. F.; Hirschler, M. M. *The combustion of organic polymers*; International series of monographs on chemistry; Oxford University Press; Clarendon Press, 1981.
- (24) Horn, O. *Kunststoff-handbuch. Band VI: Polyamide. Aufbau, Verarbeitung, Eigenschaften und Anwendung*. Herausgeg. von R. Vieweg und A. Müller. Carl Hanser-Verlag, München 1966. 1. Aufl., XVI, *Angew. Chem.* **1967**, *79* (22), 1027. DOI: 10.1002/ange.196707922128.
- (25) Vieweg, R.; Müller, A. *Polyamide: Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung*; Kunststoff - Handbuch, Bd. 6; C. Hanser, 1966.
- (26) Schröder, B. *Kunststoffe*; Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014.
- (27) Ballistreri, A.; Garozzo, D.; Giuffrida, M.; Impallomeni, G.; Montaudo, G. Primary thermal decomposition processes in aliphatic polyamides. *Polymer Degradation and Stability* **1989**, *23* (1), 25–41. DOI: 10.1016/0141-3910(89)90066-9.
- (28) Holland, B. J.; Hay, J. N. Thermal degradation of nylon polymers. *Polym. Int.* **2000**, *49* (9), 943–948. DOI: 10.1002/1097-0126(200009)49:9<943:AID-PI400>3.0.CO;2-5.
- (29) Turski Silva Diniz, A.; Huth, C.; Scharfel, B. Dripping and decomposition under fire: Melamine cyanurate vs. glass fibres in polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *171*, 109048. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2019.109048.
- (30) Cheng, K.-C.; Wang, C.-C.; Ruan, J.; Wu, C.-H.; Li, C.-W. Mechanical and flame-retardant properties of biodegradable polylactide composites with hyperbranched silicon-containing polymer. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29* (9), 2529–2536. DOI: 10.1002/pat.4364.
- (31) Olabisi, O., Ed. *Handbook of thermoplastics*; Plastics Engineering, Vol. 41; Dekker, 1997.

-
- (32) Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald, T. A.; Rudolph, N.; Schmachtenberg, E.; Saechtling, H. *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Ausgabe; Hanser, 2013.
- (33) Dr. Ortner; Dr. Hensler. *Beurteilung von Kunststoffbränden: Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehende Stoffe nach den Anhängen II - IV nach der 12. BImSchV*. <https://www.lfu.bayern.de/luft/doc/kunststoffbraende.pdf> (accessed 2020-12-11).
- (34) Ishikawa, T.; Ueno, T.; Watanabe, Y.; Mizuno, K.; Takeda, K. Flame retardancy of polybutylene terephthalate blended with various oxides. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109* (2), 910–917. DOI: 10.1002/app.27170.
- (35) Deutscher Feuerwehrverband. *Feuerwehr-Jahrbuch*, 2018.
- (36) Macskásy, H.; Palyi, G. *Plastics: Their Behaviour in Fires*; Studies in Polymer Science; Elsevier Science, 1991.
- (37) Domininghaus, H. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 5.; Springer Berlin Heidelberg, 1998. DOI: 10.1007/978-3-662-06663-8.
- (38) Drysdale, D. *An introduction to fire dynamics*, Third edition; Wiley, 2011. DOI: 10.1002/9781119975465.
- (39) Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Dubois, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *63* (3), 100–125. DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
- (40) Tkáč, A. Radical processes in polymer burning and its retardation. I. ESR methods for studying the thermal decomposition of polymers in the preflame and flame zones. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19* (6), 1475–1493. DOI: 10.1002/pol.1981.170190619.
- (41) Wilkie, C. A.; Morgan, A. B., Eds. *Fire retardancy of polymeric materials*, 2. ed.; CRC Press, 2010.
- (42) Ueno, T.; Nakashima, E.; Takeda, K. Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95* (9), 1862–1869. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.020.
- (43) Jonas, U.; Theato, P. Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu Polymerreaktionen und zu funktionellen polymeren Materialien. *Angew. Chem.* **2007**, *119* (11), 1955–1965. DOI: 10.1002/ange.200603214.
- (44) Troitzsch, J., Ed. *Plastics flammability handbook: Principles, regulations, testing and approval*, 3. ed.; Hanser, 2004.
- (45) Osterath, B. Plastik, das den Flammen trotzt. *Nachr. Chem.* **2015**, *63* (2), 122–125. DOI: 10.1002/nadc.201590043.
- (46) Zhu, Z.-M.; Wang, L.-X.; Lin, X.-B.; Dong, L.-P. Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant and its application in epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, *169*, 108981. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108981.

-
- (47) Alongi, J.; Han, Z.; Bourbigot, S. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review. *Progress in Polymer Science* **2015**, *51*, 28–73. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.04.010.
- (48) Birnbaum, L. S.; Staskal, D. F. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112* (1), 9–17. DOI: 10.1289/ehp.6559.
- (49) Morgan, A. B.; Gilman, J. W. An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire Mater.* **2013**, *37* (4), 259–279. DOI: 10.1002/fam.2128.
- (50) Liu, Y.; Wang, Q. The investigation on the flame retardancy mechanism of nitrogen flame retardant melamine cyanurate in polyamide 6. *J Polym Res* **2009**, *16* (5), 583–589. DOI: 10.1007/s10965-008-9263-6.
- (51) Braun, U.; Bahr, H.; ScharTEL, B. Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6. *e-Polymers* **2010**, *10* (1). DOI: 10.1515/epoly.2010.10.1.443.
- (52) ScharTEL, B.; Pötschke, P.; Knoll, U.; Abdel-Goad, M. Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *European Polymer Journal* **2005**, *41* (5), 1061–1070. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.023.
- (53) Fan, S.; Peng, B.; Yuan, R.; Wu, D.; Wang, X.; Yu, J.; Li, F. A novel Schiff base-containing branched polysiloxane as a self-crosslinking flame retardant for PA6 with low heat release and excellent anti-dripping performance. *Composites Part B: Engineering* **2020**, *183*, 107684. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107684.
- (54) Brehme, S.; Köppl, T.; ScharTEL, B.; Fischer, O.; Altstädt, V.; Pospiech, D.; Döring, M. Phosphorus Polyester - an Alternative to Low-Molecular-Weight Flame Retardants in Poly(Butylene Terephthalate)? *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213* (22), 2386–2397. DOI: 10.1002/macp.201200072.
- (55) Gächter, R.; Müller, H. *Taschenbuch der Kunststoff-Additive: Stabilisatoren, Hilfsstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbmittel*. Hrsg. von R[einhard] Gächter u. H. Müller, 2. Ausg; Hanser, 1983.
- (56) Sato, H.; Kondo, K.; Tsuge, S.; Ohtani, H.; Sato, N. Mechanisms of thermal degradation of a polyester flame-retarded with antimony oxide/brominated polycarbonate studied by temperature-programmed analytical pyrolysis. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, *62* (1), 41–48. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00259-0.
- (57) Smith, B. V.; Wiseman, D. K.; Crook, E. H. Development of impact modified, flame retardant polybutylene terephthalate formulations. *J. Vinyl Addit. Technol.* **1995**, *1* (1), 51–54. DOI: 10.1002/vnl.730010113.n.
- (58) Aufmuth, W.; Levchik, S. V.; Levchik, G. F.; Klatt, M. Poly(butylene terephthalate) fire retarded by 1,4-diisobutylene-2,3,5,6-tetrahydroxy-1, 4-diphosphine oxide. I. Combustion and thermal

- decomposition. *Fire Mater.* **1999**, 23 (1), 1–6. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1018(199901/02)23:1<1:AID-FAM660>3.0.CO;2-K.
- (59) Dupretz, R.; Fontaine, G.; Duquesne, S.; Bourbigot, S. Instrumentation of UL-94 test: understanding of mechanisms involved in fire retardancy of polymers. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, 26 (7), 865–873. DOI: 10.1002/pat.3507.
- (60) Levchik, S. V.; Levchik, G. F.; Balabanovich, A. I.; Weil, E. D.; Klatt, M. Phosphorus oxynitride: a thermally stable fire retardant additive for polyamide 6 and poly(butylene terephthalate). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, 264 (4592), 48–55.
- (61) Bertelli, G.; Benassi, R.; Marchini, R.; Camino, G.; Costa, L.; Luda, M. P. The use of thermographic technique in the evaluation of polymers combustion and fire retardants performance. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1993**, 74 (1), 111–116. DOI: 10.1002/masy.19930740113.
- (62) Pfaendner, R.; Mazurowski, M. Use of organic oxymide salts as flame retardants, flame-retardant plastic compositions, method for the production thereof and moulded part, paint or coating. Patent: US-2017260362-A1
- (63) Pfaendner, R.; Metzsch-Zilligen, E.; Stec, M. Verwendung von organischen Oxyimiden als Flammenschutzmittel für Kunststoffe sowie flammgeschützte Kunststoffzusammensetzung und hieraus hergestellte Formteile. Patent: WO2014154636A1
- (64) Maria Faísca Phillips, A. Organocatalytic Asymmetric Nitro-Michael Reactions. *COS* **2016**, 13 (5), 687–725. DOI: 10.2174/1570179412666150914200843.
- (65) Shibata, T.; Morishita, Y.; Ito, Y. Method for producing porous cellulose medium. Patent: US20170210871A1
- (66) Menozzi, E.; Sala, M.; Galfré, E. Use of protected n-hydroxyimide derivatives and transition metal as oxygen scavenger system in transparent polyolefin films. Patent: WO2011067197A2
- (67) Leipold, A. Oxyimidester als neuartige Flammenschutzmittel für Polyolefine: Oxyimide esters as novel flame retardants for polyolefins. Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt, 2021 (accessed 2021-07-25).
- (68) Krylov, I. B.; Paveliev, S. A.; Syroeshkin, M. A.; Korlyukov, A. A.; Dorovatovskii, P. V.; Zubavichus, Y. V.; Nikishin, G. I.; Terent'ev, A. O. Hypervalent iodine compounds for anti-Markovnikov-type iodo-oxyimidation of vinylarenes. *Beilstein journal of organic chemistry* **2018**, 14, 2146–2155. DOI: 10.3762/bjoc.14.188. Published Online: Aug. 16, 2018.
- (69) Underwriters Laboratories Inc. *UL94: Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*, 1998 (accessed 2021-01-07).
- (70) Morgan, A. B.; Bundy, M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. *Fire and Materials* **2007**, 31 (4), 257–283. DOI: 10.1002/fam.937.
- (71) Budzier, H.; Gerlach, G. Calibration of uncooled thermal infrared cameras. *J. Sens. Sens. Syst.* **2015**, 4 (1), 187–197. DOI: 10.5194/jsss-4-187-2015.

-
- (72) Möllmann, K.-P.; Vollmer, M. Eine etwas andere, physikalische Sehweise: Visualisierung von Energieumwandlungen und Strahlungsphysik für die (Hochschul-)lehre. *Phys. Bl.* **2000**, 56 (9), 65–69. DOI: 10.1002/phbl.20000560915.
- (73) Strauss, M. Verallgemeinerung des PLANCKschen Strahlungsgesetzes in h-c-I-Theorien. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1962**, 17 (10), 827–847. DOI: 10.1515/zna-1962-1001.
- (74) Karstädt, D.; Möllmann, K.-P.; Pinno, F.; Vollmer, M. Sehen im Infrarot – Grundlagen und Anwendungen der Thermographie. *Phys. Unserer Zeit* **1998**, 29 (1), 6–15. DOI: 10.1002/piuz.19980290103.
- (75) S. Utsch. *CT-Trendbericht Wärmebildkameras in Instandhaltungs- und Messanwendungen*. Das Ende des Versteckspiels. <https://www.chemietechnik.de/ct-trendbericht-waermebildkameras-in-instandhaltungs-und-messanwendungen/> (accessed 2020-08-27).
- (76) Wang, Y.; Jow, J.; Su, K.; Zhang, J. Development of the unsteady upward fire model to simulate polymer burning under UL94 vertical test conditions. *Fire Safety Journal* **2012**, 54, 1–13. DOI: 10.1016/j.firesaf.2012.08.001.
- (77) Klebe, G. *Wirkstoffdesign: Entwurf und Wirkung von Arzneistoffen*, 2. Aufl.; Spektrum Akad. Verl., 2009.
- (78) Bentley, J. Computers and modelling in paint and resin formulating. In *Paint and Surface Coatings*; Elsevier, 1999; pp 694–724. DOI: 10.1533/9781855737006.694.
- (79) Lipkowitz, K. Molecular mechanics, by Ulrich Burkert and Norman L. Allinger, published by the American Chemical Society, *J. Comput. Chem.* **1983**, 4 (4), 605. DOI: 10.1002/jcc.540040420.
- (80) Lii, J. H.; Allinger, N. L. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 2. Vibrational frequencies and thermodynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (23), 8566–8575. DOI: 10.1021/ja00205a002.
- (81) Leipold, A. *Polymere Oxyimide als neue Flammschutzmittel für Polyolefine* (accessed 2021-01-14).
- (82) Stec, M. *Neue Flammschutzmittel auf Imidbasis* (accessed 2021-01-14).
- (83) Haferkamp, H. Physikalische Eigenschaften glasfaserverstärkter Kunststoffe. In *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*; Selden, P. H., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 1967; pp 345–442. DOI: 10.1007/978-3-642-86867-2_7.
- (84) Chanmiya Sheikh, M.; Takagi, S.; Ogasawara, A.; Ohira, M.; Miyatake, R.; Abe, H.; Yoshimura, T.; Morita, H. Studies on the Lossen-type rearrangement of N-(3-phenylpropionyloxy) phthalimide and N-tosyloxy derivatives with several nucleophiles. *Tetrahedron* **2010**, 66 (12), 2132–2140. DOI: 10.1016/j.tet.2010.01.074.
- (85) Bell, T. W.; Santora, V. J. Complexation of benzamidinium by a new family of artificial receptors. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (21), 8300–8302. DOI: 10.1021/ja00047a057.

-
- (86) Spieß, B.; Metzsch-Zilligen, E.; Pfaendner, R. Mechanistic evaluation of flame retardants during UL94 standard testing via IR-camera. *Polymer Testing* **2021**, 107320. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107320.
- (87) Hu, C.; Fontaine, G.; Tranchard, P.; Delaunay, T.; Collinet, M.; Marcille, S.; Bourbigot, S. In-situ investigation of temperature evolution of drippings via an optimized UL-94 instrumentation: Application to flame retarded polybutylene succinate. *Polymer Degradation and Stability* **2018**, 155, 145–152. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.015.
- (88) Bertelli, G.; Benassi, R.; Marchini, R.; Camino, G.; Costa, L.; Luda, M. P. Evaluation of polymer combustion and fire retardance by using thermography. *Fire and Materials* **1993**, 17 (3), 125–129. DOI: 10.1002/fam.810170305.
- (89) Branca, C.; Di Blasi, C.; Horacek, H. Analysis of the Combustion Kinetics and Thermal Behavior of an Intumescent System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (9), 2107–2114. DOI: 10.1021/ie010841u.
- (90) Matzen, M.; Kandola, B.; Huth, C.; ScharTEL, B. Influence of Flame Retardants on the Melt Dripping Behaviour of Thermoplastic Polymers. *Materials (Basel, Switzerland)* **2015**, 8 (9), 5621–5646. DOI: 10.3390/ma8095267. Published Online: Aug. 27, 2015.
- (91) Anina Leipold. Oxyimidester als neuartige Flammenschutzmittel für Polyolefine. Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt, 2021 (accessed 2022-08-09).
- (92) Jacques, B.; Devaux, J.; Legras, R.; Nield, E. Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of PET/PBT blends: chromatographic evidence of a molecular weight increase due to the creation of bonds of two different natures. *Polymer* **1997**, 38 (21), 5367–5377. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00097-9.
- (93) Leisewitz, A.; Kruse, H.; Schramm, E. *Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel: Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht*. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/1965.pdf> (accessed 2021-10-10).
- (94) Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101.; de Gruyter, 1995.
- (95) Spieß, B.; Metzsch-Zilligen, E.; Pfaendner, R. A New Class of Oxyimides: Oxyimide Ethers and their Use as Flame Retardants. *Macromol. Mater. Eng.* **2021**, 2000650. DOI: 10.1002/mame.202000650.
- (96) Kunz, R. W. *Molecular Modelling für Anwender. Anwendung von Kraftfeld- und MO-Methoden in der organischen Chemie*; Teubner Studienbücher Chemie; Vieweg+Teubner Verlag, 1991. DOI: 10.1007/978-3-322-94723-9.
- (97) Hurley, M., Ed. *SFPE handbook of fire protection engineering*, Fifth edition; Springer, 2016.
- (98) ScharTEL, B.; Hull, T. R. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials* **2007**, 31 (5), 327–354. DOI: 10.1002/fam.949.

-
- (99) Amintowlieh, Y.; Sardashti, A.; Simon, L. C. Polyamide 6-wheat straw composites: Effects of additives on physical and mechanical properties of the composite. *Polym Compos* **2012**, 33 (6), 976–984. DOI: 10.1002/pc.22228.
- (100) Laoutid, F. *Advanced Flame Retardant Materials*; MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020.
- (101) *PLASTICS FLAMMABILITY HANDBOOK: Principles, regulations, testing, and approval*; HANSER PUBLICATIONS, 2021.
- (102) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5., 2010; Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- (103) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. IR-Spektroskopie. In *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen: NMR, UV/Vis, MS, IR*, 5.; Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M., Eds.; NMR, UV/Vis, MS, IR; Springer, 2010; pp 273–339. DOI: 10.1007/978-3-540-76866-1_7.
- (104) Kusch, P. *Analytical Pyrolysis*; IntechOpen, 2019.



§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt:

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt:

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt:

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt:

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 07.03.2023

Bianca Spieß
