ETH zürich

ETH Library

Synthese und Charakterisierung von Bisacylphosphanoxiden und deren Anwendung im Witterungsschutz von Holz

Doctoral Thesis

Author(s):
Huber, Alex Daniel

Publication date:
2012

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-010278896

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Dissertation ETH Nr. 20480

Synthese und Charakterisierung von Bisacylphosphanoxiden und deren Anwendung im Witterungsschutz von Holz

Abhandlung zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der
ETH ZÜRICH

vorgelegt von

Alex Daniel Huber

MSc ETH Chemie

geboren am 23. November 1983
von
Schübelbach SZ

Angenommen auf Antrag von:

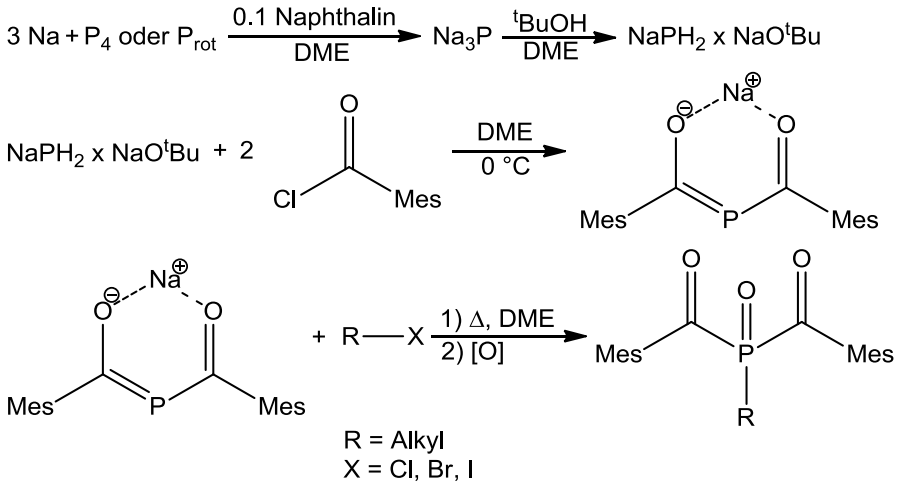
Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, Referent
Prof. Dr. Antonio Togni, Korreferent
Dr. Reinhard Kissner, Korreferent

2012

Zusammenfassung

Bisacylphosphanoxide (BAPOs) sind Photoinitiatoren, welche in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht worden sind und heute in zahlreichen Anwendungen eingesetzt werden. Sie zeichnen sich dabei insbesondere durch eine rotverschobene Absorption aus und können somit mit sichtbarem Licht gespalten werden.

In der Forschungsgruppe Grützmacher wurde eine neue Synthesemethode für BAPOs entwickelt, bei der Natriumbismesitoylphosphid (Bisenolat), welches aus Phosphor, Natrium und Mesitylsäurechlorid synthetisiert wird, mit einem Halogenalkan umgesetzt und anschliessend oxidiert wird.



In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass es problemlos möglich ist Bisenolat ausgehend von rotem Phosphor anstelle von weissem Phosphor zu synthetisieren. Hierbei konnte eine Ausbeute von 96 % erzielt werden. Das Zwischenprodukt Natriumphosphid (Na_3P) konnte isoliert und erstmals mittels ^{23}Na- und ^{31}P-Festkörper-NMR Spektroskopie sowie Pulverdiffraktometrie charakterisiert werden.

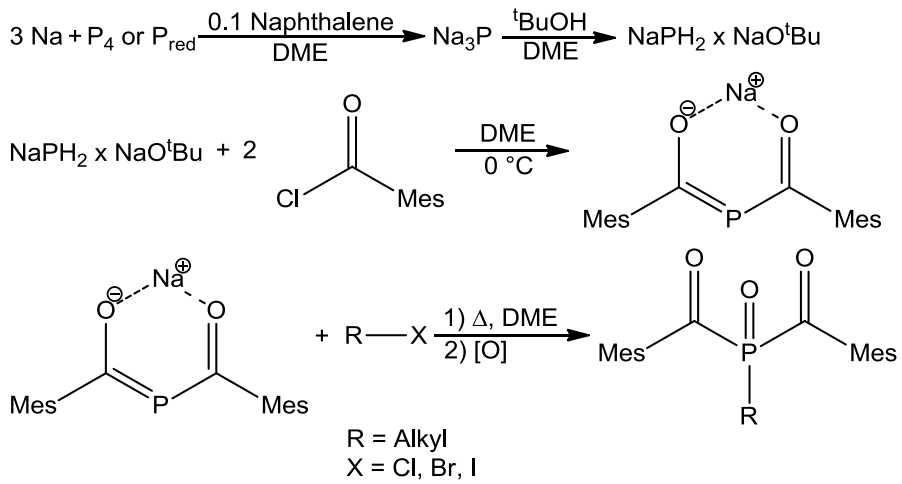
Es konnten unterschiedlich funktionalisierte BAPOs synthetisiert und isoliert werden, indem das Bisenolat mit Halogenalkanen zum Bismesitoylphosphan umgesetzt und anschliessend oxidiert wurde. Alle erhaltenen BAPOs wurden mittels ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie, sowie ESI-MS und DTA/TG vollständig charakterisiert. Bei der Untersuchung der Phosphan-Zwischenstufe (BAP) wurde festgestellt, dass BAPs mit nukleophilen Resten (OH, NH_2) intramolekular die Carbonylgruppe angreifen und die entsprechenden sekundären Monoacylphosphane entstehen.

Die Photochemie der BAPOs wurde in Gegenwart des Radikalfängers Diphenyldisulfid untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass bei Belichtung mit blauem Licht nur eine Mesitoylgruppe abgespalten wird und der Monothioester entsteht. Erst durch Belichtung mit einer UV-Lampe wird auch die zweite Mesitoylgruppe abgespaltet und es entsteht der Dithioester. Durch diese Photolyseexperimente konnte eindeutig gezeigt werden, dass BAPOs zweifach aktiviert werden können.
Es wurden weitere Belichtungsexperimente in Gegenwart von Wasser, Ethanol oder Allylen, sowie in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt. Dabei konnte ein Teil der Photolyseprodukte identifiziert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden BAPOs im Witterungsschutz von Holz getestet. Als Grundlagenversuche wurde untersucht, wie stark und unter welchen Bedingungen die BAPOs in die Holzoberfläche eindringen. Es wurde festgestellt, dass vor allem BAPOs mit langen hydrophoben Resten, sowie wasserlösliche BAPOs eine gute Eindringtiefe zeigen.
Für die „Synthese“ eines Witterungsschutzes auf der Holzoberfläche wurden unterschiedliche Kombinationen von Lichtschutz, BAPO und Monomer getestet. Ein hydrophober Effekt konnte durch die Kombination von unterschiedlichen BAPOs mit Monomeren, wie Perfluoracrylate, Styrol und ein Silikonacrylat erreicht werden. Dieser Effekt blieb auch nach einer Auswaschung mit Wasser bestehen. Nach einer künstlichen Bewitterung mit UV-Licht und Wasser nahm der hydrophobe Effekt jedoch stark ab, da kein UV-Schutz eingesetzt wurde. In weiteren Versuchen wurde auch ein Lichtschutz miteinbezogen. Es stellte sich heraus, dass die verwendeten organischen Lichtschutzmittel und UV-Absorber keinen positiven Effekt zeigten, da die Polymerschicht zu dünn ist. Ein beschränkter Lichtschutz konnte durch den Einsatz von Zinkoxid Nanopartikeln erreicht werden.
Das beste Resultat wurde mit einem mehrstufigen Beschichtungsverfahren erreicht. Zuerst wurden Zinkoxid Nanopartikel auf die Holzproben aufgetragen. Im zweiten Schritt folgte die Auftragung des Triethoxysilyl-BAPOs mit anschliessender Belichtung mit blauem Licht. Dabei wird die erste Mesitoyl-Gruppe abgespalten und die Radikale können mit Holzbestandteilen reagieren. Als drittes wurde ein Siloxan-Copolymer, welches Acrylatgruppen enthält, aufgetragen und mit der UV-Lampe belichtet. Dadurch wird die zweite Mesitoylgruppe abgespalten und das Copolymer an die BAPO-Reste gebunden. Durch dieses Verfahren konnte eine Schutzschicht erzeugt werden, welche auch noch nach sechs Wochen künstlicher Bewitterung hydrophobe Eigenschaften aufweist.

Abstract

Bisacylphosphanoxides (BAPO) are a type of photoinitiators which have been studied intensively over the last decades and are nowadays firmly established in many applications. Their main characteristic is a red shifted absorption and thus they can be cleaved by visible light. A new synthesis method for BAPOs was developed in the research group of *Grützmacher*. Sodiumbismesitoylphosphide (Bisenolate), synthesized from phosphorus, sodium and mesitylacidchloride, is primarily reacted with a halocarbon and then oxidized.



In this work it was demonstrated that a synthesis of bisenolat out of red phosphorus instead of white phosphorus is easily realizable. Research has shown that syntheses where bisenolate was obtained in yields of 96 % were easily possible. The intermediate sodium phosphide (Na_3P) was isolated and characterized for the first time by ^{23}Na and ^{31}P solid-state NMR spectroscopy and powder diffraction.

By the reaction of bisenolate with halocarbons followed by oxidation it was possible to synthesize different functionalized BAPOs. All obtained BAPOs were completely characterized by ^{1}H-, ^{13}C- and ^{31}P-NMR, IR and UV/vis spectroscopy, ESI-MS and DTA/TG. Experiments showed that phosphine intermediates (BAP) having nucleophilic residues (OH, NH_2) attack the carbonyl group intramolecularly and the corresponding secondary monoacylphosphane is formed.

Photochemistry of the BAPOs in the presence of the radical scavenger diphenyl disulfide was investigated: By irradiation with blue light only one mesitoyl group is cleaved and the monothioester is formed. By exposure to a UV lamp the second mesitoyl group is cleaved likewise and the dithioester is formed. These photolysis experiments demonstrated that BAPOs can be

activated twice. Further irradiation experiments were performed in the presence of water, ethanol or allyls. In this process some of the photolysis products were identified.

In the second part of this work BAPOs were tested in the weathering protection of wood. The basic experiment investigating to what extend and under which conditions BAPOs can penetrate the wooden surface showed that BAPOs having a long hydrophobic residue and water soluble BAPOs show an efficient penetration.

To „synthesize“ a weathering protection on the wooden surface, different combinations of light protection, BAPO and monomers were tested. A hydrophobic effect was achieved by the combination of different BAPOs and monomers such as perfluoro acrylates, styrene and a silicone acrylate. This effect persisted even after leaching with water. However after an artificial weathering with UV light and leaching the hydrophobic effect was strongly reduced, since no UV protection was applied. In further experiments a light protection was involved. It turned out that organic light stabilizer and UV absorber do not show a positive effect, since the coating is too thin. A limited light protection could be achieved by using zinc oxide nanoparticles.

The best result was attained with a multistep process. First, zinc oxide nanoparticles were applied to the wooden sample. In the second step, triethoxysilyl-BAPO was applied to the wooden sample followed by irradiation with blue light. Therewith the first mesitoyl group is cleaved and the radicals can react with wood components. Now the wooden sample was coated with a silicone copolymer which contains acrylate groups followed by irradiation with the UV lamp. The second mesitoyl group is cleaved and the copolymer is bound to the BAPO residue. With this method it was possible to produce a protective layer on the wooden sample that shows hydrophobic properties even after six weeks of artificial weathering.