

**FESTKÖRPER-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN THERMISCHEN
ABBBAUPRODUKTEN VON FLAMMGESCHÜTZTEN
POLYCARBONAT/ SILICONACRYLAT-KAUTSCHUK-SYSTEMEN**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

ANDREA KARRASCH

aus Bremen

2010

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2007 bis Juni 2010 unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. C. Jäger in der Fachgruppe Strukturanalytik; Polymeranalytik an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) angefertigt.

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. C. Jäger
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. C. Schalley

Disputation am 13. Dezember 2010

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Strukturuntersuchungen mit Festkörper-NMR-Spektroskopie an flammgeschützten Polycarbonat/Siliconacrylat-Kautschuk-Systemen (PC/SiR) nach thermischer Belastung und Brandtests durchgeführt.

Am ersten System wurde der Einfluss des Flammschutzmittels Bisphenol-A-bis(dipenylphosphat) (BDP) auf den thermischen Abbau von PC/SiR untersucht. Die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren zeigen, dass die organischen Bestandteile des BDP und das PC unter thermischer Belastung und während eines Brandes einen festen Rückstand, den sogenannten Char bilden, der aus kondensierten Aromaten besteht. In den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Rückstände nach thermischer Belastung konnten die Phosphatester Ar_2RPO_4 und ArR_2PO_4 (Ar = Aromat, R = Alkylrest) und anorganische und amorphe Orthophosphate als Abbauprodukte von BDP identifiziert werden. Zudem deuten die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren auf die Bildung von Phosphonaten. Erstmals konnte dabei mit ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-REDOR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimenten gezeigt werden, dass die amorphen Phosphonate und Orthophosphate direkt in den Char eingebaut werden, was die verbesserte Charbildung bei Zusatz von BDP verursacht. Die Bildung einer effektiven Schutzschicht in Form eines Phosphatnetzwerkes konnte mittels ^{31}P -DQ-MAS-NMR-Experimenten ausgeschlossen werden.

Im zweiten System führt die Kombination von BDP und Zinkborat (ZnB) als Flammschutzmittel für PC/SiR unter thermischer Belastung ebenfalls zur Bildung der zuvor beschriebenen Abbauprodukte. In den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von PC/SiR/BDP/ZnB wurde zusätzlich α -Zinkphosphat als Abbauprodukt identifiziert. Zudem konnte mittels $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektroskopie für hohe Temperaturen die Bildung von B-O-P-Strukturen nachgewiesen werden. Im Vergleich zu PC/Acrylnitril/Butadien/Styrol Copolymerisat-Systemen ist der Anteil von B-O-P und α -Zinkphosphat im Rückstand deutlich geringer. Sie können somit keine effektive anorganische Schutzschicht auf dem Char ausbilden, sodass die Zugabe von ZnB nicht zu einer verbesserten Charbildung beiträgt.

Der Abbau des SiR, d.h. der Hauptkomponente Polydimethylsiloxan (PDMS), verläuft in PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB anders als bei reinem PDMS. Dabei ist es erstmals gelungen, die Strukturen dieser Abbauprodukte mit ^{29}Si -MAS-NMR-Experimenten zu charakterisieren. Der thermische Abbau beginnt, in Übereinstimmung mit dem des reinen PDMS, mit der Freisetzung cyclischer Abbauprodukte, ist jedoch begleitet von der Bildung zusätzlicher D-Strukturen im festen Rückstand. Mit Vergleichsmessungen an thermischen Abbauprodukten von PC/SiR und BDP/SiR konnten einige dieser Strukturen als Reaktionsprodukte zwischen PC und PDMS bzw. BDP und PDMS identifiziert werden. Thermische Belastung bei höheren Temperaturen führt über die Bildung von T-Gruppen zur Entstehung von Q-Gruppen, bis der gesamte Siliciumbestand in der festen Phase als amorphes Silicatnetzwerk vorliegt. $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente zeigen, dass Borat- und Silicatnetzwerk separate Phasen bilden.

Abstract

In this study, the decomposition products of flame-retarded polycarbonate/ silicone acrylate rubber (PC/SiR) blends have been investigated by solid-state NMR spectroscopy.

The influence of the flame-retardant bisphenol-A bis(diphenyl phosphate) (BDP) on the decomposition behaviour of PC/SiR was investigated. ^{13}C -MAS-NMR spectra monitor the decomposition of PC and the organic parts of BDP. Upon thermal treatment and during a fire, both form condensed aromatic structures which correspond to the so called "carbonaceous char". ^{31}P -MAS-NMR spectra of solid residues after thermal treatment revealed the decomposition products of BDP: phosphate esters Ar_2RPO_4 and ArR_2PO_4 (Ar = aromatic and R = alkyl) as well as inorganic and amorphous orthophosphates were identified. In addition, the ^{31}P -MAS-NMR spectra hint towards the formation of amorphous phosphonates at elevated temperatures. For the first time, it was verified by ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-REDOR- and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR experiments that the amorphous phosphonates and orthophosphates are incorporated into and therefore interact with the carbonaceous char. Thus, the enhanced char formation due to BDP is provided by this incorporation. The formation of a phosphate network acting as a protective layer on top of the char was excluded by ^{31}P -DQ-MAS-NMR experiments.

The combined usage of BDP and zinc borate (ZnB) as flame-retardant for PC/SiR leads to the formation of the same decomposition products. In addition, the decomposition product α -zinc phosphate was identified for PC/SiR/BDP/ZnB by ^{31}P -MAS-NMR spectra. $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-MAS-NMR experiments verified the formation of B-O-P-structures in the solid residues. The amount of both decomposition products is significantly smaller than in PC/ABS systems. This gives an explanation for the missing enhancement of char formation upon addition of ZnB. In the PC/SiR system, their amount is apparently too small for the formation of an effective, inorganic protective layer onto the char.

In both flame-retarded systems, the decomposition behaviour of SiR, i.e. its main component PDMS, is different when compared to pure PDMS. For the first time,

structural characterization of those decomposition products in the solid phase was performed by ^{29}Si -MAS-NMR spectroscopy. In agreement to the decomposition pathway of pure PDMS, the decomposition starts with release of cyclic decomposition products but is accompanied by the formation of additional D-group structures in the solid phase. Comparative studies on binary systems PC/SiR and BDP/SiR show that these D-groups are formed by the reaction of PC with PDMS and BDP with PDMS, respectively. The increase of temperature upon thermal treatment leads to the formation of T-groups. These groups are converted to Q-groups until the total silicon content preserved in the solid phase forms an amorphous silicate network. $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR experiments reveal that borate and silicate networks are preserved in distinct phases.

Danksagung

Die Danksagung ist aus Gründen des Datenschutzes in der Online-Version nicht enthalten.

Inhalt

1 Einleitung	12
2 Theoretische Grundlagen	17
2.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie	17
2.1.1 Kernspins im Magnetfeld.....	17
2.1.2 Wechselwirkungen des Kernspins	21
2.1.3 Basistechniken der NMR-Spektroskopie	30
2.2 Techniken der NMR-Spektroskopie.....	37
2.2.1 Das Kreuzpolarisationsexperiment	37
2.2.2 Das probenrotationssynchrone Echo-Verfahren	39
2.2.3 NMR-Experiment mit unterbrochener Entkopplung	40
2.2.4 Das Heteronukleare Korrelationsexperiment	42
2.2.5 Die Doppelquanten-Impulsfolge.....	43
2.2.6 Das REDOR-Experiment	45
2.2.7 Die TRAPDOR-Sequenz.....	50
2.3 Weitere Methoden zur Strukturaufklärung an Festkörpern	52
2.3.1 Infrarot-Spektroskopie	52
2.3.2 Massenspektrometrie.....	53
3 Materialien und Präparation der Rückstände	55
3.1 Brandverhalten von Polymeren.....	55
3.2 Polycarbonat	57
3.3 Siliconacrylat-Kautschuk – Polydimethylsiloxan in flammgeschützten Polymeren	59
3.4 Zusammensetzung der Polymersysteme	61
3.5 Thermische Belastung.....	63
3.6 Thermogravimetrie-Messungen	65
3.7 Brandtests im Cone-Calorimeter.....	66
4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	68
4.1 Der Einfluss des Flammenschutzmittels Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) auf das Polymersystem Polycarbonat/Siliconacrylat-Kautschuk.....	68
4.1.1 Rückstände von PC/SiR/BDP nach TG-Messungen und thermischer Belastung im Vergleich	68
4.1.2 Thermische Belastung PC/SiR/BDP-Überblick.....	73
4.1.3 Thermischer Abbau von PC/SiR/BDP bei 770K: Charakterisierung des festen Rückstands	81
4.1.4 Thermischer Abbau von PC/SiR/BDP bei 850K: Charakterisierung des festen Rückstands	85
4.1.5 Untersuchung von Brandrückständen des Systems PC/SiR/BDP.....	99

4.2 Der Einfluss von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) in Kombination mit Zinkborat auf das Polymersystem Polycarbonat/Siliconacrylat-Kautschuk	102
4.2.1 Rückstände von PC/SiR/BDP/ZnB nach TG-Messungen und thermischer Belastung im Vergleich	102
4.2.2 Thermische Belastung PC/SiR/BDP/ZnB-Überblick.....	107
4.2.3 Thermischer Abbau von PC/SiR/BDP/ZnB bei 850K: Charakterisierung des festen Rückstands	113
4.2.4 Untersuchung von Brandrückständen des Systems PC/SiR/BDP/ZnB ...	122
4.3 Die Rolle des Siliconacrylat-Kautschuks in flammgeschützten Polycarbonat Systemen	127
4.3.1 Thermischer Abbau des SiR in PC/BDP/ZnB und PC/SiR/BDP/ZnB..	128
4.3.2 Reagiert Polydimethylsiloxan mit Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) oder Polycarbonat?	135
4.3.3 Bildung von Siliciumphosphaten in PC/SiR/BDP durch thermische Belastung.....	145
4.3.4 Bildung eines reinen Silicatnetzwerks oder eines gemischten Borat-Silicatnetzwerks in PC/SiR/BDP/ZnB	149
4.3.5 Cone-Calorimeter: Brandrückstände	153
5 Zusammenfassung	156
6 Experimenteller Teil.....	160
6.1 Vorbemerkungen.....	160
6.2 Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente.....	162
6.3 Kreuzpolarisations-Experimente	166
6.4 Probenrotationssynchrone Spin-Echo-NMR-Experimente.....	168
6.5 NMR-Experiment mit unterbrochener Entkopplung.....	169
6.6 Doppelquanten-NMR-Experimente.....	170
6.7 CP-HETCOR-MAS-NMR-Experimente	171
6.8 REDOR-MAS-NMR-Experimente	172
6.9 TRAPDOR-MAS-NMR-Experimente.....	177
6.10 IR-Spektroskopie.....	178
6.11 Massenspektrometrie	179
7 Literatur	180
8 Verzeichnis eigener Publikationen.....	200
Anhang	203
Glossar	215

1 Einleitung

Raffinerieprodukte wie organische Polymere bestimmen unser tägliches Leben, nicht ohne Grund wird die heutige Zeit als Erdölzeitalter¹⁻³ bezeichnet. Die Anwendungsgebiete⁴ dieser Polymere sind vielfältig, so werden sie als Verpackungsmaterial, Kleidung, Möbel, Haushaltswaren, Baumaterial und elektronische Gehäuse eingesetzt, wobei diese Aufzählung nahezu unendlich erweiterbar ist. Dabei sind vor allem das geringe Gewicht, ihre Formbarkeit einerseits und gleichzeitige Stabilität und Bruchfestigkeit andererseits für industrielle Anwendungen vorteilhafte Eigenschaften.⁵ Der Einsatz von Kunststoffen als Baumaterial in sicherheitsrelevanten Bereichen wie dem öffentlichen Transportwesen und in Flugzeugen, sowie der Einsatz in elektronischen Gehäusen kann aufgrund einer Eigenschaft jedoch zum Problem werden: Kunststoffe sind prinzipiell entzündlich und brennbar⁶. In diesen Bereichen können Kurzschlüsse zu einer Entflammung des eingesetzten Kunststoffes und somit zu einem Brand führen. Um Mensch und Material effektiv vor solchen Bränden zu schützen, gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit, der Ersatz des Kunststoffes durch nicht brennbare Materialien ist jedoch aus Kostengründen und aufgrund der heute weit verbreiteten Leichtbauweise oftmals nicht möglich oder gewünscht. Eine zweite Methode ist der Einsatz von chemischen Verbindungen, die, dem Kunststoff zugesetzt, eine Entzündung verhindern (oder zumindest erschweren) und den Verlauf eines Brandes verlangsamen. Diese Zusätze werden als Flammschutzmittel bezeichnet⁷, deren Einsatz erst die Verwendung von Kunststoffen als elektronische Gehäuse und als Baumaterial in sicherheitsrelevanten Bereichen ermöglicht.⁸

Die Art des einzusetzenden Flammschutzmittels ist von dem zu schützenden Polymer abhängig. Dabei kann das Flammschutzmittel im Fall eines Brandes in die Gasphase freigesetzt werden, fungiert dort als Radikalfänger und führt somit vermehrt zu Kettenabbruchreaktionen, welche den radikalischen Abbaumechanismus des Polymers inhibieren.⁹ Andere Flammschutzmittel wirken bevorzugt in der festen Phase, indem sie selbst eine Schutzschicht bilden, oder aber zur verstärkten Ausbildung einer Kruste

aus Abbauprodukten des Polymers beitragen.¹⁰⁻¹² Diese Kruste besteht zumeist aus polyaromatischen bzw. graphitartigen Verbindungen und wird als Char bezeichnet. Die Ausbildung einer Schutzschicht oder eines Chars verhindert den thermischen Abbau des darunter liegenden, noch nicht abgebauten Polymers während eines Brandes. Schutzschichten und Char können als mechanische Barrieren dienen, sodass die Freisetzung brennbarer Abbauprodukte des Polymers unterbunden wird. Die Schutzschichten können zudem als Isolator für das darunter liegende Polymer dienen, sodass die Temperaturen in den unteren Polymerschichten nicht mehr ausreichen, um brennbare Abbauprodukte in die Gasphase freizusetzen.

Die Wirkungsweise der Flammenschutzmittel während eines Brandes ist, insbesondere auf molekularer Ebene, nicht gänzlich verstanden. Während die Vorgänge in der Gasphase recht gut mittels Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) und Massenspektrometrie aufgeklärt werden können, sind die in den festen Brandrückständen vorliegenden Strukturen noch weitestgehend ungeklärt. Diese festen Rückstände werden von hochgradig fehlgeordneten, also amorphen Strukturen dominiert – kristalline Phasen liegen nur in geringen Anteilen vor. Gerade aber die amorphen Bereiche sind für das Verständnis des Flammenschutzes von enormer Wichtigkeit. Vor allem die Schutzschichten und der Char, die für den effektiven Flammenschutz in der festen Phase verantwortlich gemacht werden, weisen eine hohe Amorphie auf.

Die Amorphie des festen Brandrückstands erschwert eine Strukturcharakterisierung mit konventionellen spektroskopischen Methoden wie IR- und Raman-Spektroskopie sowie Beugungsmethoden. Um dennoch strukturelle Untersuchungen an amorphen Systemen durchführen zu können, ist man auf eine Methode angewiesen, die selektiv die Nahordnung der betrachteten Atome abbilden kann. Ideal für solche Problemstellungen ist die Methode der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie an Festkörpern (Festkörper-NMR-Spektroskopie, engl. **nuclear magnetic resonance**, NMR). Die Festkörper-NMR-Spektroskopie ermöglicht Strukturaufklärung zur Identifizierung unbekannter Substanzen sowie die Untersuchung dynamischer Prozesse in einem System. Zudem können vorliegende kristalline und amorphe

Strukturen erfasst und voneinander unterschieden werden. Dieses Potential wird vor allem in der Strukturcharakterisierung von Keramiken, Gläsern und Polymeren genutzt. Die Arbeiten auf diesen Gebieten sind zahlreich, einen Überblick geben die Artikel von C. Jäger¹³ und H. Eckert¹⁴ sowie das Buch von H. W. Spiess und K. Schmidt-Rohr¹⁵. Des Weiteren ist es möglich, die einzelnen Strukturen quantitativ zu erfassen und somit die relativen Anteile der amorphen Phasen einer Probe zu bestimmen. Diese Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der Festkörper-NMR-Spektroskopie machen das große Potential dieser Methode zur Untersuchung von flammgeschützten Systemen und deren thermischen Abbauprodukten deutlich. Mittels dieser Methode ist es somit möglich, Rückschlüsse auf die Pyrolyseprozesse in der festen Polymermatrix während eines Brandes zu ziehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die strukturellen Änderungen eines flammgeschützten Polymersystems in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Dadurch wird ein detaillierteres Bild der molekularen Vorgänge während der thermischen Belastung gewonnen, als es mit konventionellen Methoden bisher möglich war. Durch die Identifizierung von Abbauprodukten in den festen Rückständen ist es zudem möglich, die strukturellen Eigenschaften desselben mit den Brandeigenschaften des Polymersystems, zum Beispiel Flammbeständigkeit, zu korrelieren. Die Charakterisierung erfolgt vor allem an festen Rückständen nach thermischer Belastung in einer Inertgasatmosphäre. Anhand dieser ist es möglich, Vergleiche zu Brandrückständen zu ziehen, da die Abbaureaktionen während eines Brandes in der festen Phase der meisten Polymersysteme anaerober Art sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein flammgeschütztes Polymersystem mit der Hauptkomponente Polycarbonat (PC) untersucht. Polycarbonat und Polymerblends^a aus Polycarbonat und Acrylnitril/Butadien/Styrol Copolymerisat (ABS) finden ein breites Anwendungsspektrum¹⁶. Sie werden als Verpackungsmaterialien wie Flaschen oder Folien, als Baumaterialien im Innen- und Außenbereich für Fensterrahmen und Wandverkleidungen in Automobilen sowie als Gehäusematerialien in elektronischen Geräten wie bspw. Computern und Fernsehern eingesetzt. Gerade für den letzten

^a Ein Polymerblend ist eine mechanische, nicht chemische Mischung aus mehreren Polymeren

Anwendungsbereich müssen flammgeschützte PC und PC/ABS-Systeme eingesetzt werden. Hierzu werden vor allem halogenierte Flammschutzmittel genutzt. Diese Substanzen sind jedoch zumeist toxisch und stark umweltgefährdend, weshalb zunehmend halogenfreie Alternativen wie phosphorhaltige Flammschutzmittel zum Einsatz kommen^{17,18}. Diese Flammschutzmittel wirken effektiv für PC^{19,20}, der Abbau der ABS-Komponente erfolgt jedoch bei niedrigeren Temperaturen und führt trotz Flammschutz zur Abgabe brennbarer Gase und Rauchentwicklung. Aus diesen Gründen wurden Silicone wie Polydimethylsiloxan (PDMS) als Ersatz für ABS vorgeschlagen²¹⁻²³. Die Abbautemperatur von PDMS ist der von PC ähnlich, zudem werden keine brennbaren Gase freigesetzt. Jedoch ist PDMS ein unpolares Polymer und somit nur begrenzt mit PC mischbar, sodass Polymerblends nur schwer realisierbar sind. Durch die Entwicklung von deutlich polarerem Siliconacrylat-Kautschuk (engl. **silicon rubber**, SiR) mit der Hauptkomponente PDMS ist die Verarbeitung mit PC zu Polymerblends jedoch möglich geworden. Diese PC/SiR-Blends weisen zudem eine mit PC/ABS-Systemen vergleichbare Schlagfestigkeit auf²⁴.

Die Kombination von PC und SiR führt im Vergleich zu reinem PC zu einer erhöhten thermischen Stabilität²¹. Die Gründe sind bislang wenig erforscht, da umfangreiche Strukturuntersuchungen der festen Rückstände bis jetzt nicht durchgeführt wurden. Als Flammschutzmittel für PC/SiR wurde eine halogenfreie Alternative, bestehend aus Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP) und Zinkborat (ZnB), verwendet. Dieses Flammschutzmittel wird bereits in PC/ABS-Systemen kommerziell eingesetzt. Festkörper-NMR-Untersuchungen von Fichera *et al.*²⁵ konnten für die Kombination von BDP und ZnB in PC/ABS-Systemen zeigen, dass unter thermischer Belastung der Phosphorbestand bevorzugt in der festen Phase verbleibt. Zudem konnten als Reaktionsprodukte beider Flammschutzmittel α -Zinkphosphat (α -Zn₃(PO₄)₂) und Borphosphat (BPO₄) nachgewiesen werden. Diese bilden eine anorganische Barriere und bieten einen effektiveren Flammschutz als BDP allein²⁶. Der Hauptanteil der Phosphorverbindungen in der festen Phase ist jedoch amorph, und wurde nicht genauer strukturell charakterisiert.

In der vorliegenden Arbeit wird das System PC/SiR/BDP anhand seiner festen Rückstände nach thermischer Belastung und nach Brandtests mittels Festkörper-NMR-

Spektroskopie untersucht, um eine strukturelle Identifizierung der amorphen Abbauprodukte zu ermöglichen. Neben einer Grundcharakterisierung der thermischen Abbauprodukte von PC und BDP in Abhängigkeit von der Temperatur werden weiterführende NMR-Experimente wie das REDOR-Verfahren (engl. **rotational echo double resonance**) eingesetzt. Hierdurch ist es möglich, Wechselwirkungen der Abbauprodukte von PC und BDP nachzuweisen, die eine Erklärung für die erhöhte Charstabilität und –bildung durch den Zusatz von BDP liefern können.

Für das System PC/SiR/BDP/ZnB wird analog zum System PC/ABS/BDP/ZnB²⁵ die Wirkungsweise der Kombination von BDP und ZnB hinsichtlich der Bildung einer anorganischen Schutzschicht und somit effektiverem Flammenschutz untersucht. Auch hier erfolgt zunächst eine grundlegende Charakterisierung der thermischen Abbauprodukte. Zusätzlich werden REDOR-NMR-Experimente sowie das TRAPDOR-NMR-Verfahren (engl. **transfer of populations in double resonance**) eingesetzt, um Reaktionsprodukte zwischen BDP und ZnB zu identifizieren.

Sowohl für PC/SiR/BDP als auch für PC/SiR/BDP/ZnB werden die thermischen Abbauprodukte des PDMS, der Hauptkomponente des SiR, mittels Standard-NMR-Verfahren untersucht. Zudem werden Reaktionsprodukte von PDMS mit PC, BDP und ZnB anhand von REDOR-NMR-Experimenten sowie vergleichenden Untersuchungen der binären Systeme PC/SiR und BDP/SiR identifiziert. Hierdurch ist es erstmals möglich, Aussagen über die strukturelle Ursache für die erhöhte thermische Stabilität der Kombination von PC und SiR zu treffen. Diese Ergebnisse geben einen tieferen Einblick in die komplexen Vorgänge in der festen Phase während eines Brandes als es bisher mit konventionellen spektroskopischen Methoden möglich ist.

Die Kenntnis der für die Ausbildung eines effektiven Flammschutzes essentiellen Strukturen sollte es in Zukunft ermöglichen, maßgeschneiderte Lösungen für einen Flammenschutz von neuen Polymersystemen mit einem geringeren Aufwand zu entwickeln, als es bisher möglich ist.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR) behandelt die durch Radiofrequenzfelder induzierten Übergänge zwischen Kernspinenergieniveaus. Diese Kernspinresonanz wurde 1946 von Bloch²⁷ und Purcell²⁸ unabhängig voneinander nachgewiesen. Weiterentwicklungen wie die Einführung der *Fourier*-Transformationstechnik, die Entwicklung zweidimensionaler NMR-Verfahren (beides Ernst, Nobelpreis 1991²⁹) und die Anwendung als bildgebendes Verfahren in der Kernspin-Tomographie (Nobelpreis 2003^{30,31}) machen die NMR-Spektroskopie heute zu einer der vielseitigsten Methoden.

Die Grundlagen der NMR-Spektroskopie sind quantenmechanischer Natur und werden in den folgenden Kapiteln kurz und somit vereinfacht dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie im Allgemeinen (Levitt³², Friebolin³³, Ernst³⁴, Canet³⁵) und in Bezug auf Festkörper-NMR-Spektroskopie im Besonderen (Schmidt-Rohr und Spiess, Duer³⁶) geben gängige Lehrbücher, auf welche an dieser Stelle verwiesen sei.

2.1.1 Kernspins im Magnetfeld

2.1.1.1 Die *Zeeman*-Wechselwirkung

Die meisten Kernsorten weisen einen Kernspin (d.h. Kerndrehimpuls) $I \neq 0$ auf und bilden somit ein magnetisches Moment μ aus. Wie auch bei Elektronen, lässt die quantenmechanische Betrachtung des Kernspins und des magnetischen Moments nur diskrete Werte zu. Kernspin und magnetisches Moment sind über das gyromagnetische Verhältnis γ , einer kernspezifischen Konstante, und dem *Planckschen* Wirkungsquantum ($\hbar = h / 2\pi$) verknüpft.

$$|\vec{\mu}| = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Die Zahl der Spinzustände wird über die magnetische Quantenzahl m definiert, wobei m die Werte von $I, I - 1, \dots, -I$ annehmen kann; es gibt also insgesamt $2I + 1$ Spinzustände. Ohne äußeres Magnetfeld sind diese Spinzustände entartet, wird aber ein Magnetfeld B_0 angelegt, spalten sie auf. Diese Wechselwirkung des Kernspins mit dem angelegten Magnetfeld B_0 wird als *Zeeman*-Wechselwirkung bezeichnet. Für Kernsorten mit einem Kernspin $I = 1/2$ existieren zwei Spinzustände. Bei positivem γ wird der energetisch günstigere Zustand mit Ausrichtung des Kernspins parallel zum angelegten Magnetfeld ($+1/2$) als α -Zustand, der mit antiparalleler Ausrichtung ($-1/2$) als β -Zustand bezeichnet. Die Energieeigenwerte gemäß

$$E = -\gamma\hbar B_0 m \quad \text{Gleichung 2-2}$$

sowie die Aufspaltung der Kernenergieniveaus im angelegten Magnetfeld B_0 sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Für Kernsorten mit negativem γ (z.B. ^{29}Si) sind die Kernenergieniveaus vertauscht, d.h. der β -Zustand ist in diesem Fall energetisch günstiger.

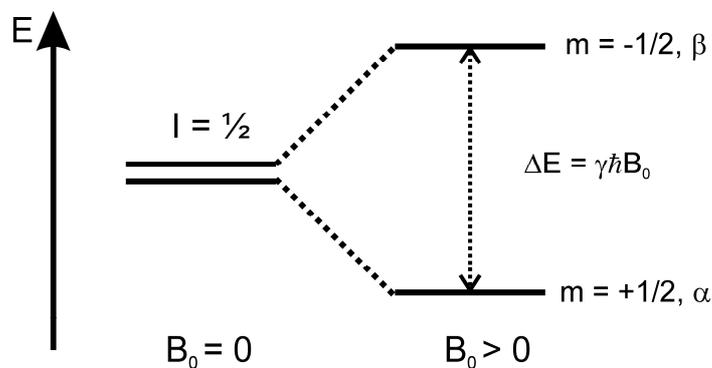


Abbildung 2-1: *Zeeman*-Aufspaltung der Kernenergieniveaus in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes B_0 .

In einer makroskopischen Probe, also einem Spinensemble, führt die Aufspaltung der Kernenergieniveaus in einen zwar sehr kleinen, aber messbaren Besetzungsüberschuss des energetisch günstigeren Energieniveaus (α -Zustand für Kerne mit positivem γ). Dieser Besetzungsüberschuss wird durch die *Boltzmann*-Verteilung beschrieben und führt zu einer makroskopisch messbaren Magnetisierung entlang des B_0 -Felds.

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar B_0}{k_B T}\right) \quad \text{Gleichung 2-3}$$

2.1.1.2 Das Resonanz-Experiment und Relaxation

Die *Zeeman*-Wechselwirkung ist die stärkste Wechselwirkung eines Kernspins und bestimmt den Frequenzbereich bei gegebenem äußeren Magnetfeld, in welchem eine bestimmte Kernsorte untersucht werden kann.

Aus der Differenz zweier benachbarter Energieniveaus

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad \text{Gleichung 2-4}$$

lässt sich unter Verwendung von $\Delta E = h\nu$ die Frequenz berechnen, bei welcher Spinübergänge stattfinden. Diese wird auch *Larmor*- oder Resonanzfrequenz ν_0 genannt und beträgt

$$\nu_0 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0. \quad \text{Gleichung 2-5}$$

In der klassischen Betrachtungsweise bewegen sich die Kerndipole auf einer Bahn um die Richtungsachse des angelegten Magnetfelds (konventionsgemäß ist dieses die z-Richtung). Diese Bewegung wird Präzession genannt und die Präzessionsfrequenz entspricht der *Larmor*frequenz.

Für die NMR-Spektroskopie werden Supraleitungsmagnete verwendet, welche Magnetfeldstärken von 2,4 T bis 23,5 T bereitstellen können. Die Resonanzfrequenzen ν_0 der einzelnen Kernsorten bei solchen Magnetfeldstärken liegen im MHz-Bereich. Die Anregung der Übergänge zwischen den Kernenergieniveaus erfolgt also im Radiofrequenzbereich.

Das Anlegen eines Radiofrequenz-Impulses führt zu einer Änderung der Besetzungszahlen der Kernenergieniveaus und das Spinsystem wird aus seiner Gleichgewichtslage gebracht. Nach Abschalten des Radiofrequenz-Impulses kehrt das Spinsystem wieder in seinen Gleichgewichtszustand zurück. Dieser Vorgang wird Relaxation genannt und verläuft über zwei Mechanismen.

Beide Relaxationsmechanismen werden als kinetische Prozesse erster Ordnung mit den Relaxationszeiten T_1 und T_2 betrachtet. Die Änderung des Magnetisierungsvektors während der Einstrahlung eines Radiofrequenz-Impulses und der nachfolgenden Relaxation ist aufgrund der Präzession sehr komplex. Eine mathematische Beschreibung ist jedoch möglich, wenn zur Beschreibung das ebenfalls mit der *Larmor*frequenz präzedierende rotierende Koordinatensystem (RKS) genutzt wird.

Hierdurch muss die Präzession der Kerndipole nicht berücksichtigt werden. Mathematisch wird die Änderung der Magnetisierung im RKS über die *Blochschen* Gleichungen (Gleichungen 2-6 und 2-7) definiert.

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

$$\frac{d\vec{M}_{x,y}}{dt} = -\frac{\vec{M}_{x,y}}{T_2} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Hierbei geben \vec{M}_z und $\vec{M}_{x,y}$ die Magnetisierung entlang der z-Achse, also des angelegten B_0 -Felds bzw. die Magnetisierung in der x,y-Ebene, der Messebene, an. \vec{M}_0 bezeichnet die Gleichgewichtsmagnetisierung.

Die Änderung der Magnetisierung in z-Richtung mit der Konstanten T_1 wird als longitudinale Relaxation bezeichnet. Hierbei wird Energie vom Spinsystem an die Umgebung abgegeben, wodurch die Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 wiederhergestellt wird. Die Konstante T_1 gibt dabei die benötigte Zeit an, bei der das Spinsystem wieder im Gleichgewichtszustand ist und bestimmt somit die Wiederholzeit zwischen den Akkumulationen eines NMR-Experiments. Hierdurch ist gesichert, dass zu Beginn einer neuen Akkumulation stets vom gleichen Zustand des Spinsystems ausgegangen werden kann.

Die Änderung der Magnetisierung in der x,y-Ebene mit der Konstanten T_2 wird als transversale Relaxation bezeichnet. Direkt nach Abschalten des Radiofrequenz-Impulses präzedieren alle Kernspins in Phase um die z-Achse. Da einige Kerne jedoch eine etwas größere Präzessionsfrequenz, einige eine etwas kleinere Präzessionsfrequenz als die *Larmorfrequenz* aufweisen, geht die Phasenkohärenz verloren. Diese leicht unterschiedlichen *Larmorfrequenzen* werden durch Magnetfeldinhomogenitäten erzeugt. Neben der Magnetfeldinhomogenität, erzeugt durch die unterschiedliche elektronische Umgebung einzelner Spezies (siehe Kapitel 2.1.2.1), spielen auch technisch bedingte Inhomogenitäten des Supraleitungsmagneten eine Rolle.

Im RKS wird der Verlust der Phasenkohärenz als Auffächern von Vektoren in der x,y-Ebene dargestellt. Je weiter diese Auffächerung vorschreitet, desto kleiner wird die makroskopische Magnetisierung in der Messebene, was zu einer Abnahme des detektierten Signals führt. Die T_2 -Konstante gibt also den zeitlichen Verlauf des freien

Induktionsabfalls (siehe Kapitel 2.1.3.2) an und ist umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ der detektierten NMR-Signale.

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

In Flüssigkeits-NMR-Messungen gilt näherungsweise $T_1 = T_2$, in Festkörpern ist $T_1 \geq T_2$. Üblicherweise ist in Festkörpern T_2 im Bereich von Millisekunden, T_1 von ^1H -Kernen im Bereich von Sekunden, für Heterokerne oftmals im Bereich von Minuten oder auch Stunden.

2.1.2 Wechselwirkungen des Kernspins

2.1.2.1 Chemische Verschiebung

Die Kernspins werden nicht nur durch das angelegte B_0 -Feld oder die eingestrahlten Radiofrequenz-Impulse beeinflusst, sondern auch durch lokale Magnetfelder innerhalb einer Probe. Diese lokalen Felder werden durch die elektronische Umgebung des betrachteten Kerns induziert und führen zu einem veränderten effektiven Magnetfeld B_{eff} am Kern.

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = (1 - \sigma) \vec{B}_0 \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Die dimensionslose Abschirmungskonstante σ gibt dabei die Änderung der Magnetfeldstärke in Bezug auf B_0 an.

Dieser Effekt ist gegenüber der *Zeeman*-Wechselwirkung zwar nur sehr klein, aber messbar und wird als chemische Verschiebung bezeichnet. Liegen Kerne mit unterschiedlicher elektronischer Umgebung innerhalb einer Probe vor, führt dieses zur Ausbildung mehrerer effektiver lokaler Magnetfelder und es werden mehrere Signale (für jedes unterschiedliche B_{eff} eines) detektiert.

In der Praxis bedient man sich einer vom B_0 -Feld unabhängigen Referenzskala, in welcher die gemessene Frequenz relativ zu der einer Referenzsubstanz angegeben wird.

$$\delta[\text{ppm}] = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} 10^6 \quad \text{Gleichung 2-10}$$

Da Supraleitungsmagneten unterschiedlicher Magnetfeldstärke kein identisches Magnetfeld B_0 aufweisen, ist es durch diese Referenzskala möglich, NMR-Spektren welche an unterschiedlichen NMR-Spektrometern aufgenommen wurden, miteinander zu vergleichen.

Ist die elektronische Umgebung in alle Raumrichtungen gleich, spricht man von einer isotropen Umgebung. In Flüssigkeiten ist dieses zumeist gegeben, da durch die *Brownsche* Molekularbewegung mögliche Vorzugsorientierungen zeitlich zu null gemittelt werden. In Festkörpern ist dies nicht möglich, wodurch die elektronische Umgebung anisotrop, d.h. nicht in alle Raumrichtungen gleich, wird. Die Abschirmungskonstante σ wird somit zu einem Tensor, welcher aus einem symmetrischen Teil σ^S und einem asymmetrischen Teil σ^{Asym} besteht. Nur der symmetrische Teil dieses Tensors σ^S wird im Folgenden betrachtet, da nur er einen Einfluss auf die NMR-Spektren besitzt. Dieser Tensor wird durch die Transformation in ein molekülgebundenes Koordinatensystems (**p**ri**n**cipial **a**xis **s**ystem, PAS) diagonalisiert.

$$\sigma^S = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Aus den drei reellen Eigenwerten σ_{xx} , σ_{yy} und σ_{zz} lassen sich die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} , die Anisotropie δ_{aniso} sowie der Asymmetrieparameter η berechnen. Der Asymmetrieparameter η ist dabei ein Maß für die Abweichung der Axialsymmetrie um die z-Achse im PAS.

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad \text{Gleichung 2-12}$$

$$\delta_{aniso} = \sigma_{zz} - \delta_{iso} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

$$\eta = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{zz} - \delta_{iso}} \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Eine symmetrische Elektronenverteilung (kugelsymmetrisch) wird als Tensor dargestellt. Hierbei gilt dann $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$. Für eine asymmetrische elektronische Umgebung wird zur schematischen Darstellung ein Ellipsoid verwendet (Abbildung 2-2). Dabei gilt konventionsgemäß $\sigma_{xx} \leq \sigma_{yy} \leq \sigma_{zz}$. Die Längen der Ellipsoiden-Halbachsen sind mit $\sigma_{xx}^{-1/2}$, $\sigma_{yy}^{-1/2}$ und $\sigma_{zz}^{-1/2}$ definiert und geben die lokale

Symmetrie des untersuchten Kerns wieder. Bei einer Änderung der Orientierung dieses Tensors bezüglich des angelegten B_0 -Feldes wird der Betrag des parallel zum B_0 -Feld verlaufenden Vektors \vec{r} verändert, d.h. die Länge dieses Vektors verändert sich.

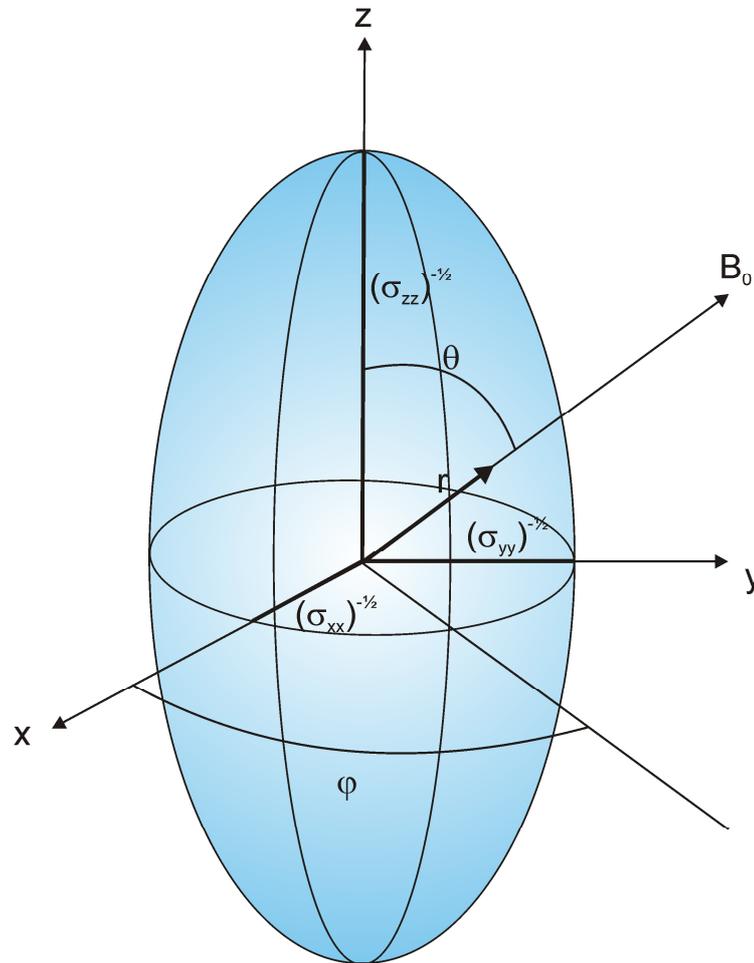


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Tensors der Anisotropie der chemischen Verschiebung.

Die Resonanzfrequenz der chemischen Verschiebung ν_{CS} in Abhängigkeit der Orientierung des Tensors zum äußeren Magnetfeld B_0 wird üblicherweise im Polarkoordinatensystem unter Verwendung der Eulerwinkel θ und ψ sowie dem Radius r angegeben³⁷.

$$\nu_{CS} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} [\sigma_{xx} (\sin^2 \theta \cos^2 \varphi) + \sigma_{yy} (\sin^2 \theta \sin^2 \varphi) + \sigma_{zz} (\cos^2 \theta)] \quad \text{Gleichung 2-15}$$

In einer pulverförmigen Probe sind alle Orientierungen des Tensors bezüglich des B_0 -Feldes möglich. Jede Orientierung ruft eine andere chemische Verschiebung hervor, was theoretisch zu vielen Einzelsignalen in einem Festkörper-NMR-Spektrum führt.

Diese Einzelsignale überlappen jedoch und eine breite, asymmetrische Linie entsteht, die charakteristische Pulverlinienform. Aus der Linienform kann auf die Symmetrie des Tensors und somit auf die lokale molekulare Symmetrie des betrachteten Kern geschlossen werden. Dies ist darin begründet, dass die Intensität des Signals bei jeder einzelnen Frequenz proportional zur Zahl der Kerne mit genau dieser Orientierung des Tensors ist. Einige Beispiele hierfür sind in Abbildung 2-3 gegeben.

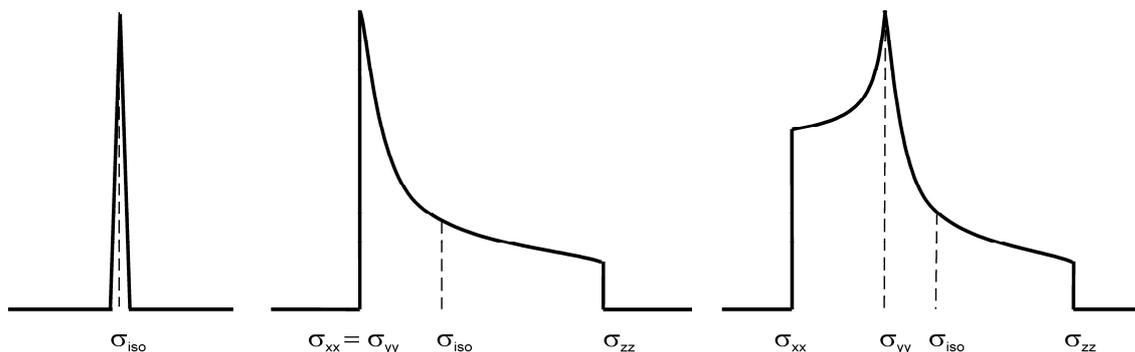


Abbildung 2-3: Auswirkung der Anisotropie der chemischen Verschiebung auf die Signallinienform. Links: Linienform für den kugelsymmetrischen Fall. Mitte: Linienform für Tensor in Form eines Rotationsellipsoids. Rechts: Linienform für asymmetrische Form des Tensors.

Abbildung 2-3 links zeigt den kugelsymmetrischen Fall, d.h. $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$. Dies führt zu einer schmalen Linie, wie sie auch in Flüssigkeiten beobachtet wird, wobei die isotrope chemische Verschiebung durch das Intensitätsmaximum gegeben wird. Abbildung 2-3 Mitte zeigt den Fall eines Tensors in der Form eines Rotationsellipsoids, d.h. es gilt $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$. Das Intensitätsmaximum des Signals liegt am Rand des Pulverspektrums. Der allgemeine Fall $\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$ mit dem Intensitätsmaximum bei σ_{yy} ist in Abbildung 2-3 rechts dargestellt.

2.1.2.2 Dipol-Dipol Wechselwirkung

Besitzt ein Kern einen Kernspin $I \neq 0$, bildet er einen Dipol aus. Die Kerndipole in direkter Nachbarschaft zueinander beeinflussen sich gegenseitig, sodass auch hier das lokale Magnetfeld des beobachteten Kerns beeinflusst wird. Diese direkte Wechselwirkung durch den Raum wird Dipol-Dipol-Wechselwirkung genannt. Wie auch bei der J -Kopplung hat die Stärke des angelegten B_0 -Feldes keinen Einfluss auf

die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, allerdings zeigt sich eine große Abhängigkeit von der Entfernung der Kerne zueinander und der Orientierung der Kernverbindungsachse relativ zum angelegten B_0 -Feld.

Diese Orientierungsabhängigkeit wird analog zur Anisotropie der chemischen Verschiebung ebenfalls durch einen Tensor der Dipolkopplung \mathbf{D} beschrieben. Die Transformation in das PAS liefert die Eigenwerte $-D/2$, $-D/2$ und D , wobei D als dipolare Kopplungskonstante bezeichnet wird. Die dipolare Kopplungskonstante für zwei Kerne I und S ist wie folgt definiert:

$$D_{I,S} = \hbar \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{IS}^3} \right) \gamma_I \gamma_S. \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Hierbei geben γ_I und γ_S die gyromagnetischen Verhältnisse der betrachteten Kernsorten wieder, r_{IS} stellt den Abstand zwischen den Kernen I und S dar. Die Stärke der dipolaren Kopplung ist somit proportional zum gyromagnetischen Verhältnis der betrachteten Kerne und umgekehrt proportional zu r^3 .

Aus der Energie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Gleichung 2-17) lassen sich unter Berücksichtigung von Gleichung 2-16 die Übergangsfrequenzen der dipolaren Kopplung für den homo- und heteronuklearen Fall berechnen (Gleichungen 2-18 und 2-19)³⁸.

$$E_D = \frac{\mu_0}{4\pi r_{IS}^3} [\mu_I \mu_S (3 \cos^2 \theta - 1)]. \quad \text{Gleichung 2-17}$$

$$\nu_D^{homo} = \nu_0 \pm \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\gamma_I^2 \hbar}{8\pi} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_{II}^3} \right) \quad \text{Gleichung 2-18}$$

$$\nu_D^{hetero} = \nu_0 \pm \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_{IS}^3} \right) \quad \text{Gleichung 2-19}$$

In Flüssigkeiten wird die dipolare Kopplung durch die *Brownsche* Molekularbewegung zu null gemittelt und spielt somit keine Rolle. In Festkörpern hingegen führt die starke dipolare Kopplung von Protonen untereinander und von Protonen mit Heterokernen zu einer so starken Linienverbreiterung, dass die J -Kopplung oftmals nicht beobachtet werden kann.

Die homonukleare dipolare Kopplung von Protonen untereinander führt in ^1H -NMR-Spektren zu einer Linienverbreiterung von mehreren Kilohertz, sodass nur erschwert spektrale Informationen entnommen werden können.

Bei Isotopen mit geringer natürlicher Häufigkeit wie z. B. ^{13}C ist die homonukleare dipolare Kopplung vernachlässigbar.

2.1.2.3 Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einem Kernspin $I > 1/2$ besitzen neben dem magnetischen Dipolmoment ein elektrisches Quadrupolmoment eQ ($e = \text{Elementarladung}$), welches mit dem elektrischen Feldgradienten in Wechselwirkung tritt. Der elektrische Feldgradient (EFG) entsteht durch die Verteilung der Elektronen und anderer Kerne in der Umgebung des betrachteten Kerns³⁹. Weist die Umgebung eine ideal kubische Symmetrie auf, ist der EFG null. Die Quadrupolwechselwirkung kann sehr groß sein; in solchen Fällen liegen Linienbreiten von mehreren Megahertz vor.

Das elektrische Quadrupolmoment ist eine für jedes Isotop spezifische Konstante und unabhängig vom angelegten Magnetfeld B_0 . Da aber das Dipolmoment und das elektrische Quadrupolmoment miteinander verknüpft sind und das Dipolmoment eine Ausrichtung entlang des B_0 -Felds erfährt, richtet sich auch das elektrische Quadrupolmoment aus⁴⁰. Der elektrische Feldgradient wird ausschließlich durch die molekulare Umgebung bestimmt und ist deshalb innerhalb des PAS (Kapitel 2.1.2) fixiert. Die Quadrupolwechselwirkung ist anisotrop, da die Stärke der Quadrupolwechselwirkung von der Orientierung des Moleküls in Bezug auf das B_0 -Feld abhängig ist.

Die Quadrupolwechselwirkung wird wie die Anisotropie der chemischen Verschiebung und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch einen Tensor \mathbf{V} beschrieben. Die Eigenwerte nach Transformation in das PAS werden als V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} bezeichnet. Aus diesen Eigenwerten können die Anisotropie eQ und die Asymmetrie η_Q des elektrischen Feldgradienten berechnet werden⁴¹ (Gleichungen 2-20 und 2-21).

$$eQ = V_{zz} \quad \text{Gleichung 2-20}$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{Gleichung 2-21}$$

Üblicherweise wird die Stärke der Quadrupolwechselwirkung mit der Quadrupolkonstanten C_Q (Einheit Hz) beschrieben.

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad \text{Gleichung 2-22}$$

Die Quadrupolkopplung erster Ordnung für einen axialsymmetrischen Tensor $\eta_Q = 0$ ist gegeben durch:³²

$$\nu^{(1)} = \frac{\nu_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{Gleichung 2-23}$$

wobei ν_Q als quadrupolare Frequenz bezeichnet wird.

$$\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \quad \text{Gleichung 2-24}$$

Wie zuvor beschrieben, ist θ der Polarwinkel im PAS.

Die Quadrupolwechselwirkung kann so groß sein, dass sie im Vergleich zur *Zeeman*-Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigbar klein ist (Störungstheorie). In diesen Fällen muss neben der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung zusätzlich die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung berücksichtigt werden. Für einen axialsymmetrischen Tensor lautet die Quadrupolkopplung zweiter Ordnung:^{42,43}

$$\nu^{(2)} = -\frac{\nu_Q}{16\nu_0} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (1 - \cos^2 \theta) (9 \cos^2 \theta - 1). \quad \text{Gleichung 2-25}$$

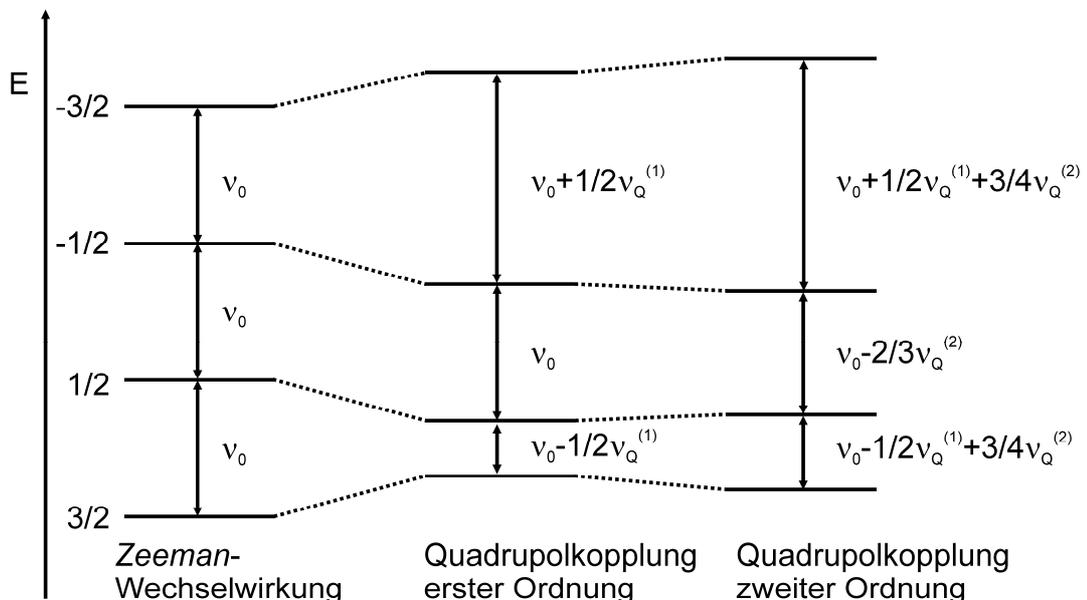


Abbildung 2-4: Auswirkungen der Quadrupolkopplungen erster und zweiter Ordnung auf die Kernenergieniveaus am Beispiel eines $I = 3/2$ -Kerns (Einkristall mit einer bestimmten Orientierung zum angelegten Magnetfeld).⁴⁴

Die Auswirkungen der Quadrupolwechselwirkung erster und zweiter Ordnung auf die Kernenergieniveaus eines $I = 3/2$ -Kerns in einer bestimmten Orientierung zum angelegten Magnetfeld (Einkristall) sind schematisch in Abbildung 2-4 dargestellt. Der hypothetische Fall des alleinigen Auftretens der *Zeeman*-Wechselwirkung führt zum äquidistanten Aufspalten der Kernenergieniveaus. Dieses würde in einem NMR-Spektrum zum Auftreten eines einzelnen Signals an der Stelle der isotropen chemischen Verschiebung führen (Abbildung 2-4, Links). Die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung führt zu einer Verschiebung aller Kernenergieniveaus (Abbildung 2-4, Mitte). Die Satellitenübergänge ($m = 3/2 \rightarrow m = 1/2$ und $m = -1/2 \rightarrow m = -3/2$) werden zu höheren bzw. niedrigeren Frequenzen verschoben. Diese Frequenzverschiebung der Satellitenübergänge ist dabei abhängig von der Orientierung des Einkristalls zum angelegten Magnetfeld. Der Zentralübergang ($m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$) erfährt keine Frequenzverschiebung. Dies führt in NMR-Spektren von Quadrupolkernen, bei denen nur die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung betrachtet wird, zu einer Signalform, die aus drei getrennten Linien für die beiden Satellitenübergänge (engl. **satellite transition**, ST) und den Zentralübergang (engl. **central transition**, CT) besteht. Die Resonanz des Zentralübergangs ist an der Stelle der isotropen chemischen Verschiebung. Abbildung 2-5 zeigt die Linienformsimulation resultierend aus der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung für einen $I = 3/2$ Kern. In einer realen Pulverprobe führt die Kombination von Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Quadrupolwechselwirkung zu einer Verbreiterung der Linien.

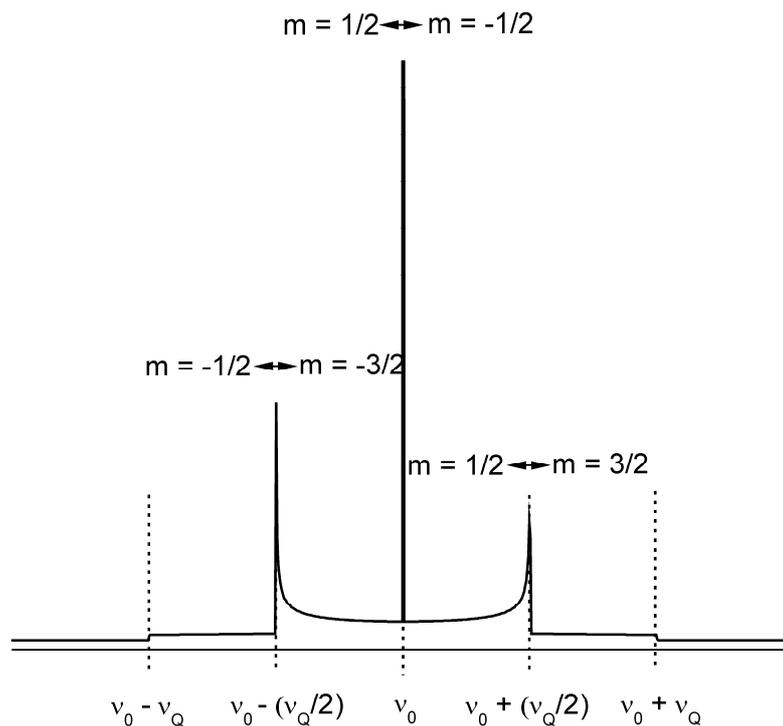


Abbildung 2-5: Linienformsimulation der Quadrupolkopplung erster Ordnung für einen $I = 3/2$ Kern unter statischen Bedingungen.

Die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung führt für den CT zu einer orientierungsabhängigen Aufspaltung (Abbildung 2-4, Rechts), sodass komplizierte Linienformen entstehen, die zusätzlich von η_Q abhängig sind. Die Energieniveaus der ST werden ebenfalls orientierungsabhängig aufgespalten, sodass breite Linien mit geringer Amplitude folgen. Deshalb werden die ST in diesen Fällen meistens nicht direkt beobachtet. Abbildung 2-6 gibt die Linienformsimulationen des Zentralübergangs unter Berücksichtigung der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung für die Asymmetriefälle $\eta_Q = 0$ und $\eta_Q = 1$ wieder.

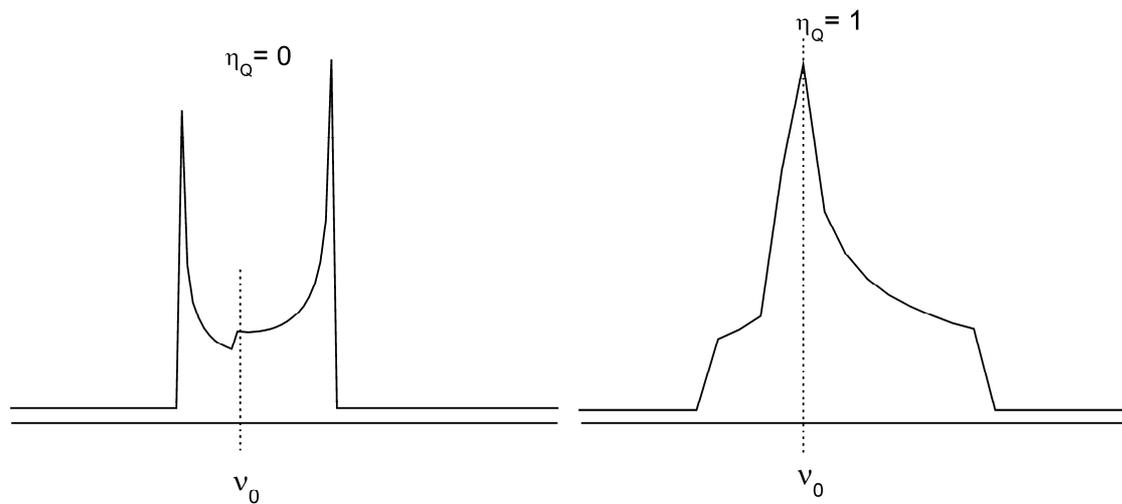


Abbildung 2-6: Auswirkung der Quadrupolkopplung zweiter Ordnung auf den Zentralübergang. Linienformsimulationen (statische Bedingungen) für die Fälle $\eta_Q = 0$ (links) und $\eta_Q = 1$ (rechts) unter Verwendung von $C_Q = 1$ MHz.

Mittels MAS-Technik (siehe Kapitel 2.1.3.1) kann die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung vermindert werden, was zu einer Reduzierung der Linienbreiten führt. Die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung wird durch die MAS-Technik jedoch nicht beeinflusst. Diese Wechselwirkung kann gemäß Gleichung 2-25 reduziert werden, indem die *Larmorfrequenz* ν_0 erhöht wird, was nur durch Verwendung möglichst hoher Magnetfeldstärken realisiert werden kann.

2.1.3 Basistechniken der NMR-Spektroskopie

2.1.3.1 Probenrotation um den magischen Winkel

In Festkörper-NMR-Spektren führen die in den vorigen Kapiteln beschriebenen anisotropen Wechselwirkungen des Kernspins zu Spektren mit sehr großen Linienbreiten.

Diese großen Linienbreiten führen oftmals zu einer Überlagerung der einzelnen Signale und strukturelle Informationen können nur erschwert entnommen werden. Eine Möglichkeit zur Unterdrückung bzw. Minimierung dieser anisotropen Wechselwirkungen ist die von Andrew⁴⁵ und Lowe⁴⁶ entwickelte Technik der

Probenrotation um den „magischen“ Winkel (engl. **magic angle sample spinning**, MAS).

Bei dieser Technik wird ausgenutzt, dass alle winkelabhängigen Terme der Form $(3\cos^2\theta - 1)$ der Anisotropie der chemischen Verschiebung, der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Quadrupolkopplung erster Ordnung bei einem bestimmten Winkel null werden. Dieser Winkel beträgt $\theta_{\text{MAS}} = 54,74^\circ$ und wird als „magischer“ Winkel bezeichnet.

In einer realen Pulverprobe liegen die Kernspins nicht alle im magischen Winkel vor, auch wenn man das Probengefäß (Rotor) im magischen Winkel zum B_0 -Feld anbringt. Dreht man die Probe jedoch mit hinreichend hoher Frequenz um diesen magischen Winkel, werden die Spins im zeitlichen Mittel genau diesen Winkel einnehmen, sodass die Anisotropien herausgemittelt werden (Abbildung 2-7).

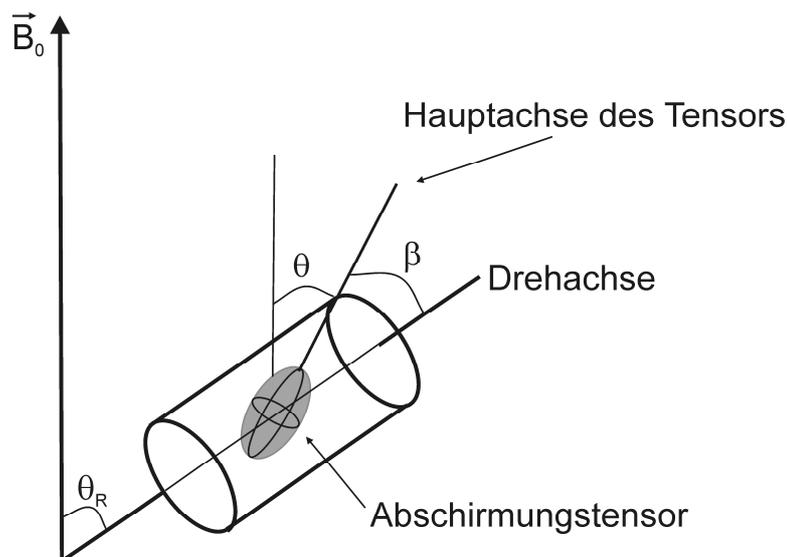


Abbildung 2-7: Ausrichtung des Rotors und eines Tensors während eines MAS-Experiments.

Das resultierende NMR-Spektrum zeigt im Idealfall schmale Linien bei den Werten der isotropen chemischen Verschiebung der beobachteten Spezies.

Obwohl in modernen Spektrometern Probenrotationsfrequenzen von 50 kHz möglich sind, werden die Anisotropien der chemischen Verschiebung nicht immer vollständig herausgemittelt. Dies führt in den NMR-Spektren zu Rotationsseitenbanden im Abstand der ganzzahligen Vielfachen der Probenrotationsfrequenz zum isotropen Signal.

Des Weiteren treten in Isotopen mit großem gyromagnetischem Verhältnis und kurzen Abständen der Kerne zueinander oft Kopplungen von bis zu 120 kHz auf. Diese Kopplungen können mit den heute erreichbaren Probenrotationsfrequenzen nur unzureichend eliminiert werden. Kopplungen dieser Stärke treten vor allem bei Protonen, aber auch ^{19}F -Kernen auf und führen zu wenig aufgelösten ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren.

Die MAS-NMR-Technik führt im Vergleich zu statischen NMR-Messungen jedoch zu einer starken Verminderung der Linienbreiten.

2.1.3.2 Das Einzelimpulsexperiment

Das Einzelimpuls-Verfahren ist das einfachste NMR-Experiment. Mit dem Impuls-Verfahren ist es möglich, zeitgleich alle Kerne einer Sorte anzuregen. Hierzu wird in einer Spule senkrecht zum B_0 -Feld ein Hochfrequenz-Feld B_{HF} erzeugt, welches mit den Kernspins in Wechselwirkung tritt.

$$B_{\text{HF}} = B_1 \cos(\omega t) \quad \text{Gleichung 2-26}$$

B_{HF} besteht aus zwei oszillierenden Feldern, wobei nur dasjenige mit den Kernspins wechselwirkt, welches die gleiche Drehrichtung wie die präzedierenden Kernspins aufweist. Zur einfachen Darstellung der Auswirkung eines Impulses auf die Kernspins wird das Vektormodell zur Beschreibung des Magnetisierungsvektors im RKS genutzt (Abbildung 2-8). Dabei wird üblicherweise der Impulswinkel α in Abhängigkeit von der Impulsdauer τ_p betrachtet

$$\alpha = \gamma B_1 \tau_p \quad \text{Gleichung 2-27}$$

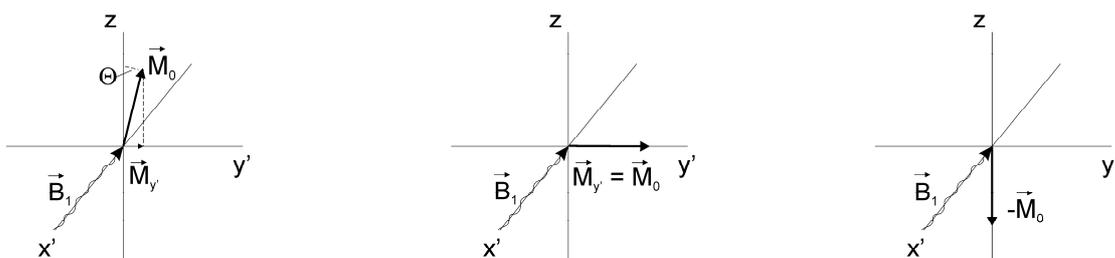


Abbildung 2-8: Ausrichtung des makroskopischen Magnetisierungsvektors \vec{M}_0 nach: einem Impuls beliebiger Länge (Links), einem 90°_x -Impuls (Mitte) und einem 180°_x -Impuls (Rechts).

Abbildung 2-8 zeigt, dass ein $\alpha = 90^\circ$ -Impuls zu einer Auslenkung des Magnetisierungsvektors in die x-y-Ebene führt. In dieser Ebene findet die Signaldetektion statt, weshalb dieser 90° -Impuls für das Einzelimpulsexperiment genutzt wird. Die Magnetisierung in der x-y-Ebene erzeugt in der Empfängerspule eine Wechselspannung, welche als NMR-Signal detektiert wird. Die Wechselspannung hat die Form einer freien gedämpften Schwingung (engl. **f**ree **i**nduction **d**ecay, FID); der Abfall verläuft exponentiell mit der Zeitkonstante T_2^* (effektive transversale Relaxationszeit).

Das zeitabhängige Signal wird anschließend mittels *Fourier*transformation (FT) in die Frequenzdomäne gebracht, wodurch man das eigentliche FT-NMR-Spektrum mit Dispersions- (Imaginärteil, iD) und Absorptionssignalen (Realteil A) erhält.

$$S(\nu) = A(\Delta\nu) - iD(\Delta\nu) \quad \text{Gleichung 2-28}$$

Die Intensität eines einzelnen FID ist meistens zu schwach, um die NMR-Signale vom elektronischen Rauschen zu unterscheiden. Deshalb werden im Computer viele FIDs summiert (akkumuliert) und anschließend *fourier*transformiert. Um für jeden Durchgang die gleichen Anfangsbedingungen für die Gleichgewichtsmagnetisierung zu erhalten, wird vor jedem 90° -Impuls die Wartezeit τ eingeführt. Nach einem Durchgang muss die longitudinale Relaxation mit der Zeitkonstante T_1 erfolgt sein, weshalb zumeist $\tau \approx 5T_1$ gewählt wird, um dies zu gewährleisten. Diese NMR-Spektren sind zur quantitativen Bestimmung der detektierten Spezies geeignet.

2.1.3.3 Dipolare Entkopplung

Neben der homonuklearen ^1H - ^1H dipolaren Kopplung ist auch oftmals die heteronukleare X- ^1H Kopplung (X ist i. Allg. ein NMR-aktiver Kern außer dem ^1H -Isotop) so stark, dass sie durch Anwendung der MAS-NMR-Technik nicht vollständig herausgemittelt werden kann. Dies führt vor allem in NMR-Spektren von Isotopen mit geringer natürlicher Häufigkeit wie ^{13}C und ^{29}Si zu breiten Signalen, die kaum vom Untergrund, dem technisch bedingten Rauschen, zu unterscheiden sind.

Zur Unterdrückung der heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird deshalb in Festkörpern die dipolare Entkopplung verwendet.

Zur ^1H -Entkopplung wird während der gesamten Datenaufnahme auf dem X-Kern-Kanal auf dem ^1H -Kanal ein kontinuierliches Radiofrequenzband hoher Leistung (üblicherweise 100 - 1000 W) eingestrahlt. Das führt zur zeitlichen Ausmittlung der heteronuklearen X- ^1H Dipolwechselwirkung. Die kontinuierliche Einstrahlung hoher Leistungen (engl. **continuous wave**, CW) auf dem ^1H -Kanal hat allerdings zur Folge, dass Proben während der NMR-Messungen stark erhitzt werden, was zu Phasenübergängen in Festkörpern oder zur Denaturierung empfindlicher Proteine führen kann. Moderne Entkopplungssequenzen verwenden deshalb geringere Leistungen (etwa 50 W) und bieten dennoch dem CW-Verfahren vergleichbare Entkopplungsleistungen.

In der Festkörper-NMR-Spektroskopie wird oftmals die TPPM-Entkopplung⁴⁷ (engl. **two pulse phase modulation**, TPPM) verwendet. Diese Phasenmodulation mit zwei Impulsen (Abbildung 2-9), welche kontinuierlich Impulse mit nicht-orthogonaler Phasenlage verwendet, ist der CW-Methode überlegen für Probenrotationsfrequenzen von mehr als 6 kHz und führt zu Signalen mit geringerer Linienbreite und größerer Amplitude. Die Impulslänge τ_p und die Impulsphasen $-\frac{\varphi}{2}$ und $+\frac{\varphi}{2}$ sind abhängig von der verwendeten Probenrotationsfrequenz.

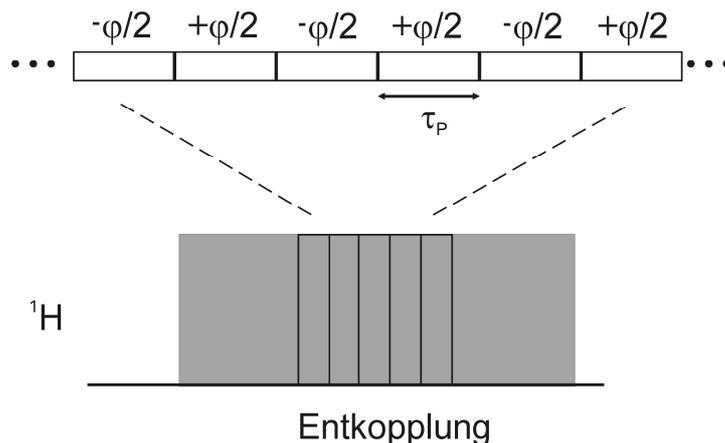


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der TPPM-Impulssequenz (Ausschnitt) auf dem ^1H -Kanal zur Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren unter ^1H -Entkopplung der X-Kerne.

2.1.3.4 *J*-Entkopplung in Flüssigkeiten

Zur einfacheren Interpretation von Flüssigkeits-NMR-Spektren wird oftmals die ^1H -Entkopplung genutzt, um die $X\text{-}^1\text{H}\text{-}J$ -Kopplungen im Spektrum zu unterdrücken und die isotropen chemischen Verschiebungswerte leichter zu erkennen.

Auch in der Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie ist das CW-Verfahren von Nachteil, da die hohe Leistung des verwendeten, kontinuierlichen rf-Feldes auf dem ^1H -Kanal zur Verdampfung des eingesetzten Lösemittels führen kann. Deshalb wird meistens die WALTZ-Sequenz⁴⁸ (engl. **w**ideband **a**lternating-phase **l**ow-power **t**echnique for **z**ero residual splitting) zur Entkopplung bei geringer Leistung verwendet. Diese Sequenz nutzt ebenfalls die kontinuierliche Einstrahlung von Impulsen mit alternierender Phasenlage, allerdings weisen die Impulse zusätzlich unterschiedliche Längen auf. Der Basiszyklus, welcher beliebig erweitert werden kann, besteht aus der Impulsfolge $90^\circ\text{-}180^\circ\text{-}270^\circ$.

Die Anwendung der ^1H -Entkopplung führt aber zu einer Intensitätsveränderung der einzelnen Signale. Diese Intensitätsveränderung wird durch den Kern-*Overhauser*-Effekt bewirkt (siehe Anhang Kapitel A-1). Dieser Effekt führt zu einer Signalverstärkung für Kernsorten mit positivem gyromagnetischen Verhältnis, sodass die Spektren nicht mehr quantitativ auswertbar sind. Für Kerne mit negativer gyromagnetischer Konstante (z.B. ^{15}N und ^{29}Si) ist dieser Effekt negativ, was zu einer vollständigen Signalauslöschung in den resultierenden Spektren führen kann.

Um Flüssigkeits-NMR-Spektren solcher Kerne zu erhalten, wird deshalb die in Abbildung 2-10 gezeigte Impulssequenz⁴⁹ verwendet (engl. **i**nverse **g**ated experiment, ig-Experiment).

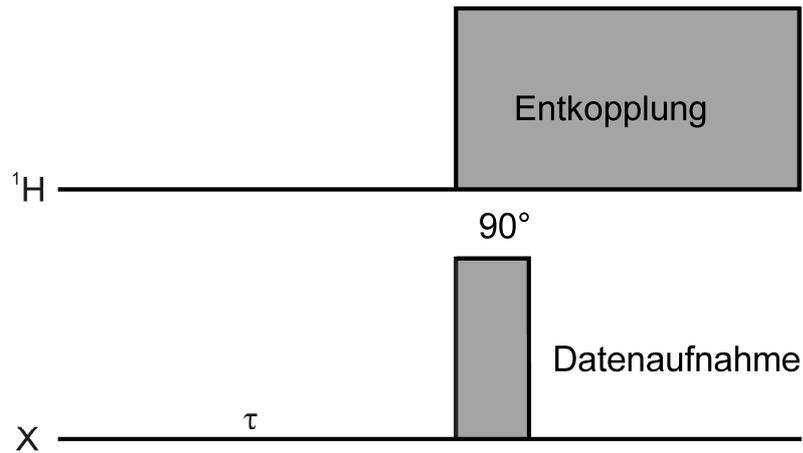


Abbildung 2-10: Impulsschema des ig-NMR-Experiments zur Aufnahme J -entkoppelter NMR-Spektren an Flüssigkeiten.

Während der Wartezeit τ findet keine ^1H -Entkopplung statt. Erst zu Beginn des 90° -Impulses auf dem X-Kern Kanal wird die ^1H -Entkopplung eingeschaltet. Die Datenaufnahme erfolgt ebenfalls unter ^1H -Entkopplung.

Durch diese Technik wird ausgenutzt, dass die benötigte Zeit zum Aufbau des Kern-*Overhauser*-Effekts in der gleichen Größenordnung liegt wie die T_1 -Zeit der X-Kerne. Die Entkopplungszeit während der Datenaufnahme ist deshalb im Allgemeinen zu kurz, sodass der Kern-*Overhauser*-Effekt in diesem Fall nicht wirkt. Die Entkopplungszeit ist aber lang genug, um J -entkoppelte NMR-Spektren zu erhalten.

2.2 Techniken der NMR-Spektroskopie

2.2.1 Das Kreuzpolarisationsexperiment

Kernsorten mit geringer Empfindlichkeit und natürlicher Häufigkeit wie z.B. ^{13}C zeigen oftmals nur Spektren mit Signalen geringer Intensität. Um eine Signalverstärkung zu erzielen, wird für Festkörper oftmals das Kreuzpolarisations-Verfahren^{36,50} (engl. **cross polarization**, CP) eingesetzt. Mit diesem Verfahren wird Polarisierung von einem häufigen, empfindlichen Kern (üblicherweise ^1H) auf einen beliebigen anderen Kern X übertragen, sodass es zur Signalverstärkung kommt. Hierbei wird die große dipolare Kopplung zwischen ^1H - und X-Kernen ausgenutzt. Da diese Kopplung von der Anzahl der benachbarten Protonen, aber auch deren Mobilität abhängig ist, lassen die CP-Experimente Aussagen zu der Art der Protonenumgebung einzelner X-Kern-Spezies zu. Abbildung 2-11 zeigt das Impulsschema eines solchen Experiments.

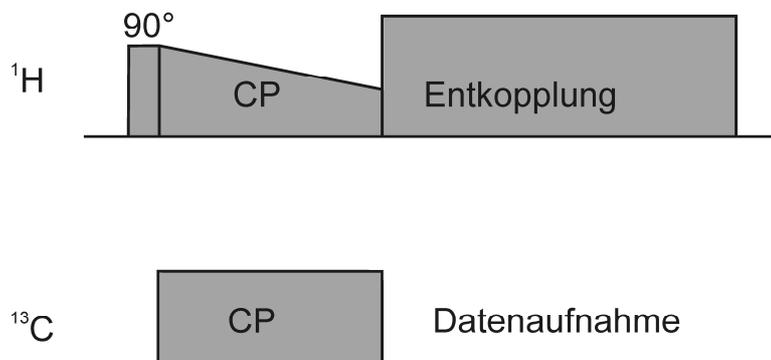


Abbildung 2-11: ^1H - ^{13}C -CP-Impulsschema mit ^1H -Entkopplung während der Datenaufnahme.

Zunächst wird die Magnetisierung der Protonen durch einen 90° -Impuls in die x-y-Ebene gebracht. Anschließend wird auf beiden Kanälen, also ^1H und X, zeitgleich jeweils ein Radiofrequenz-Feld eingestrahlt. Im Anschluss daran erfolgt die Signaldetektion, wahlweise unter Verwendung eines ^1H -Entkopplungsverfahrens.

Die Stärken der zeitgleich eingestrahlten Radiofrequenz-Felder müssen den *Hartmann-Hahn*-Bedingungen gehorchen, damit ein Polarisationstransfer stattfindet. Die

Hartmann-Hahn-Bedingungen für den statischen Fall und für Probenrotationsfrequenzen kleiner als 5 kHz lauten

$$\gamma_H B_{1(H)} = \gamma_X B_{1(X)}. \quad \text{Gleichung 2-29}$$

Dieser Polarisationstransfer führt dazu, dass die oftmals lange T_1 -Zeit der X-Kerne durch die kürzere T_1 -Zeit der ^1H -Kerne ersetzt werden kann. Es können also mehr Akkumulationen in gleicher Zeit durchgeführt werden. Außerdem findet eine Signalverstärkung statt, wenn das gyromagnetische Verhältnis der ^1H -Kerne größer als das der X-Kerne ist. Für ein ^1H - ^{13}C -CPMAS-NMR-Experiment würde dies zu einem Verstärkungsfaktor von etwa vier führen.

$$\frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(^{13}\text{C})} \approx 4 \quad \text{Gleichung 2-30}$$

Die Dauer der zeitgleichen Einstrahlung beider Radiofrequenz-Felder wird als Kontaktzeit τ_{CP} bezeichnet. Der Magnetisierungsverlauf mit steigender Kontaktzeit wird durch die Zeitkonstanten $T_{\text{XH}}(\text{X})$ und $T_{1\rho}(^1\text{H})$ bestimmt und verläuft durch ein Maximum (Abbildung 2-12).

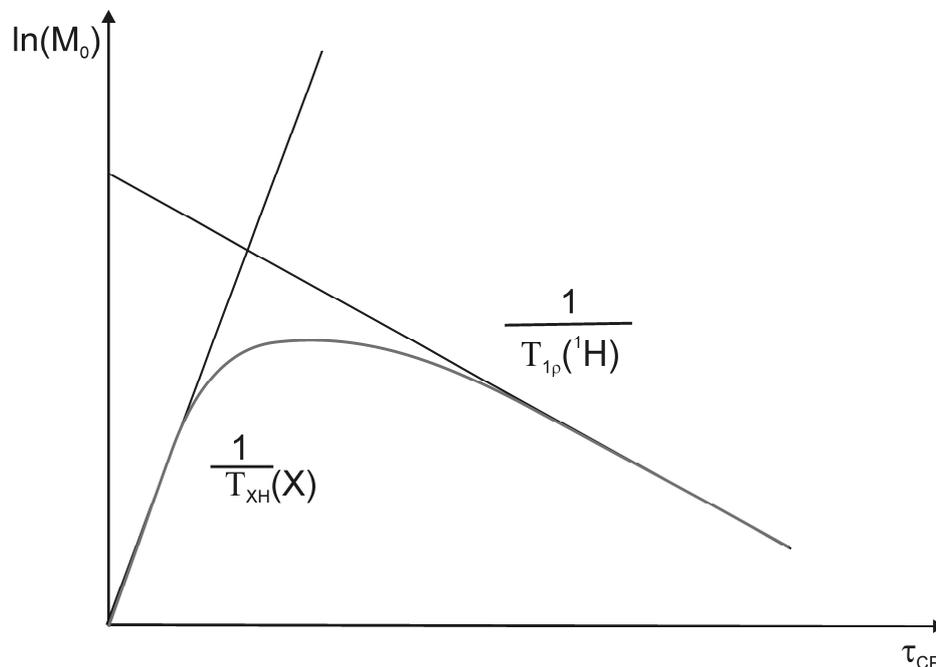


Abbildung 2-12: Magnetisierungsverlauf in CP-NMR-Experimenten in Abhängigkeit der Kontaktzeit τ_{CP} .

Zunächst steigt der Magnetisierungsübertrag mit größerer Kontaktzeit, aber nach dem Erreichen des Signalmaximums führt die Relaxation der ^1H -Kerne zu einer Verminderung der Effektivität der Kreuzpolarisation, sodass die Signalintensität abnimmt.

In einer realen Probe weisen die unterschiedlichen ^1H -Spezies verschiedene Resonanzfrequenzen auf. Um dennoch eine gleichmäßige Anregung und somit einen Polarisationstransfer von allen Protonenspezies zu erzielen, wird die Radiofrequenz-Feldstärke auf dem ^1H -Kanal nicht konstant gehalten. Während der Kontaktzeit wird die Feldstärke kontinuierlich von 100% auf 50% der Feldstärke reduziert; eine Rampe wird erzeugt. Dieses ramped-CP⁵¹ Verfahren wurde für alle durchgeführten Kreuzpolarisationsexperimente verwendet.

2.2.2 Das probenrotationssynchrone Echo-Verfahren

In Festkörper-NMR-Spektren treten aufgrund der Anisotropien der zuvor beschriebenen Wechselwirkungen oftmals Signale mit sehr großen Linienbreiten auf. Da die Linienbreite der Signale eng mit der T_2 -Konstante verknüpft ist (Gleichung 2-8), bedeutet dies: je breiter das Signal, desto schneller fällt der FID ab. Da die Spule zum Aufbau des eingestrahlten Radiofrequenz-Impulses ebenfalls zur Signaldetektion dient, muss aus messtechnischen Gründen zwischen Impulsende und Beginn der Detektion eine zeitliche Verzögerung eintreten, die Totzeit. Werden sehr schnell abfallende FIDs detektiert, ist während dieser Totzeit bereits ein erheblicher Anteil des Signals abgeklungen und nicht mehr detektierbar. Neben der somit stark reduzierten Signalintensität kann das auch zu einer verzerrten Linienform führen. Um breite Signale mit unverzerrter Linienform zu detektieren, wird unter MAS-Bedingungen die probenrotationssynchrone Spin-Echo-Impulssequenz³⁶ (engl. rotational synchronized, rs-Echo) genutzt.

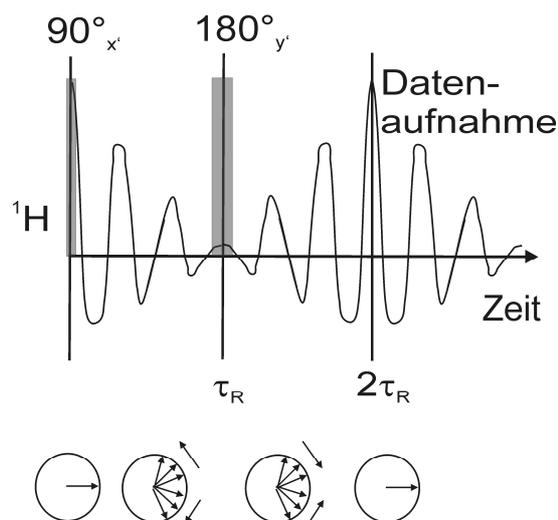


Abbildung 2-13: Die Spin-Echo-Impulssequenz (oben) und ihre Auswirkung auf den transversalen Magnetisierungsvektor (unten).

Unter MAS-Bedingungen entstehen im FID Intensitätsmaxima (Echomaxima) an den ganzzahligen Vielfachen der Probenrotationsperiode τ_R (Zeit einer Umdrehung). Wird die Signaldetektion genau an einem Echomaximum des FID gestartet, wird die reine Signallinienform detektiert und die Totzeit kann umgangen werden. Abbildung 2-13 zeigt das Impulsschema dieses Experiments und die Auswirkungen der Impulse auf die transversale Magnetisierung. Zunächst wird die makroskopische Magnetisierung des untersuchten Kerns durch einen 90° -Impuls in die x-y-Ebene ausgelenkt. Sofort nach diesem Impuls beginnen die Komponenten des makroskopischen Magnetisierungsvektors zu dephasieren (bewirkt durch transversale Relaxation und B_0 -Feld-Inhomogenität). Nach einer bestimmten Zeit, für den rotationssynchronen Fall also der Dauer einer Probenrotationsperiode τ_R , wird ein 180° -Impuls eingestrahlt, der zu einer Umkehr der Magnetisierungsvektoren der einzelnen Komponenten und somit zu einer Refokussierung nach einer weiteren Rotorperiode führt. Genau zu diesem Zeitpunkt entsteht nun das Echomaximum und die Datenaufnahme kann beginnen.

2.2.3 NMR-Experiment mit unterbrochener Entkopplung

Dieses Experiment dient dazu, X-Kern Spezies vergleichbarer ^1H -X dipolarer Kopplung in einem Spektrum zu selektieren, während Signale aller anderen X-Kern

Spezies unterdrückt werden^{52,53}. Dieses wird am Beispiel der ^1H - ^{13}C -Dipolkopplung erläutert.

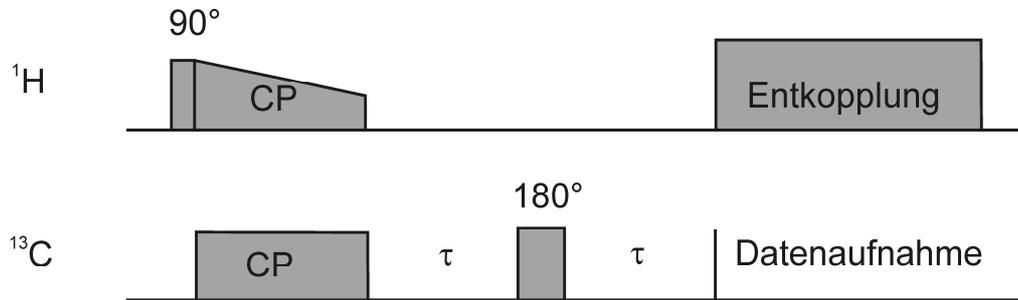


Abbildung 2-14: Impulsschema eines ^1H - ^{13}C -CPMAS-NMR-Experiments mit unterbrochener ^1H -Entkopplung. Die Zeit, in der die ^1H -Entkopplung abgeschaltet ist, beträgt 2τ . Das Referenzexperiment wird mit durchgehender ^1H -Entkopplung ausgeführt.

Abbildung 2-14 zeigt das Impulsschema des für diese Arbeit verwendeten NMR-Experiments. Zur Verkürzung der benötigten Messzeit und zur Erhöhung der Signalintensität erfolgt zu Beginn ein Polarisationstransfer von ^1H auf ^{13}C mit der zuvor beschriebenen CP-Technik. Im Anschluss daran erfolgt auf dem ^{13}C -Kanal ein Echoexperiment mit anschließender Datenaufnahme. Erfolgt während der Echo-Sequenz eine durchgehende ^1H -Entkopplung, erhält man ein Echo-basiertes ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum, das Referenzspektrum. Schaltet man während der Echo-Sequenz für eine gewisse Zeit τ die ^1H -Entkopplung ab, kann in dieser Zeit die heteronukleare ^1H - ^{13}C -Dipolkopplung wirken und führt zu einer Verminderung der Signalintensität. Dabei nimmt die Intensität der Signale mit steigendem τ umso stärker ab, je mehr Protonen sich in direkter Nachbarschaft zu der betrachteten ^{13}C -Spezies befinden. Für eine Zeit von $\tau = 40\mu\text{s}$ ist die Signalintensität von Methylen- (CH_2 -) und Methin-Spezies (CH -) gleich null, während die Signalintensitäten quarternärer Kohlenstoffspezies (C_{quart}) und Methylgruppen (CH_3) kaum vermindert werden. Methylgruppen weisen zwar drei Protonen am Kohlenstoffatom auf, aber aufgrund der schnellen Rotation der Methylgruppe ist die ^1H - ^{13}C -Dipolkopplung jedoch so stark vermindert, dass kein Signalverlust auftritt (Selbstentkopplung).

Das nach der mit der Zeit $\tau = 40\mu\text{s}$ ohne Entkopplung aufgenommene Experiment liefert also ein C_{quart} - und CH_3 -selektierendes ^{13}C -NMR-Spektrum. Differenzbildung mit dem Referenzspektrum liefert das CH_2 - und CH -selektierte ^{13}C -NMR-Spektrum.

2.2.4 Das Heteronukleare Korrelationsexperiment

Die zweidimensionale (2D) NMR-Spektroskopie basiert auf einer Idee von J. Jeener, wurde aber von R.R. Ernst^{54,55} im Jahre 1976 verwirklicht.

Das einfachste 2D-NMR Experiment an Festkörpern ist das CP-basierte heteronukleare Korrelationsexperiment⁵⁶ (engl. **heteronuclear correlation**, HETCOR). Mit diesem Experiment ist es möglich, die chemische Umgebung von X-Kernen genauer zu charakterisieren. So dient z.B. ein ^1H - ^{31}P -CP-HETCOR-NMR-Experiment zur Charakterisierung der Protonenumgebung der einzelnen Phosphor-Spezies.

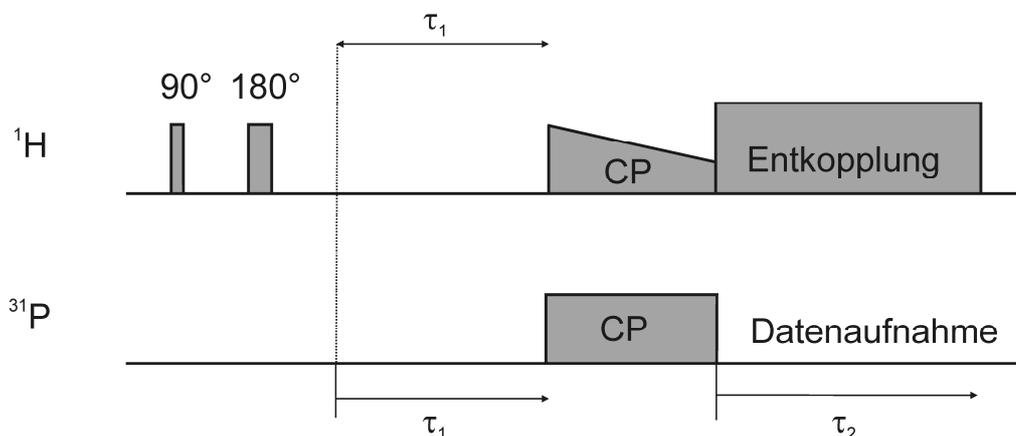


Abbildung 2-15 Impulsschema eines ^1H - ^{31}P -CPMAS-HETCOR-NMR-Experiments mit vorheriger Echo-Selektion auf dem ^1H -Kanal. Die Evolutionszeit τ_1 ist inkrementell.

Das Impulsschema des HETCOR-NMR-Experiments unter Verwendung einer ^1H -Echo Selektion vor dem Kreuzpolarisationsschritt ist am Beispiel von ^1H und ^{31}P in Abbildung 2-15 gezeigt. Wie bei einem eindimensionalen (1D) CP-NMR-Experiment dargestellt, wird die Protonenmagnetisierung zunächst durch einen 90° -Impuls in die x-y-Ebene gebracht. Nach einer Probenrotationsperiode erfolgt der 180° -Impuls zur Refokussierung der transversalen Magnetisierung (siehe Kapitel 2.2.2), die Magnetisierung mobiler Spezies wie Wasser wird dabei nicht refokussiert. Nach einer weiteren Probenrotationsperiode beginnt die Evolutionsphase τ_1 , in der die longitudinale Relaxation der Protonen erfolgt. Im Anschluss daran wird die Restmagnetisierung mittels CP-Schritt auf die ^{31}P -Kerne übertragen. Die anschließende Datenaufnahme auf dem ^{31}P -Kanal erfolgt unter ^1H -Entkopplung. Die Kontaktzeit τ_{CP}

sollte dabei möglichst kurz gewählt werden, um nur die Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den beobachteten Phosphor-Spezies zu erfassen. Eine zu lange τ_{CP} würde zu 1H -Spindiffusion und somit einer Verfälschung der 1H -Linienform führen.

Um aus diesem 1D-Experiment schließlich 2D-NMR-Spektren zu erhalten, wird die Evolutionsphase inkrementiert, d.h. es werden viele 1D-Experimente mit unterschiedlichem τ_1 durchgeführt. Durch die Inkrementierung wird die Evolution der Protonenmagnetisierung als Amplitudenmodulation des ^{31}P -NMR-Signals detektiert, d.h. für jedes τ_1 resultiert eine andere ^{31}P -Signalintensität. Nach der *Fourier*-transformation der einzelnen ^{31}P -NMR-Signale wird eine zweite *Fourier*transformation der Amplitudenmodulation durchgeführt, sodass ein 2D-NMR-Spektrum entsteht. Dabei gibt die indirekte Dimension (F1-Achse, y-Achse) die chemische Verschiebung der 1H -Kerne an, die direkte Dimension (F2-Achse, x-Achse) die chemische Verschiebung der ^{31}P -Kerne an. Die auftretenden Signale zeigen die Korrelationen zwischen den 1H - und ^{31}P -Spezies.

2.2.5 Die Doppelquanten-Impulsfolge

Die Doppelquanten-Impulsfolge⁵⁷ dient zur Untersuchung von Verknüpfungen homonuklearer Struktureinheiten. So kann unterschieden werden, ob in einer Probe z.B. isolierte Orthophosphat-Einheiten oder aber Diphosphate und Kettenphosphate vorliegen.

Weist ein homonukleares Spinpaar eine starke dipolare Kopplung auf, ist es möglich, neben den $\Delta m = \pm 1$ Übergängen auch effektiv Doppelquanten-Übergänge ($\Delta m = \pm 2$) anzuregen.

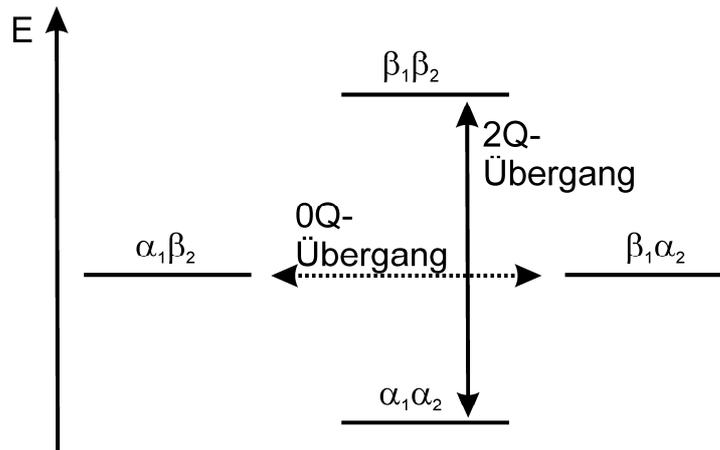


Abbildung 2-16: Energieniveauschema eines homonuklearen Spinpaars 1 und 2. Doppelquanten-Übergang (2Q-Übergang) und Nullquanten-Übergang (0Q-Übergang) sind mit Doppelpfeilen gekennzeichnet.

Abbildung 2-16 zeigt einen solchen Doppelquanten-Übergang anhand der Spinzustände zweier gekoppelter, homonuklearer Spins 1 und 2. Die resultierenden Doppelquanten-Kohärenzen^b sind nicht direkt beobachtbar, weshalb sie in Einzelquanten-Kohärenzen umgewandelt werden müssen. Dieser Vorgang wird auch als Verwendung eines Doppelquanten-Filters bezeichnet. Deshalb besteht ein Doppelquanten-NMR-Experiment immer aus drei Teilen.

Abbildung 2-17 oben zeigt das Impulsschema eines solchen 2D-NMR Experiments. Im ersten Teil (Anregung) wird die Doppelquanten-Kohärenz aufgebaut. Nach der inkrementellen Evolutionszeit τ_1 erfolgt die Konversion. In diesem Teil wird die Doppelquanten-Kohärenz in Nullquanten-Kohärenz, also in longitudinale Magnetisierung, umgewandelt. Nach der Konversion repräsentiert die longitudinale Magnetisierung ausschließlich die ursprüngliche Doppelquanten-Kohärenz. Die Impulsfolge der Konversion ist dieselbe wie während der Anregung, nur sind alle Impulse um 90° phasenverschoben. Im dritten Teil erfolgt nach der Wartezeit τ_z der 90° -Impuls zur Umwandlung in Einzelquanten-Kohärenz (transversale Magnetisierung). Dieser dritte Schritt wird als Nullquanten-Filterung⁵⁸ (engl. zero quantum filter, z-Filter) bezeichnet. Die Doppelquanten-Kohärenz wird nicht direkt in

^b Der Begriff Kohärenz stammt aus der Beschreibung eines Spinsystems mittels Dichteoperatoren. Die Nichtdiagonalelemente der resultierenden Dichtematrix geben die kohärente Superposition zweier Eigenzustände an. Diese Superposition wird in der NMR-Spektroskopie als Kohärenz bezeichnet.

Einzelquanten-Kohärenz umgewandelt und detektiert, um Linienformveränderungen auszuschließen.

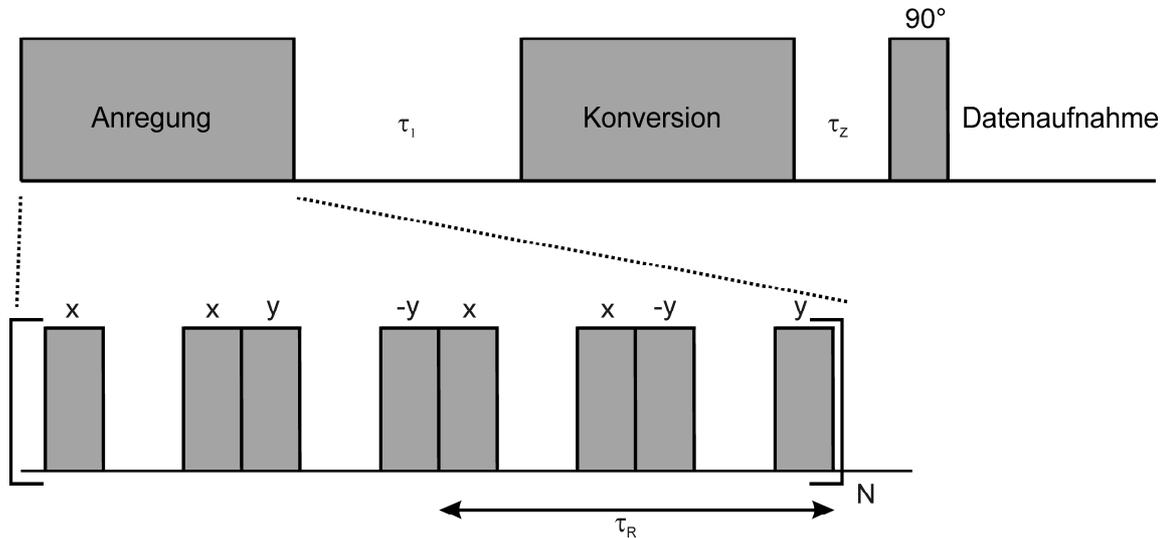


Abbildung 2-17: Impulsschema eines 2D-NMR-Experiments mit Doppelquantenfilter. Oben: prinzipieller Aufbau, unten: Ausschnitt der BABA-Impulssequenz zur Doppelquanten-Filterung, alle Impulse sind 90° -Impulse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Doppelquanten-Anregung und die Konversion die BABA-Sequenz⁵⁹ benutzt (Abbildung 2-17 unten). In dieser Sequenz sind jeweils zwei 90° -Impulse (90° phasenverschoben) direkt aufeinanderfolgend (engl. **back-to-back**, BABA).

2.2.6 Das REDOR-Experiment

Die dipolare Kopplungskonstante D ist gemäß Gleichung 2-16 abhängig vom Abstand der koppelnden Kerne. Wird die dipolare Kopplungskonstante experimentell bestimmt, können daraus also auch Abstände berechnet werden. Dieses Verfahren liefert Abstände mit einer geringeren Genauigkeit als Röntgenstrukturdaten, kann aber im Gegensatz zu letztgenannter Methode auch an röntgenamorphen Systemen durchgeführt werden. Wie in Kapitel 2.1.3.1 beschrieben, führt die MAS-Technik zur Unterdrückung der dipolaren Kopplung. Deshalb werden NMR-Techniken zur selektiven Wiedereinkopplung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung benötigt.

Zur Bestimmung von Abständen zwischen Heterokernen wird häufig das von T. Gullion entwickelte REDOR-NMR-Experiment^{60,61} eingesetzt (engl. **rotational echo double resonance**, REDOR).

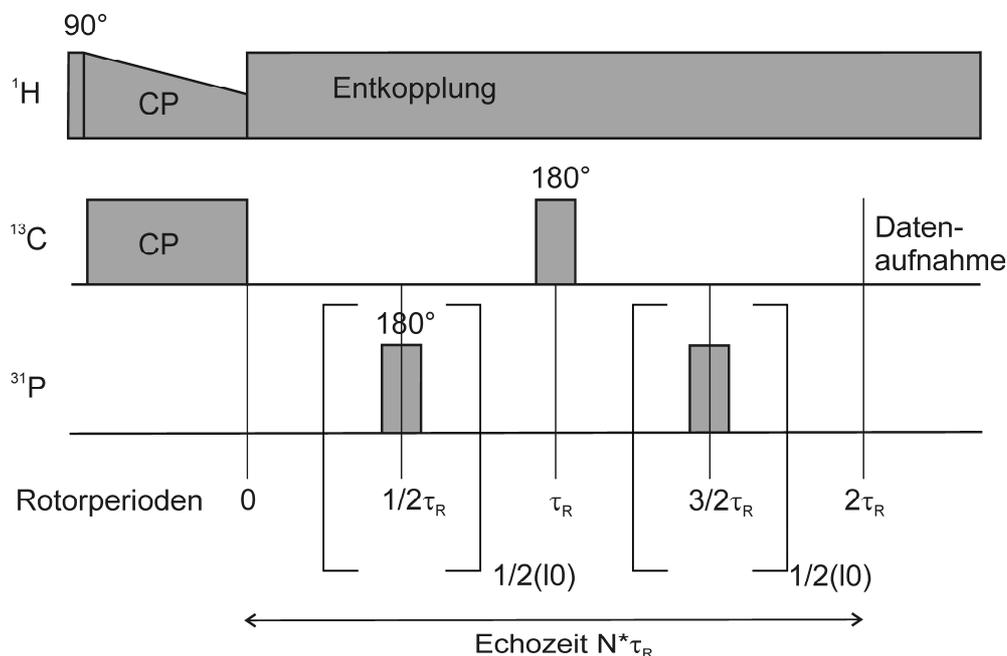


Abbildung 2-18: Impulsschema eines ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CPMAS-REDOR-NMR-Experiments. Die Echozeit $N^*\tau_R$ wird üblicherweise in Millisekunden angegeben und ergibt sich aus $N^*\tau_R = (10 + 1)\tau_R$.

Abbildung 2-18 zeigt das Impulsschema eines solchen REDOR-NMR-Experiments am Beispiel von benachbarten ^{13}C - und ^{31}P -Kernen. In diesem Beispiel wird zur ^{13}C -Signalverstärkung eine Anregung über einen Kreuzpolarisationsschritt von ^1H auf ^{13}C verwendet. Alle folgenden Schritte des Experiments finden unter permanenter ^1H -Entkopplung statt. Für den beobachteten Kern, hier ^{13}C , wird ein einfaches probenrotationssynchrones Echo-NMR-Experiment durchgeführt. Auf den ^{31}P -Kern werden während der Echozeit 180° -Impulse eingestrahlt, sodass ein Teil der ^{13}C -Magnetisierung nicht mehr refokussiert werden kann. Die heteronukleare ^{13}C - ^{31}P -Dipolkopplung wird nicht mehr ausgemittelt und in den resultierenden ^{13}C -NMR-Spektren tritt eine Intensitätsverminderung der Signale auf. Dieser Effekt akkumuliert sich, je mehr 180° -Impulse auf den ^{31}P -Kern eingestrahlt werden. Die Einstrahlung dieser Impulse erfolgt üblicherweise im Abstand $\tau = \tau_R/4$. Der Phasenwinkel $\Delta\varphi$ des refokussierten Anteils der ^{13}C -Magnetisierung nach N Rotorperioden lautet:

$$\Delta\varphi = \pm 4\sqrt{2}ND\tau_R \sin\beta \cos\beta \sin\alpha \quad \text{Gleichung 2-31}$$

Die Eulerwinkel α und β geben dabei die Lage des internuklearen Vektors, bezogen auf den Rotor als Bezugssystem, an.

Je mehr Impulse auf den ^{31}P -Kern wirken, desto länger wird die Echozeit während des Experiments. Das hat zur Folge, dass auch andere Effekte wie die transversale Relaxation zu einer Intensitätsverminderung der NMR-Signale beitragen. Um diese Effekte auszuschließen und nur die reine Intensitätsverminderung resultierend aus der ^{13}C - ^{31}P -Dipolkopplung zu erhalten, wird zu jeder verwendeten Echozeit ein Referenzexperiment ohne Einstrahlung von 180° -Impulsen auf den ^{31}P -Kern durchgeführt. Aus dem Spektrum des Referenzexperiments (S_0) und dem Spektrum mit wieder eingekoppelter Dipolkopplung (S) wird das normierte REDOR-Differenzsignal erzeugt.

$$\frac{(S_0 - S)}{S_0} = \frac{\Delta S}{S_0} \quad \text{Gleichung 2-32}$$

Das normierte REDOR-Differenzsignal wird mathematisch durch Mittelung von $\Delta\varphi$ erhalten:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = 1 - \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} D\alpha \int_0^\pi \sin\beta D\beta \cos(\Delta\varphi) \quad \text{Gleichung 2-33}$$

Analytische Lösungen für diese Gleichung sind nur für einfache Systeme möglich, in denen ^{13}C nur mit einem ^{31}P -Spin in Wechselwirkung tritt (Zweispinsystem).

Deshalb werden zur Bestimmung von D Näherungsverfahren unter Verwendung von REDOR-Kurven genutzt. Aus der Auftragung von $\Delta S/S_0$ gegen die Evolutionszeit erhält man eine für jedes Spinsystem charakteristische REDOR-Kurve.

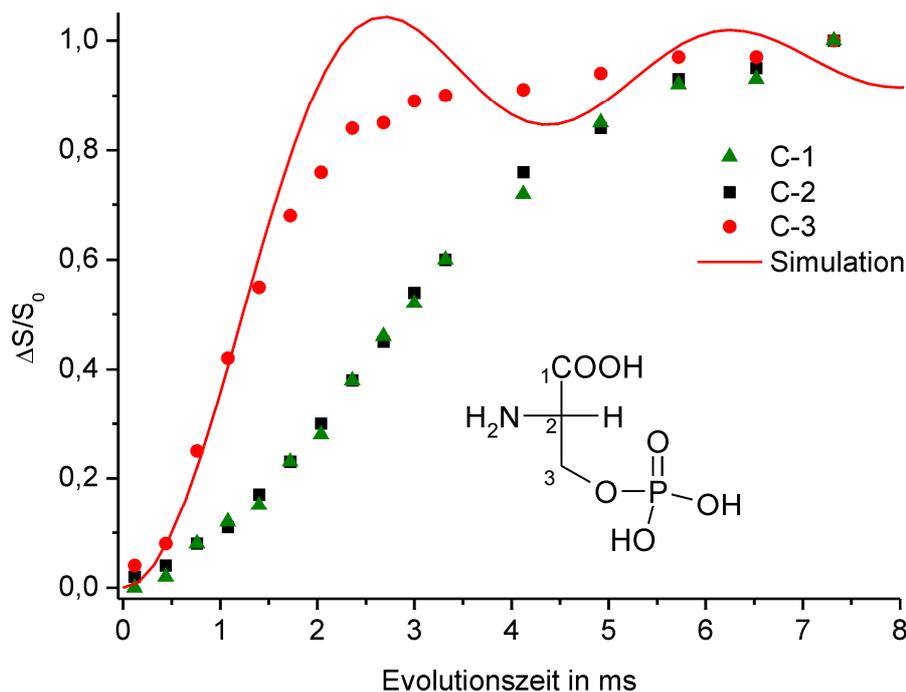


Abbildung 2-19: REDOR-Kurven aus $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-REDOR-MAS-NMR-Experimenten an *L*-Serin-*o*-phosphat (Lewisstruktur siehe Abbildung). Die SIMPSON-Simulation (rote Kurve, durchgezogene Linie) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Kurzzeitverlauf der REDOR-Kurve des C-3-Signals. Der berechnete C-3-P-Abstand von 0,27 nm stimmt gut mit dem aus Kristallstrukturdaten⁶² von 0,28 nm überein.

Abbildung 2-19 zeigt die REDOR-Kurven für die drei ^{13}C -NMR-Signale des *L*-Serin-*o*-Phosphats. Die REDOR-Kurve der Substitutionsstelle C-3 zeigt einen deutlich steileren Anstieg im Vergleich zu den REDOR-Kurven der C-1- und C-2-Position. Für ein Zweispinsystem lässt sich der anfängliche Kurvenverlauf mit einer parabelförmigen Näherung⁶³ beschreiben.

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{16}{15} (ND\tau_R)^2 \quad \text{Gleichung 2-34}$$

In einem Mehrspinsystem wird die REDOR-Kurve zusätzlich abhängig von den Winkeln der betrachteten Dipolen (ihren Tensoren) zueinander. Für den Bereich $0 \leq (\Delta S/S_0) \leq 0,2\dots 0,3$ ist die REDOR-Kurve näherungsweise winkelunabhängig⁶⁴, sodass auch hier eine parabelförmige Näherung (Näherung erster Ordnung) verwendet werden kann.

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{16}{15} (N\tau_R)^2 \sum_i D_i^2 \quad \text{Gleichung 2-35}$$

Besonders bei starken heteronuklearen Kopplungen oder nur geringen Probenrotationsfrequenzen ist die Anzahl der Datenpunkte in dem oben genannten Bereich für eine Berechnung von D nicht ausreichend. In diesen Fällen wird zusätzlich die Näherung zweiter Ordnung⁶⁴ zur Bestimmung von D genutzt.

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{16}{15}(N\tau_R)^2 \sum_i D_i^2 - \frac{128}{315}(N\tau_R)^4 \sum_i D_i^4 \quad \text{Gleichung 2-36}$$

Aus Gleichungen 2-35 und 2-36 folgt, dass mit diesem Näherungsverfahren nur die effektive Dipolkopplung $D_{eff} = \sqrt{\sum_i D_i^2}$ erhalten werden kann. Deshalb können diese Summen nur Aussagen über die Mindestabstände im betrachteten Multispinsystem machen.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von D ist die vollständige Simulation der REDOR-Kurven mit dem SIMPSON-Programmpaket⁶⁵. Stimmt die simulierte Kurve mit der experimentellen vollständig überein, weisen beide die gleiche Dipolkopplung auf (D wird in SIMPSON als Parameter verwendet). Für Mehrspinsysteme ist die Simulation von REDOR-Kurven aufgrund der Winkelabhängigkeit sehr zeitaufwändig. In unbekanntem Mehrspinsystemen ist es aufgrund der zahlreichen zusätzlichen Variablen auch mit Hilfe von SIMPSON-Simulationen nur möglich, Aussagen über die Mindestabstände zu treffen.

2.2.7 Die TRAPDOR-Sequenz

Das TRAPDOR-NMR-Experiment⁶⁶ (engl. **t**ransfer of **p**opulation in **d**ouble resonance, TRAPDOR) dient wie das REDOR-NMR-Experiment zur selektiven Wiedereinkopplung der heteronuklearen dipolaren Kopplung zweier Kerne. Ist der nicht-beobachtete Kern ein Quadrupolkern, wird oftmals das TRAPDOR-NMR-Experiment verwendet.

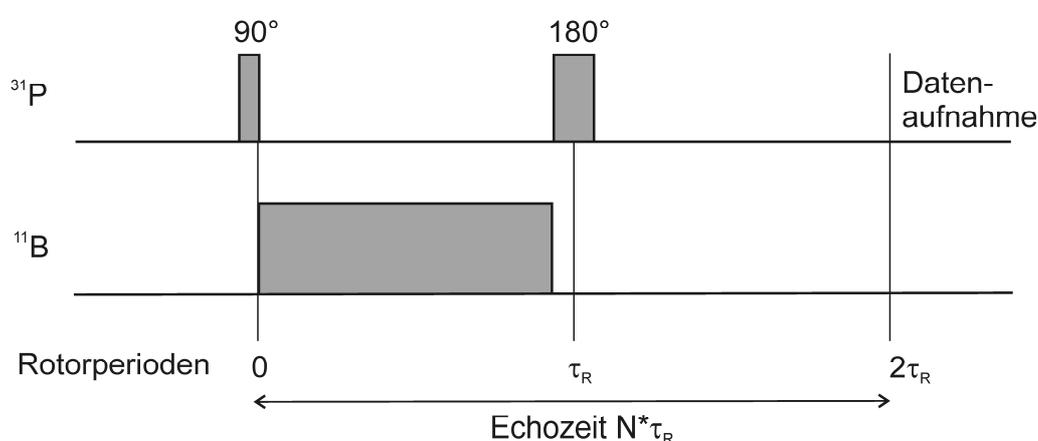


Abbildung 2-20: Impulsschema eines $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-NMR-Experiments. Die Echozeit wird analog zum REDOR-NMR-Experiment aus $N \cdot \tau_R = (10 + 1) \tau_R$ berechnet.

Abbildung 2-20 zeigt das in dieser Arbeit verwendete Impulsschemas eines $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-NMR-Experiments. Das Prinzip ist ähnlich dem des REDOR-NMR-Experiments; auch hier ist die Basis ein probenrotationssynchrones Echo-NMR-Experiment auf dem ^{31}P -Kanal. Auf den ^{11}B -Kanal (dem Quadrupolkern) werden allerdings keine einzelnen 180° -Impulse eingestrahlt. Die Wiedereinkopplung der heteronuklearen ^{31}P - ^{11}B -Dipolwechselwirkung wird in diesem Experiment durch die Einstrahlung eines kontinuierlichen RF-Impulses bewirkt, der während der Zeit bis zum 180° -Impuls auf dem ^{31}P -Kanal eingestrahlt wird. Dieser RF-Impuls bewirkt eine Veränderung der Besetzungszahlen der Spinzustände des Quadrupolkerns (Populationstransfer). Mit diesem Populationstransfer ist eine Änderung der dipolaren Kopplung verbunden. Diese Änderung der dipolaren Kopplung führt zu einer Intensitätsverminderung der Signale im resultierenden ^{31}P -NMR-Spektrum (S). In Analogie zum REDOR-Verfahren wird auch hier aus dem Spektrum S und dem

Spektrum des Referenzexperiments S_0 das normierte TRAPDOR-Differenzsignal erhalten.

Die Auftragung von $\Delta S/S_0$ (siehe Gleichung 2-32) gegen die Evolutionszeit führt zu ebenfalls charakteristischen TRAPDOR-Kurven. Die Extraktion der dipolaren Kopplungskonstanten und Bestimmung von Abständen mit Hilfe von analytischen Lösungen und Simulationen ist nur unter adiabatischen Bedingungen möglich⁶⁷. Da im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des TRAPDOR-NMR-Verfahrens nur qualitative Aussagen gemacht werden, sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur⁶⁸ und gängige Lehrbücher³⁶ verwiesen.

2.3 Weitere Methoden zur Strukturaufklärung an Festkörpern

2.3.1 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ist eine Methode zur Strukturaufklärung, welche die Anregung von Schwingungen in Molekülen mittels elektromagnetischer Strahlung im Infrarot-Bereich ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) ausnutzt⁶⁹. Ein Molekül aus N Atomen weist $3N$ Freiheitsgrade für Bewegungen auf. Davon entfallen für lineare Moleküle $3N-5$, für gewinkelte Moleküle $3N-6$ auf die Schwingungsfreiheitsgrade. Die Normalschwingungen eines Moleküls wie Valenzschwingungen oder Deformationsschwingungen sind symmetrische Schwingungen, in denen sich alle beteiligten Atome mit gleicher Phase und Frequenz bewegen. Nicht symmetrische Schwingungen wie Gitterschwingungen lassen sich als Überlagerung von Normalschwingungen beschreiben.

Die Anregung von Schwingungsübergängen mittels IR-Strahlung ist nur dann erlaubt, wenn mit dem Schwingungsübergang eine Änderung des Dipolmoments μ verbunden ist.

$$\frac{\partial\mu}{\partial r} \neq 0 \qquad \text{Gleichung 2-37}$$

Die IR-Spektroskopie ist eine Absorptionsmethode. Die Abnahme der Intensität eines Lichtstrahls beim Weg durch die Probe wird durch das *Lambert-Beersche* Gesetz beschrieben.

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\epsilon cl \qquad \text{Gleichung 2-38}$$

I_0 ist dabei die Ausgangsintensität der einfallenden Strahlung, I die Intensität der Strahlung nach der Weglänge l in der Probe, c die Konzentration des absorbierenden Teilchens und ϵ der molare Absorptionskoeffizient. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die IR-Spektren in Absorption A aufgenommen. Gleichung 2-39 gibt den Zusammenhang zwischen Absorption und Transmission T ($T = I/I_0$) wieder:

$$A = \lg \frac{1}{T}. \quad \text{Gleichung 2-39}$$

Die Frequenz der Schwingungen wird üblicherweise in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (Einheit cm^{-1}) angegeben.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Gleichung 2-40}$$

Moderne IR-Spektrometer verwenden das *Fourier*-Transformations-Verfahren. Hierbei wird die gesamte spektrale Information in Form eines Interferogramms aufgenommen. Das Interferogramm wird durch ein *Michelson*-Interferometer erzeugt.

Im Interferometer wird der auftreffende Strahl in zwei Teilstrahlen gespalten, wobei ein Teilstrahl auf einen festen und der andere auf einen beweglichen Spiegel geleitet wird. Verändert man die optische Weglänge über den beweglichen Spiegel, tritt eine Phasenverschiebung zwischen den Wellen auf und bei deren Überlagerung entsteht dadurch ein Messsignal mit oszillierender Intensität (Interferogramm). Die anschließende *Fourier*-Transformation (siehe Kapitel 2.1.3.2) erzeugt nach der Datenaufnahme das frequenzabhängige IR-Spektrum.

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Proben sind stark absorbierend, weshalb die Technik der Abgeschwächten Totalreflexion⁷⁰ (engl. *attenuated total reflectance*, ATR) verwendet wurde. Hierbei wird IR-Strahlung auf ein Prisma, welches im direkten Kontakt mit der zu untersuchenden Probe ist, eingestrahlt. Ist der Einstrahlwinkel etwas größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion, tritt die Strahlung aus dem Prisma nicht wieder aus, sondern wird reflektiert. Während dieser Reflexion innerhalb des Prismas tritt eine elektromagnetische Welle etwa um $5\mu\text{m}$ aus dem Prisma heraus in die angrenzende Probe. Aus der Intensität des reflektierten Lichtes können Rückschlüsse über das absorbierende Medium erhalten werden.

2.3.2 Massenspektrometrie

In der Massenspektrometrie⁷⁰ (MS) wird die zu untersuchende Probe in die Gasphase überführt. Die gasförmigen Moleküle (und deren Fragmente) werden ionisiert und mit einem elektrischen Feld beschleunigt. Die beschleunigten Ionen können anhand ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung getrennt detektiert werden. Im Spektrum wird die

Intensität in Abhängigkeit des Masse-Ladungs-Verhältnisses (m/z) aufgetragen. Die Intensität eines Massesignals ist dabei ein Maß für die Häufigkeit des entsprechenden Ions. Die Massenspektrometrie dient zur Strukturaufklärung in der organischen Chemie und zur Bestimmung der Molmasse von Verbindungen. Sie kann ebenfalls zur quantitativen Analyse und zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses eingesetzt werden.

Ein Massenspektrometer besteht im Prinzip aus den Komponenten Einlasssystem, Ionenquelle, Analysatorsystem und Detektor. Zur Analyse von Polymeren, d. h. Verbindungen mit Molmassen im Bereich von mehreren hundert Kilo-Dalton (kDa) werden sanftere Ionisierungstechniken benötigt. Die matrix-unterstützte Laserdesorptions/Ionisations Flugzeit-Massenspektrometrie^{71,72} (engl. **Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – Time-Of-Flight Mass Spectrometry**, MALDI-TOF-MS) ist eine solche Methode. Um die Fragmentierung der Polymerketten bei deren Desorption mit einem Laserstrahl zu vermeiden, wird die zu analysierende Substanz in 10-10000facher Verdünnung mit einer bei der Wellenlänge des Laserlichtes absorbierenden Matrix gemischt. Die Makromoleküle werden ionisiert und bilden, abhängig von Struktur und/oder Dotierung Addukte mit H^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , oder Li^+ . In Flugzeit-Massenspektrometern wird die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Ionen von ihrer Masse ausgenutzt. Am Ende der Beschleunigungsstrecke weisen alle Ionen die gleiche kinetische Energie auf. In der anschließenden feldfreien Driftstrecke stellen sich unterschiedliche Flugzeiten ein, welche sich proportional zur Quadratwurzel der Masse verhalten, sodass schwere Ionen den Detektor später erreichen als leichte Ionen. Man erhält absolute Werte von Molmassen und Molmassenverteilungen. Dadurch können die Wiederholeinheit und die Struktur der Endgruppen identifiziert werden.

Die MALDI-Ionisationsmethode liefert nur für Polymere zuverlässige Aussagen, die eine möglichst geringe Polydispersität aufweisen. Weiterhin wird mit steigender Molmasse die Bildung isolierter ionisierter Moleküle schwieriger. Polymerproben mit einer breiten Molmassenverteilung und Polymergemische werden deshalb mittels Größenausschlusschromatographie⁶⁹ (engl. **size exclusion chromatography**, SEC) oder Adsorptionschromatographie (engl. **liquid adsorption chromatography**, LAC) fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen werden anschließend mittels MALDI-TOF-MS untersucht.

3 Materialien und Präparation der Rückstände

3.1 Brandverhalten von Polymeren

Ein Brand kann nur dann entstehen und andauern, wenn die drei Voraussetzungen brennbares Material, Sauerstoff und Energie vorhanden sind. Der Verlauf eines Brandes lässt sich makroskopisch in vier Phasen einteilen⁷³ (Abbildung 3-1).

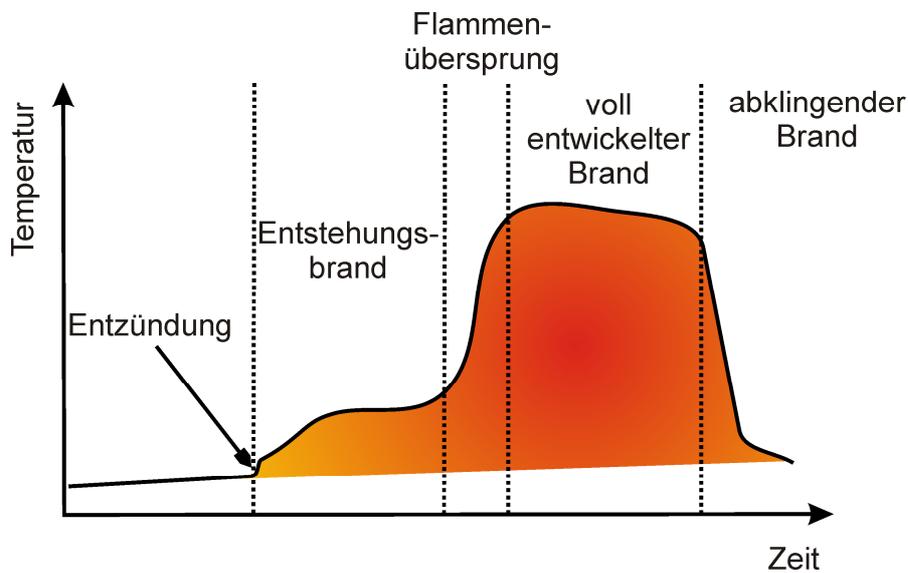
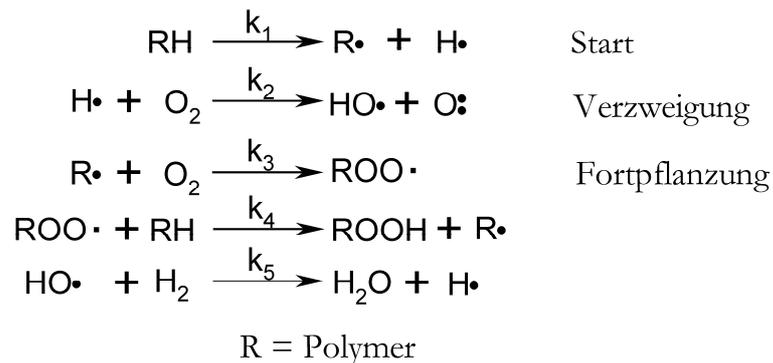


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Brandverlaufs mit den vier Phasen eines Brandes.

Zu Beginn wird brennbares Material mittels einer Zündquelle zur Entzündung gebracht, sodass ein Brand entsteht. Während des Brandes entwickelt das brennende Material Wärme, sodass weiteres Material aufgeheizt wird und ebenfalls brennt. Die Wärmeabgabe und die Temperatur nehmen während des Entstehungsbrandes zu und beschleunigen das Brandverhalten, sodass es zu einer Flammenausbreitung kommt. Schließlich steigen Wärmestrahlung und Temperatur so stark an, dass alles vorhandene, brennbare Material in der Umgebung abgebaut wird und ein zündfähiges Gasgemisch entsteht. In dieser zweiten Phase des Brandes führt die Entzündung des Gasgemisches zu einer extrem hohen Brandausdehnungsgeschwindigkeit und einer starken Temperaturerhöhung. Dieser Flammenübersprung (Flashover) führt zum voll entwickelten Brand, in dessen Verlauf alles brennbare Material in dem Brand involviert

ist. Erst wenn kein brennbares Material oder kein Sauerstoff mehr zur Verfügung steht, klingt der Brand ab.

Während eines Polymerbrandes wird das Polymermaterial in der Pyrolysezone thermisch abgebaut. Die freiwerdenden, brennbaren Gase reagieren mit dem Sauerstoff der Luft und erzeugen die Flamme. In der Flamme spielen vor allem die folgenden radikalischen Reaktionen eine wichtige Rolle⁷⁴:



Die durch diese Reaktionen freigesetzte Wärme wird teilweise wieder dem Polymer zugeführt, sodass die Pyrolyse und somit der Polymerbrand aufrecht erhalten wird. Werden die Pyrolysegase vollständig oxidiert, führt das zur ausschließlichen Bildung von CO₂ und Wasser. Die Oxidation ist jedoch meistens unvollständig, sodass es zur Rauchentwicklung und Bildung toxischer Gase wie CO kommt. Zur Rauchentwicklung tragen vor allem freigesetzte Aromaten bei.

Pyrolyseprodukte, die bei der erreichten Verbrennungstemperatur nicht in die Gasphase übergehen, bilden neben dem unverbrauchtem Polymer und der Pyrolysezone den festen Brandrückstand. Die festen Pyrolyseprodukte bestehen zumeist aus polyaromatischem, graphitartigem Material, dem sogenannten Char. Zudem können auch anorganische Substanzen in der festen Phase des Brandrückstandes gebildet werden, wenn im Polymersystem entsprechende Ausgangsmaterialien (z.B. Glasfasern, Talk, Böhmit) als Flammschutzmittel oder Füllmaterial verwendet wurden.

3.2 Polycarbonat

Bisphenol-A-basiertes Polycarbonat (Strukturformel in Abbildung 3-2) ist aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften einer der bedeutsamsten technischen Kunststoffe. Seine Transparenz, Witterungsbeständigkeit und hohe thermische Stabilität ermöglichen vielfältige Anwendungen als Gehäuse von elektrischen Geräten, Abdeckplatten, Rohren, aber auch als Verpackungsmaterial und als Flaschen¹⁶. Die hohe thermische Stabilität macht PC zu einem vielversprechenden Ausgangsmaterial für flammgeschützte Polymersysteme. Zur Entwicklung von maßgeschneiderten flammgeschützten Polymersystemen mit PC als Bestandteil wurden zahlreiche Untersuchungen zum Abbaumechanismus von PC durchgeführt. Dabei scheinen zahlreiche Reaktionen miteinander zu konkurrieren⁷⁵. Welche dieser Reaktionen dominiert, ist stark von den gewählten Abbaubedingungen abhängig.

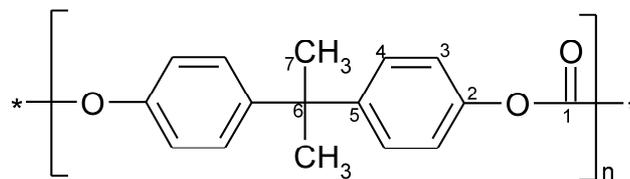


Abbildung 3-2: Lewisstruktur von Polycarbonat

Während des thermischen Abbaus von PC unter Stickstoffgas-Atmosphäre konkurrieren die Spaltung der Isopropyliden-Brücken und die Hydrolyse der Carbonatbrücken miteinander⁷⁶. Die Hydrolyse der Carbonatgruppe führt schließlich zur Bildung von Phenol, Bisphenol-A und ihren Derivaten sowie CO₂, welche in der Gasphase detektiert wurden. Eine homolytische Spaltung der Isopropylidengruppe des PC unter Bildung von Methylradikalen führt zur Bildung von Methan. Durch Kombination des entstanden tertiären Radikals mit Phenolradikalen können Kettenverzweigungen entstehen. Des Weiteren werden auch Umlagerungsreaktionen der Carbonatbrücken postuliert, welche die Bildung von Ethern und xanthonartigen Strukturen erklären sollen⁷⁷. Kettenverzweigungsreaktionen und Umlagerung der Carboxylgruppen gelten als wichtige Voraussetzungen für die Charbildung. Die festen

Rückstände von PC nach thermischer Belastung zeigen sehr komplexe IR-Spektren mit Banden, die aus Kombinationen einzelner Schwingungsmoden resultieren⁷⁸. In diesen IR-Spektren konnten weder Etherbrücken im Char noch freie Carbonsäuren als direkte Umlagerungsprodukte des PC nachgewiesen werden⁷⁸.

Der Hauptbestandteil des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymersystems ist PC. Gerade aber die Verfolgung der strukturellen Veränderungen der Nebenbestandteile wie dem Flammschutzmittel BDP und der zweiten Polymerkomponente SiR innerhalb eines hoch komplexen, von PC dominierten IR-Spektrums gestaltet sich deshalb mittels IR-Spektroskopie problematisch.

3.3 Siliconacrylat-Kautschuk – Polydimethylsiloxan in flammgeschützten Polymeren

Polydimethylsiloxan (PDMS) ist das technisch bedeutsamste Produkt in der Silicon-Industrie. Silicon-basierte Produkte werden in vielfältigster Weise eingesetzt, so zum Beispiel als Baumaterialien, in der Elektronik als Kabelisolation aber auch in Textilien und in Kosmetika⁷⁹.

Die strukturellen Eigenschaften von PDMS (Strukturformel in Abbildung 3-3) wie die Stärke der Si-O-Bindung sowie die Flexibilität der $-\text{[Si-O]}_x-$ Kettensegmente haben einen großen Einfluss auf die hohe Stabilität des PDMS während einer thermischen Belastung. Zudem werden während des thermischen Abbaus von reinem PDMS keine toxischen Gase gebildet. Gerade diese Eigenschaften machen PDMS zu einem vielversprechenden Ausgangsmaterial in flammgeschützten Polymeren.

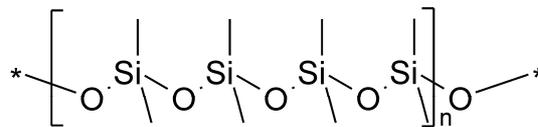


Abbildung 3-3: Lewisstruktur von Polydimethylsiloxan

Die Depolymerisation von Polysiloxanen verläuft unter thermischen Bedingungen, d.h. unter Ausschluss von Sauerstoff, über drei miteinander konkurrierende Mechanismen: dem Reissverschluss-Mechanismus, einer statistischen Spaltungsreaktion und einer katalytisch induzierten Depolymerisation. Welcher der drei Mechanismen dominierend ist, hängt von der Art und der Konzentration der Endgruppen und von der Anwesenheit katalytisch wirksamer Verunreinigungen in der Probe ab.

Die Depolymerisation von Polysiloxanen mit Hydroxyl-Endgruppen verläuft in erster Linie über den Reissverschluss-Mechanismus⁸⁰. Liegen inerte Endgruppen wie Methylgruppen oder Trimethylsilylgruppen vor, dominiert die statistische Spaltungsreaktion⁸¹. Beide Mechanismen führen zur Bildung von cyclischen Trimeren und Tetrameren, welche in die Gasphase übergehen. In der festen Phase liegen verkürzte Polysiloxan-Einheiten vor.

Die Bildung von cyclischen Oligomeren deutet darauf, dass während der Reaktion die Si-O-Bindung (108 kcal/mol) und nicht die schwächere Si-C-Bindung (78 kcal/mol) gebrochen wird.⁸⁰ Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Depolymerisation wird deshalb ein viergliedriger Übergangszustand unter Beteiligung der unbesetzten d-Orbitale von Silicium postuliert (Abbildung 3-4).⁸² Ein solcher Übergangszustand würde eine Aktivierungsenergie von etwa 40 kcal/mol benötigen, was gut mit der aus Thermogravimetrie-Messungen experimentell bestimmten Aktivierungsenergie des thermischen Abbaus von PDMS⁸³ (43 kcal/mol) übereinstimmt.

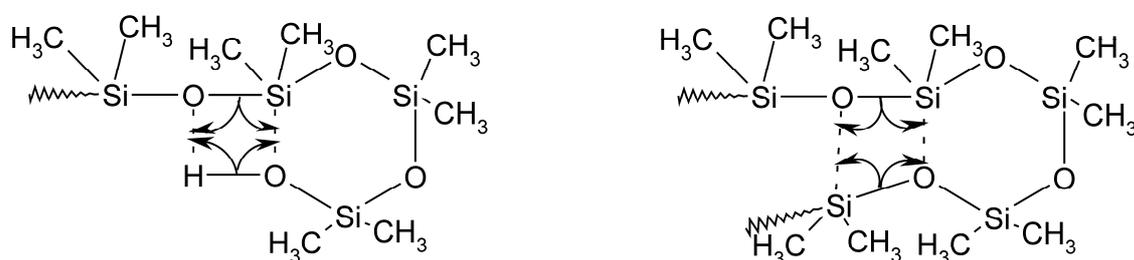


Abbildung 3-4: Lewisstrukturen der cyclischen Übergangszustände des Reissverschluss-Mechanismus (links) und der statistischen Spaltungsreaktion (rechts).

Die katalytisch induzierte Depolymerisation verläuft über eine hydrolytische Spaltung der Si-O-Bindungen des Polymergerüsts durch katalytisch aktive Verunreinigungen oder Beimengung ionischer oder polarer Verbindungen. Diese Depolymerisation führt zu Bildung von zusätzlichen Nebenprodukten in der festen Phase⁸⁴. In der Gasphase können durch katalytisch induzierte Depolymerisation neben den cyclischen Trimeren und Tetrameren auch brennbare Gase wie Methan gebildet werden, wodurch die thermische Stabilität des Polysiloxans stark vermindert wird.

Thermische Belastung von PDMS führt über die beschriebenen drei Mechanismen der Depolymerisation zur Bildung der leicht flüchtigen cyclischen Trimeren und Tetramere von Dimethylsiloxan-Einheiten⁸⁵. Für Heizraten bis zu 80 K/min bleibt nach thermischer Belastung kein fester Rückstand zurück, das Hauptabbauprodukt ist das cyclische Trimer. Erst bei sehr hohen Heizraten von 100 K/min wird bevorzugt das cyclische Tetramer gebildet. Zudem verbleibt ein geringer Anteil (4%) in Form von Siliciumcarbid oder Siliciumoxycarbid in der festen Phase⁸⁵.

3.4 Zusammensetzung der Polymersysteme

Es wurden zwei Systeme untersucht, deren genaue Zusammensetzung in Tabelle 3-1 gegeben ist.

Tabelle 3-1: Zusammensetzung der untersuchten Polymersysteme (Angaben in Gewichtsprozent (Gew⁰%)).

Bestandteil	PC/SiR/BDP	PC/SiR/BDP/ZnB
PC	71	66,8
SiR (82% PDMS, 7% PBA, 11% PMMA)	15	14,2
BDP	12,5	12,5
Teflon-Masterbatch	0,9	0,9
ZnB	-	5

Die Polymermatrix beider Systeme besteht aus Bisphenol-A-basierten Polycarbonat (PC) und Siliconacrylat-Kautschuk (SiR). Das Verhältnis PC:SiR ist dabei 4,7:1. Als Antitropfmittel ist in den Polymersystemen und auch in reinem Polycarbonat immer 0,9 Gewichtsprozent (Gew⁰%) Polytetrafluorethylen (PTFE)-Masterbatch enthalten. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird deshalb der PTFE-Masterbatch nicht mehr gesondert aufgeführt; die Bezeichnung PC beinhaltet vielmehr von nun an ebenfalls den Anteil PTFE-Masterbatch. Der Masterbatch besteht aus einem Gemisch von PTFE und polymeren Styrol-Acrylnitril (SAN) im Massenverhältnis 1:1. Die Hauptkomponente des verwendeten SiR ist Polydimethylsiloxan (PDMS). Zusätzlich sind 7 Gew⁰% Poly(*n*-butylacrylat) (PBA) und 11 Gew⁰% Polymethylmethacrylat (PMMA) enthalten. Die Strukturformeln der Bestandteile des SiR und von PTFE sind in Abbildung 3-5 dargestellt.

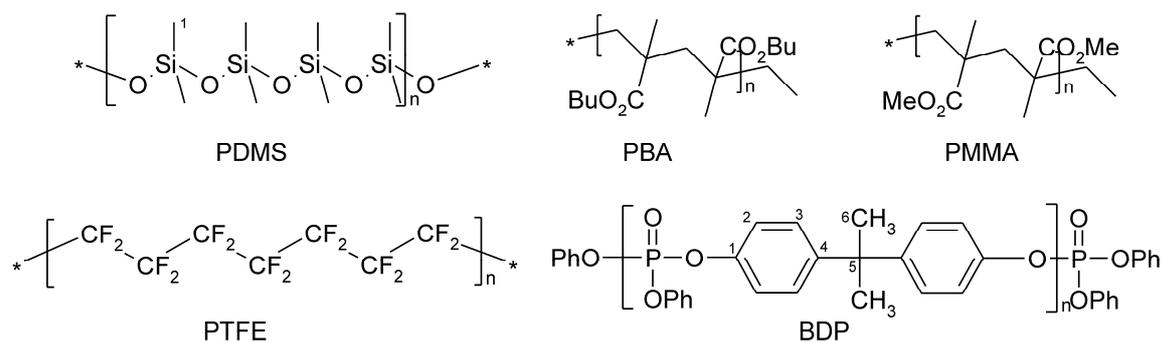


Abbildung 3-5: Lewisstrukturen der Bestandteile des SiR, des PTFE und des Flammenschutzmittels BDP.

Als phosphorhaltiges Flammenschutzmittel wurde Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (BDP) (Abbildung 3-5) eingesetzt. BDP ist ein Oligomer und besitzt eine durchschnittliche Kettenlänge von 1,1. BDP liegt bei Normalbedingungen als viskose Flüssigkeit vor.

Das zweite System enthält zusätzlich 5 Gew% hydratisiertes Zinkborat (ZnB) mit der Summenformel $(Zn_3B_6O_{12} \cdot 3,5H_2O)$. Zinkborat wird zumeist als Additiv eingesetzt, um die Rauchbildung zu vermindern.

Die Polymersysteme wurden von Bayer MaterialScience aus den einzelnen Substanzen mit Spritzgusstechnik zu Platten verarbeitet.

Ergänzend zu den flammgeschützten Polymersystemen wurden die binären Systeme PC/SiR und BDP/SiR untersucht. Diese binären Systeme wurden aus den zuvor beschriebenen Komponenten durch Verreiben in einem Porzellanmörser in Eingrammportionen hergestellt. Das binäre Gemisch PC/SiR wurde im Verhältnis 1:1 (Gewichtsanteile) hergestellt. Da BDP eine hochviskose Flüssigkeit ist, wurde das binäre Gemisch BDP:SiR mit verringerten Masseanteilen des BDP (1:3) hergestellt, um nachfolgende Festkörper-NMR-Messungen zu erleichtern.

Die Ausgangsmaterialien PC (Granulat), SiR, BDP und ZnB wurden ebenfalls von Bayer MaterialScience zur Verfügung gestellt. Das PC-Granulat wurde vor der Herstellung eines binären Gemisches in einer Kryomühle zu einem Pulver gemahlen.

3.5 Thermische Belastung

Die thermische Belastung der flammgeschützten Systeme PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB, der binären Mischungen PC/SiR und BDP/SiR sowie reinem SiR erfolgte in einem horizontalen Rohrofen (Eigenbau). Der Durchmesser des Quarzglasrohrs beträgt 38 mm bei einer Länge von 400 mm. Zur Temperatureinstellung wurde ein Thermoelement der Firma RS verwendet (Messungengenauigkeit ± 5 K). Die thermische Belastung der Proben erfolgte unter Stickstoffgas-Atmosphäre, um einen anaeroben Abbaumechanismus zu simulieren. Eine Probe des Systems PC/SiR/BDP wurde zusätzlich unter Argonatmosphäre belastet. Zur Einstellung der Gasflussrate von 100 ml/min wurde ein Vierkanal-Regler (Modell 247C) der Firma MKS Instruments (München, Deutschland) verwendet. Jeweils 1 g der pulverförmigen Proben wurde in einen Keramiktiegel überführt und in der Mitte des Rohrofens platziert. Die Proben wurden, beginnend bei Raumtemperatur, mit einer Heizrate von 10 K/min bis zur eingestellten Zieltemperatur (580 K bis 850 K) aufgeheizt. Die Zieltemperatur wurde für 30 min konstant gehalten. Die anschließende Abkühlphase erfolgte ebenfalls unter Stickstoffgas-Atmosphäre. Zur Kontrolle des Massenverlustes wurden die Massen der Proben vor und nach der thermischen Belastung mit einer Feinwaage bestimmt. Alle festen Rückstände wurden vor den Festkörper-NMR-Messungen in einer Kryomühle zu Pulver gemahlen.

Tabelle 3-2: Massen der festen Rückstände nach thermischer Belastung im Rohrofen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen.

System	Maximaltemperatur	Rückstandsmasse	Bezeichnung
PC/SiR/BDP	580 K	98%	Probe-580K
PC/SiR/BDP	670 K	92%	Probe-670K
PC/SiR/BDP	710 K	86%	Probe-710K
PC/SiR/BDP	730 K	78%	Probe-730K
PC/SiR/BDP	750 K	55%	Probe-750K
PC/SiR/BDP	770 K	32%	Probe-770K

PC/SiR/BDP	790 K	29%	Probe-790K
PC/SiR/BDP	810 K	27%	Probe-810K
PC/SiR/BDP	830 K	26%	Probe-830K
PC/SiR/BDP	850 K	26%	Probe-850K
PC/SiR/BDP (Ar)	850 K	25%	Probe-850K _{Ar}
PC/SiR/BDP/ZnB	630 K	95%	Probe-630K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	670 K	84%	Probe-670K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	690 K	81%	Probe-690K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	710 K	79%	Probe-710K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	730 K	74%	Probe-730K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	750 K	55%	Probe-750K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	770 K	35%	Probe-770K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	790 K	31%	Probe-790K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	810 K	29%	Probe-810K _{ZnB}
PC/SiR/BDP/ZnB	850 K	28%	Probe-850K _{ZnB}
SiR	730 K	44%	SiR-730K
PC/SiR	690 K	75%	PC/SiR-690K
PC/SiR	710 K	74%	PC/SiR-710K
BDP/SiR	610 K	-	BDP/SiR-610K
BDP/SiR	630 K	-	BDP/SiR-630K
BDP/SiR	670 K	-	BDP/SiR-670K
BDP/SiR	710 K	-	BDP/SiR-710K

Tabelle 3-2 gibt die Massen der Rückstände nach thermischer Belastung an. Die Rückstände des binären Systems BDP/SiR sind stark hygroskopisch und bilden eine zähflüssige Konsistenz aus, sobald die Inertgas-Atmosphäre entfernt wird. Dieses führt zu einer starken Verfälschung der Massen nach thermischer Belastung, sodass auf Masseangaben für dieses System verzichtet wird. Zur einfacheren Beschreibung werden im Folgenden die festen Rückstände nach thermischer Belastung unter Stickstoffgas-Atmosphäre bei einer Maximaltemperatur von X K mit Probe-XX bezeichnet.

3.6 Thermogravimetrie-Messungen

Die Thermogravimetrie⁸⁶ (TG) dient zur Bestimmung der Veränderung der Masse einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur (bzw. Zeit). Mit dieser Methode können Abbaureaktionen und Oxidationsprozesse, aber auch physikalische Prozesse verfolgt werden.

Die TG-Messungen wurden an einem TGA/SDTA 851 Instrument der Firma Mettler Toledo (Deutschland) durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffgas-Atmosphäre (Gasfluss von 30 ml/min) mit einer Heizrate von 10 K/min für einen Temperaturbereich von 300 K bis 1150 K. Die Ausgangsmasse der pulverförmigen Proben betrug jeweils 15 mg. Die TG-Messungen und die an den TG-Rückständen erfolgten IR-Messungen wurden von der Arbeitsgruppe „Flammschutz von Polymeren“ an der BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) durchgeführt.

3.7 Brandtests im Cone-Calorimeter

Das Cone-Calorimeter dient zur Simulation eines Polymerbrandes und basiert auf dem Prinzip eines Sauerstoffverbrauch-Kalorimeters⁸⁷. Der Aufbau eines Cone-Calorimeters ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Eine Platte des zu untersuchenden Polymersystems wird mit einem Probenhalter auf einer Waage angebracht. Die Probe wird einer kalibrierten Wärmestrahlung aus einer konusförmigen Heizquelle ausgesetzt. Der Funkengeber dient zur Entzündung der Pyrolysegase. Während eines Experiments werden u. a. Brenndauer und Massenverlustrate bestimmt. Außerdem werden die freigesetzten Gase analysiert.

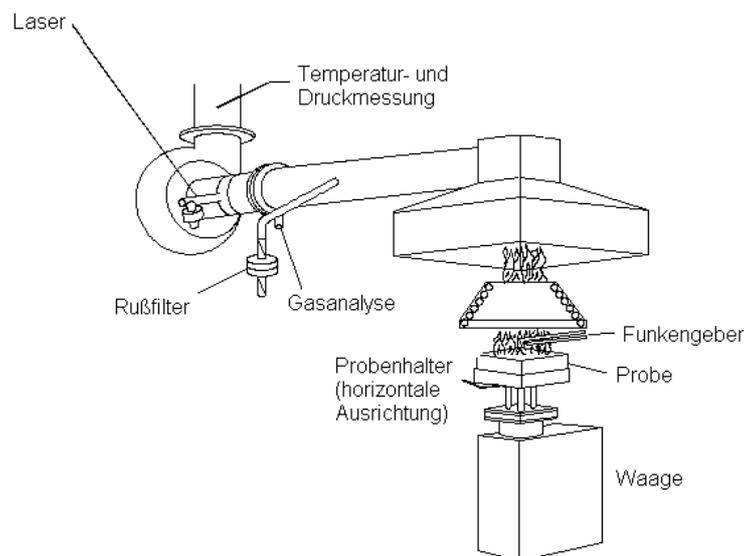


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau eines Cone-Calorimeters

Für Festkörper-NMR-Messungen an den Rückständen wurden die Messungen an einem Cone-Calorimeter (Firma Fire Testing Technology, Großbritannien) unterbrochen. Eine Probenplatte mit den Maßen 50 x 50 x 3 mm wurde bei einem Wärmefluss von 50 kW/m² verbrannt. 50 s nach Entzündung der Gase wurde die noch brennende Probe entfernt und sofort in einem Behälter mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt, um eine Oxidation der Probe mit Sauerstoff zu verhindern.

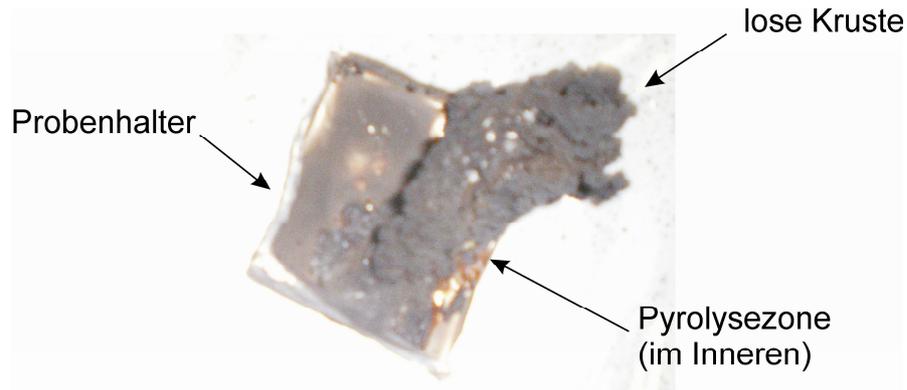


Abbildung 3-7: Brandrückstand des Systems PC/SiR/BDP nach Cone Calorimeter-Experiment.

Abbildung 3-7 zeigt den Rückstand nach den unterbrochenen Cone-Calorimeter-Messungen am Beispiel von PC/SiR/BDP. Für die Festkörper-NMR-Messungen wurden jeweils zwei Proben entnommen. Die lose Kruste repräsentiert eine Zone, die die gesamte thermische Belastung erfahren hat. In die darunterliegende Schicht (Pyrolysezone) gelangt kein Sauerstoff aus der Luft, sodass Pyrolyseprozesse stattfinden. Diese Schichten wurden manuell separiert, im Mörser zerkleinert und mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Der Einfluss des Flammschutzmittels Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) auf das Polymersystem Polycarbonat/Siliconacrylat-Kautschuk

Innerhalb dieses Kapitels werden vor allem die Einflüsse des Flammschutzmittels BDP auf den Abbau des PC betrachtet. Die strukturellen Änderungen des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen werden mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie verfolgt. Zudem werden Brandrückstände des Systems nach Cone-Calorimeter-Tests untersucht und mit den thermischen Abbauprodukten verglichen. Der feste Rückstand nach thermischer Belastung bei hohen Temperaturen (Probe-850K) wird zusätzlich mit weiterführenden Festkörper-NMR-Experimenten charakterisiert. Hierbei liegt das Augenmerk vor allem auf der Identifizierung von Strukturen, die auf die Wechselwirkung des BDP mit den anderen Bestandteilen des flammgeschützten Polymersystems hinweisen. Diese Strukturcharakterisierung dient somit zu einem tieferen Verständnis der Wirkung des BDP auf die Stabilisierung des Chars.

4.1.1 Rückstände von PC/SiR/BDP nach TG-Messungen und thermischer Belastung im Vergleich

Die Thermogravimetrie (TG) in Kombination mit IR-Spektroskopie ist die Standardmethode zur Strukturcharakterisierung von Abbauprodukten eines Polymersystems⁸⁸. Die eingesetzten Probenmengen und somit auch die Massen der Rückstände sind jedoch zu gering, um daran Festkörper-NMR-Messungen durchzuführen. Deshalb werden Proben in einem Rohrofen thermisch belastet, um größere Rückstandsmengen zu erhalten. Beide Methoden sind prinzipiell unterschiedlich; will man aber Gasphasen- und Festphasenanalyse korrelieren, muss zuvor gewährleistet sein, dass beide Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern. Dieses wird in den folgenden Kapiteln anhand der Massenverlust-Kurven und ATR-IR-

Spektren der Rückstände aus Rohrofen- und unterbrochenen TG-Messungen dargestellt.

4.1.1.1 Massenverlust-Kurven aus Rohrofen-Experimenten im Vergleich zur TG-Messung

Die Massen der Rückstände von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung im Rohrofen in Abhängigkeit von der Temperatur sind im Vergleich zu dem Masseverlauf während einer TG-Messung in Abbildung 4-1 dargestellt. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, welcher durch zwei Hauptabbauschritte charakterisiert wird. Aus der Analyse der Gasphase mittels IR-Spektroskopie⁸⁹ ist bekannt, dass während des ersten Hauptabbauschrittes cyclische Trimere und Tetramere von Dimethylsiloxan-Einheiten gebildet werden. Während des zweiten Hauptabbauschritts werden in der Gasphase u.a. Bisphenol-A, Phenole, Methan sowie CO₂ detektiert.

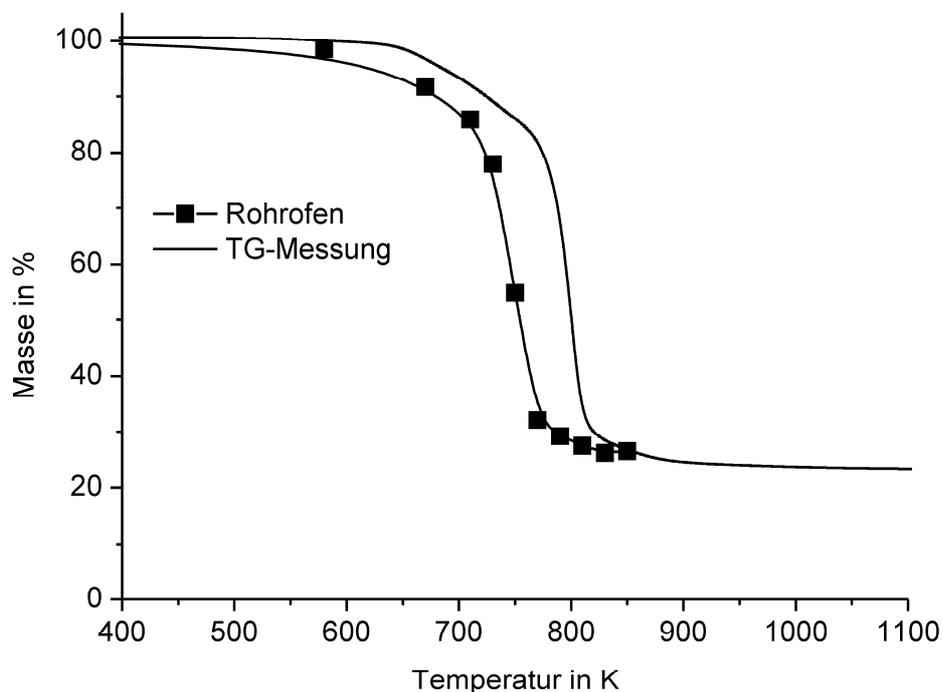


Abbildung 4-1: Masse der Rückstände des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung im Rohrofen in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zum Masseverlauf während der Thermogravimetrie-Messung.

Bei gleicher Temperatur ist die Masse des Rückstands nach thermischer Belastung im Rohrofen immer geringer als in TG-Messungen. Diese Abweichung entsteht durch experimentelle Unterschiede. Im Rohrofen wird die Maximaltemperatur für 30 Minuten konstant gehalten, um die Herstellung eines homogenen Rückstandes zu gewährleisten. Dies führt zu einer vermehrten Freisetzung gasförmiger Abbauprodukte und somit zu einer geringeren Masse des festen Rückstands. Auch das Abkühlen der Probe muss berücksichtigt werden. Während einer TG-Messung wird die Masse *in situ* bestimmt; die Masse des Rückstands aus Rohrofen-Experimenten jedoch erst nach dem vollständigen Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur. Deshalb werden gleiche Massen der Rückstände erhalten, wenn die Maximaltemperatur im Rohrofen etwa 40 K geringer als im TG-Experiment ist.

4.1.1.2 ATR-FT-IR Spektroskopie - Rückstände nach TG-Messung und Rohrofen im Vergleich

Abbildung 4-2 zeigt die ATR-FT-IR-Spektren der Rückstände für verschiedene Phasen des thermischen Abbaus von PC/SiR/BDP im Rohrofen (schwarze Spektren). Im Vergleich dazu sind die ATR-FT-IR-Spektren der Rückstände aus unterbrochenen TG-Messungen dargestellt (grüne und rote Spektren).

Bei einem Masseverlust von 2% zeigen die ATR-FT-IR-Spektren der TG- und Rohrofen-Rückstände die Schwingungen des Ausgangsmaterials PC/SiR/BDP. Schon die ATR-IR-Spektren von reinem PC bestehen aus kombinierten Schwingungsbanden⁷⁸ und sind deshalb so komplex, dass in dem vorliegenden Polymersystem nur charakteristische Schwingungslagen zugeordnet werden können. Bedingt durch die ATR-Aufnahmetechnik sind die aromatischen C-H-Streckschwingungen im Bereich von 3000 cm^{-1} nur von geringer Intensität. Charakteristische Banden des PC sind: die C=O-Streckschwingung der Carbonatgruppe bei 1775 cm^{-1} , die asymmetrische O-C(O)-C-Streckschwingung bei 1226 cm^{-1} und 1162 cm^{-1} sowie die (CH₃)-C-(CH₃)-Gerüstschwingung bei 1195 cm^{-1} . Die P-O-Aryl-Streckschwingung bei 960 cm^{-1} ist die charakteristische Bande des BDP^{90,91}, welche als einzige nicht mit PC überlappt. Die Schulter bei 1735 cm^{-1} wird der C-O-Streckschwingung der Acrylate PMMA⁹² und PBA⁹³, die in geringen Mengen im SiR enthalten sind, zugeordnet. Die

literaturbekannt, charakteristischen Schwingungen der PDMS-Komponente⁹⁴ des SiR sind die asymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung bei 1083 cm^{-1} und die symmetrische Deformationsschwingung der Si-C-Bindung bei 784 cm^{-1} . Diese Schwingungen werden in den IR-Spektren des Systems PC/SiR/BDP jedoch von aromatischen C-H-Deformationsschwingungen und Gerüstschwingungen des PC überlagert und können deshalb nicht zuverlässig zugeordnet werden.

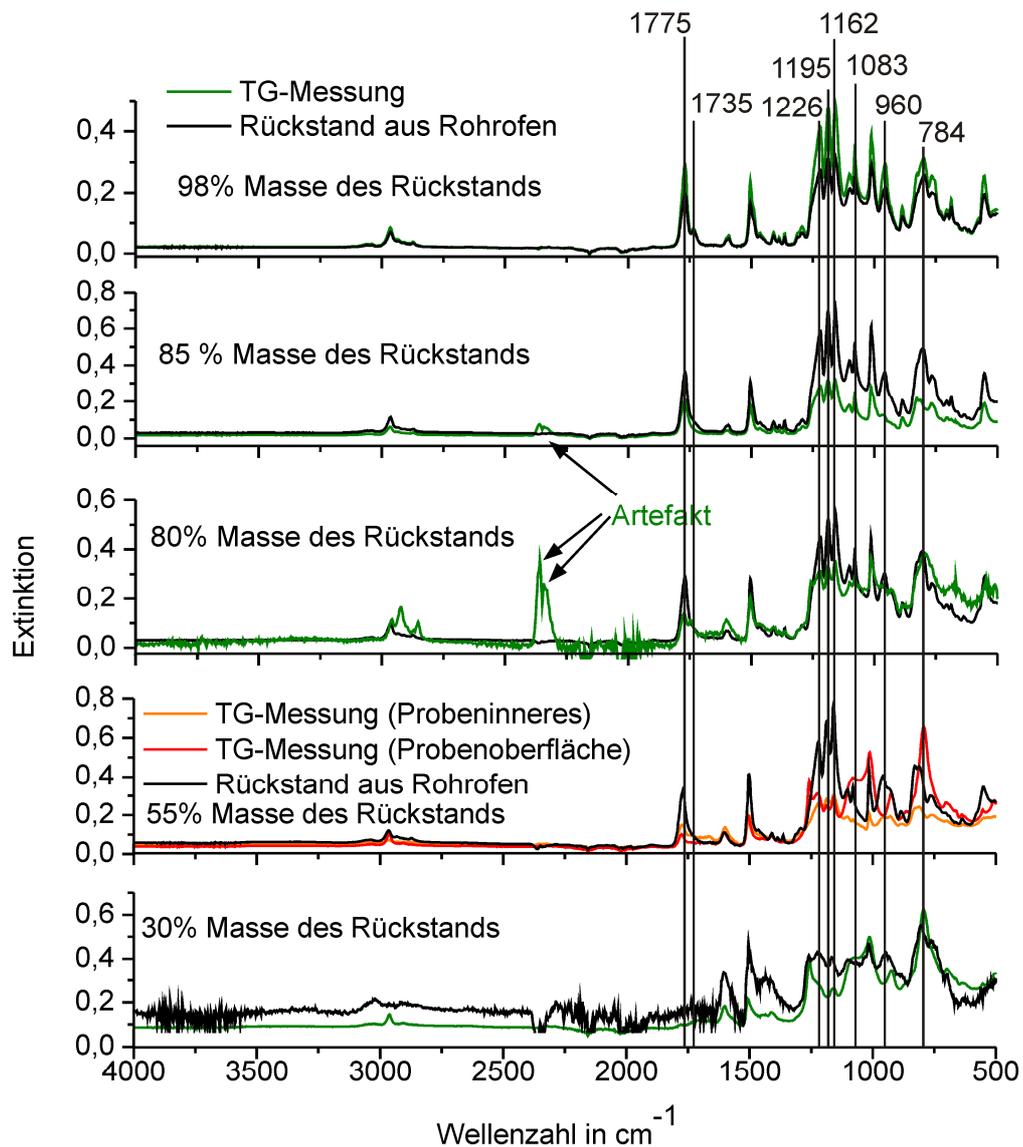


Abbildung 4-2: ATR-FT-IR-Spektren an festen Rückständen des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung im Rohrofen (schwarze Spektren) für ausgewählte Rückstandsmassen. Im Vergleich dazu sind die ATR-FT-IR-Spektren der Rückstände aus unterbrochenen TG-Messungen dargestellt (grüne und rote Spektren).

Thermische Belastung bei höheren Temperaturen führt zu den folgenden Veränderungen in den ATR-FT-IR-Spektren der Rückstände: Die C=O-Streckschwingung bei 1775 cm^{-1} ist bis zu einer Rückstandsmasse von 55% nachweisbar, die Acrylatbande bei 1735 cm^{-1} ist bereits in den ATR-FT-IR-Spektren einer Rückstandsmasse von 85% kaum noch erkennbar. Die Acrylate PMMA und PBA werden also, in Übereinstimmung mit der Literatur^{95,96}, bereits abgebaut. Die P-O-Arylschwingung bei 960 cm^{-1} ist in allen ATR-FT-IR-Spektren der Rückstände zu erkennen. Weitere Banden können nicht eindeutig neu-entstehenden P-O-X-Schwingungen zugeordnet werden, sodass aus den ATR-FT-IR-Spektren keine Aussagen über die Abbauprodukte des BDP getroffen werden können. Bedingt durch die Aufnahme von ATR-FT-IR-Spektren an Rückständen nach unterbrochenen TG-Messungen sind in den Spektren für Rückstandsmassen von 85% und 80% zwei Banden bei 2300 cm^{-1} und 2350 cm^{-1} zu erkennen, die CO_2 zuzuordnen sind⁹⁷ (in den Spektren als Artefakt gekennzeichnet). Die Banden bei 1083 cm^{-1} und 784 cm^{-1} , die zumindest anteilig durch die asymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung und die symmetrische Si-C-Deformationsschwingung erzeugt werden, sind in allen ATR-FT-IR-Spektren erkennbar. Aus den ATR-FT-IR-Spektren können somit auch die Abbauprodukte des PDMS nicht näher charakterisiert werden. Die ATR-FT-IR-Spektren nach unterbrochenen TG-Messungen im Vergleich zu jenen der Rückstände nach thermischer Belastung im Rohofen zeigen ähnliche Schwingungslagen und Intensitäten. Eine Ausnahme bilden die Spektren bei einer Rückstandsmasse von 55%. Das ATR-IR-Spektrum der Probenoberfläche (rot) nach unterbrochenen TG-Messungen zeigt deutlich, dass die Banden bei 1083 cm^{-1} und 784 cm^{-1} dominieren, in dem Spektrum des Probeninneren (orange) jedoch nicht. Dies zeigt deutlich, dass in diesem Bereich des thermischen Abbaus die PDMS-Komponente an die Probenoberfläche migriert. Lediglich die Kombination beider Spektren ist vergleichbar zu dem ATR-FT-IR-Spektrum des Rückstands nach thermischer Belastung im Rohofen. Die Migration des PDMS wurde zwar auch für die im Rohofen thermisch belasteten Proben beobachtet, allerdings wurden diese Schichten für die folgenden Festkörper-NMR-Untersuchungen nicht voneinander getrennt, sondern gemeinsam homogenisiert, sodass die resultierenden ATR-FT-IR-Spektren eine Kombination der Banden von Probenoberfläche und Probeninneren zeigen.

Die ATR-FT-IR-Spektren bei einer Rückstandsmasse von 30% sind typisch für einen Char. Aufgrund der dunklen Färbung der Probe und der graphitartigen Strukturen kommt es zu einer verminderten Qualität der IR-Spektren und einer deutlichen Verbreiterung der Schwingungsbanden, sodass strukturelle Informationen nur noch schwer entnommen werden können.

4.1.2 Thermische Belastung PC/SiR/BDP-Überblick

4.1.2.1 ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie

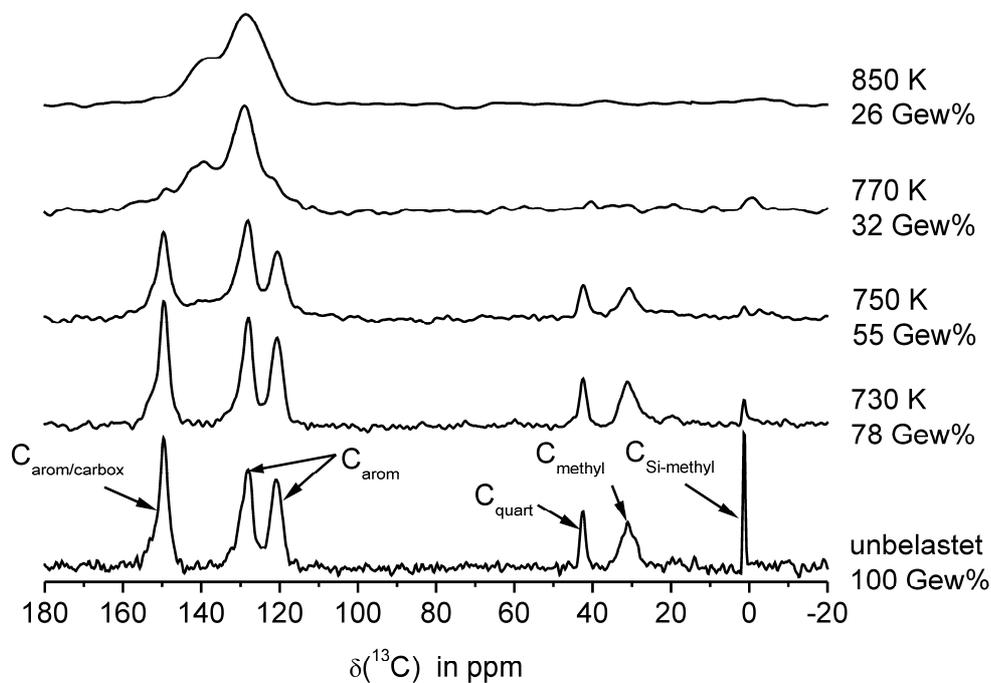


Abbildung 4-3: ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren von festen Rückständen von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung unter N_2 -Atmosphäre im Rohrofen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Die relativen Massen der festen Rückstände nach thermischer Belastung sowie die Maximaltemperaturen sind jeweils auf der rechten Seite der NMR-Spektren angegeben. Alle Spektren (Integrale) wurden auf die Einwaage normiert.

Der thermische Abbau des PC sowie der organischen Bestandteile des BDP wurde mittels ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie an den festen Rückständen nach thermischer Belastung unter N_2 -Atmosphäre im Rohrofen verfolgt. In dem ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum des unbelasteten Materials in Abbildung 4-3

sind deutlich sechs Resonanzen zu erkennen. Die fünf Resonanzen zwischen 160 ppm und 20 ppm werden den Wiederholungseinheiten des BDP und des PC zugeordnet^{98,99}. Die genaue Zuordnung der jeweiligen Resonanzen ist in Tabelle 4-1 angegeben.

Tabelle 4-1: Zuordnung der ¹³C-Resonanzen zu PC⁹⁹, BDP⁹⁸ und SiR (PDMS¹⁰⁰). Die Zuordnung erfolgt anhand der Nummerierung der Kohlenstoffatome in Abbildungen 3-2 und 3-5.

Bezeichnung	$\delta(^{13}\text{C})$ in ppm	PC	BDP	SiR (PDMS)
C _{Si-methyl}	0,5 ppm	-	-	C-1
C _{methyl}	30 ppm	C-7	C-6	-
C _{quart}	42 ppm	C-6	C-5	-
C _{arom}	120 ppm	C-3	C-2, C-2'	-
C _{arom}	127 ppm	C-4	C-3, C-3', C-4'	-
C _{arom/carbox}	150 ppm	C-1, C-2, C-5	C-1, C-4, C-1'	-

Die schmale Resonanz bei ca. 0 ppm repräsentiert die Methylgruppen des PDMS¹⁰⁰. Die Intensität dieses Signals nimmt in den NMR-Spektren der festen Rückstände nach thermischer Belastung bei Temperaturen bis zu 730 K stark ab. Die Untersuchung der Gasphase mittels IR-Spektroskopie zeigt für diese Phase des thermischen Abbaus eine massive Freisetzung von cyclischen Tri- und Tetrameren, bestehend aus Dimethylsiloxan-Einheiten des PDMS⁸⁹, und erklärt somit die starke Intensitätsabnahme im ¹³C-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum. Dieser Temperaturbereich wird, wie anhand der Massenverlustdaten beschrieben (Abbildung 4-1), dem ersten Abbauschritt des Polymersystems zugeordnet. Die Freisetzung der cyclischen Tri- und Tetramere ist also ein Bestandteil dieses Abbauschrittes.

In den ¹³C-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände nach thermischer Belastung im Bereich von 750 K bis 770 K tritt deutlich eine Intensitätsabnahme der aromatischen (160 ppm bis 110 ppm) und aliphatischen Signale (50 ppm bis 20 ppm) auf. Vor allem das Signal bei 150 ppm, welches dem Carboxyl-Kohlenstoff sowie nicht-protonierten aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet wird, verliert stark an Intensität. So ist dieses Signal im ¹³C-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der Probe-730K noch dasjenige der höchsten Amplitude, nach Belastung bei 750 K jedoch nicht mehr. Dies deutet auf eine Freisetzung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

hin, welche ebenfalls durch Gasphasenanalytik (IR-Spektroskopie) für diese Phase des thermischen Abbaus nachgewiesen werden konnten. Die Bisphenol-A-Einheit des PC und des BDP sind im festen Rückstand nach thermischer Belastung bis zu einer Temperatur von 750 K nachweisbar. Im Spektrum der Probe-770K ist nur eine schwache Resonanz bei 40 ppm zu erkennen, welche nicht eindeutig auf Reste der Bisphenol-A-Einheit zurückzuführen ist. Die Freisetzung des Kohlenmonoxids und Kohlendioxids sowie die Bisphenol-A-Umsetzung finden also zu Beginn des zweiten Abbauschritts des Polymersystems statt.

Die ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren von Rückständen nach höherer thermischer Belastung weisen keine Signale des quarternären Kohlenstoffatoms und der Methylgruppen der Bisphenol-A-Einheiten auf. Die Bisphenol-A-Einheiten wurden also vollständig abgebaut. In den ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Rückstände nach thermischer Belastung ab Temperaturen von 750 K ist deutlich eine zusätzliche Resonanz bei 140 ppm zu erkennen, welche bei höheren Temperaturen an Intensität zunimmt. Zusätzlich zeigt sich in diesem Temperaturbereich eine stark verbreiterte Resonanz bei 130 ppm. Die Resonanz bei 140 ppm wird in Arbeiten an kondensierten aromatischen Systemen wie z.B. Kerogen¹⁰¹ nicht-protonierten, sp^2 -hybridisierten aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die Resonanz bei 130 ppm ist charakteristisch für protonierte, aromatische Kohlenstoffatome¹⁰¹. Eine Überlagerung mit Signalen nicht-protonierter Kohlenstoffatome in diesem Verschiebungsbereich ist allerdings nicht auszuschließen¹⁰². Neben kondensierten aromatischen Systemen weisen aber auch Kohlenstoffatome eines Aromaten, welcher an Phosphate¹⁰³ oder Phosphonate¹⁰⁴ gebunden ist, Signale in diesem Verschiebungsbereich auf. Welche dieser Struktur motive in den festen Rückständen anhand von ein- und mehrdimensionalen NMR-Experimenten identifiziert werden konnten, wird in den nächsten Kapiteln erläutert. Die Resonanzen bei 140 ppm und 130 ppm wurden ebenfalls in Rückständen von PC/ABS/BDP¹⁰⁵ und flammgeschützten PVA-Systemen¹⁰⁶ nach thermischer Belastung identifiziert und als Indikator für die Entstehung von kohlenstoffhaltigem, aromatischen Char beschrieben. Übertragen auf das System PC/SiR/BDP zeigt das Auftreten des 140 ppm-Signals nach thermischer Belastung ab 750 K die beginnende Charbildung bei dieser Temperatur an. Vergleicht man diesen Temperaturbereich mit den entsprechenden

Masseverlusten (Abbildung 4-1), zeigt sich deutlich, dass diese Charbildung während des Hauptabbauschritts des Polymersystems stattfindet.

In den ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Probe-850K dominieren schließlich die Signale bei 140 ppm und 130 ppm. Der gesamte Kohlenstoffanteil des festen Rückstands liegt somit als Char vor.

4.1.2.2 ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR- und ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektroskopie

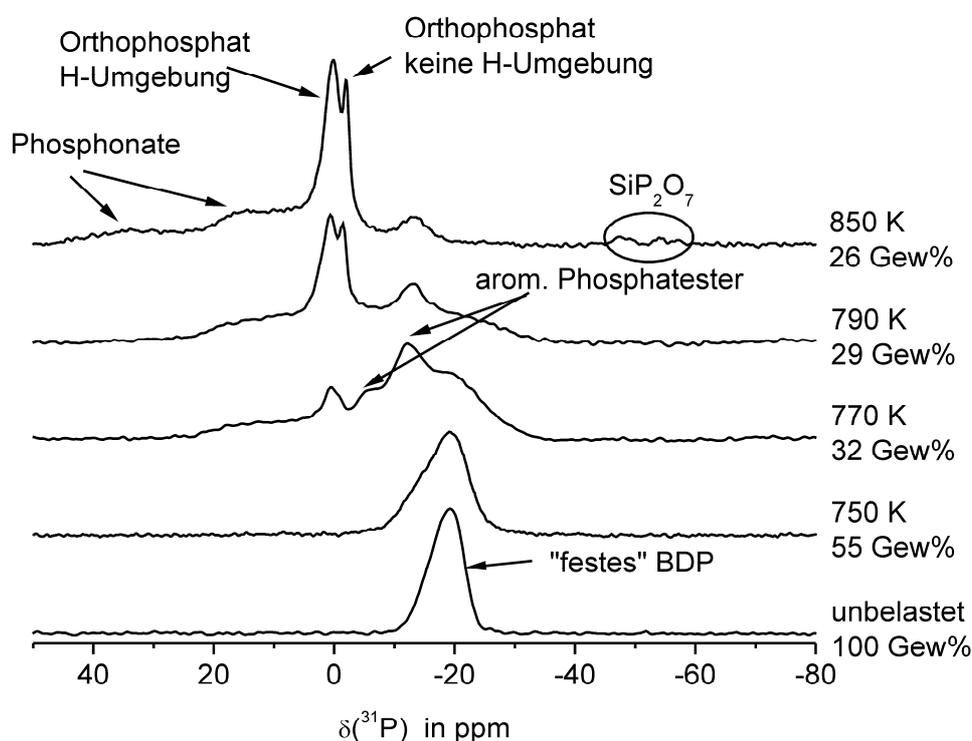


Abbildung 4-4: ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren von festen Rückständen von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung unter N_2 -Atmosphäre im Rohrfen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Die relativen Massen der festen Rückstände nach thermischer Belastung sowie die Maximaltemperaturen sind jeweils auf der rechten Seite der NMR-Spektren angegeben. Alle Spektren (Integrale) wurden auf die Einwaage normiert.

Der thermische Abbau des phosphathaltigen Flammenschutzmittels BDP in Abhängigkeit von der Maximaltemperatur wurde mittels ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Reines BDP ist eine viskose Substanz¹⁹, die in ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren sehr schmale, flüssigkeitsähnliche Signale erzeugt²⁵. In den

untersuchten Polymersystemen verhält sich das BDP jedoch anders. Wie in Abbildung 4-4 gezeigt, findet eine starke Linienverbreiterung mit asymmetrischer Linienform statt. Dieses wird durch eine Immobilisierung des BDP erklärt, hervorgerufen durch die Herstellung des Polymersystems in einem Spritzgussverfahren. Diese Immobilisierung und Linienverbreiterung wurde auch in anderen BDP-haltigen, flammgeschützten Polymersystemen beobachtet²⁵.

Nach thermischer Belastung bei Temperaturen ab 750 K nimmt diese Linienverbreiterung weiter zu. Dieser Verbreiterung liegen zwei mögliche Ursachen zugrunde. Die erste Möglichkeit besteht in einem steigenden amorphen Charakter des BDP, die zweite in einem beginnenden Abbau des BDP zu unterschiedlichen, gemischten Aryl-Alkyl-Phosphateestern. Phosphatester vom Typ ArR_2PO_4 und $(\text{Ar})_2\text{RPO}_4$ (Abbildung 4-5) könnten den Resonanzen bei -6 ppm¹⁰⁷ und -12 ppm¹⁰⁸ in den ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Probe-770K entsprechen, allerdings besteht auch die Möglichkeit der Bildung von Diphosphaten, welche ebenfalls eine chemische Verschiebung von -12 ppm aufweisen¹⁰⁹. Die Entstehung dieser neuen Struktureinheiten findet zu Beginn des zweiten Abbauschrittes des Polymersystems statt (Abbildung 4-1). Alle im Folgenden diskutierten ^{31}P -Spezies werden im weiteren Verlauf dieses zweiten Abbauschritts gebildet.

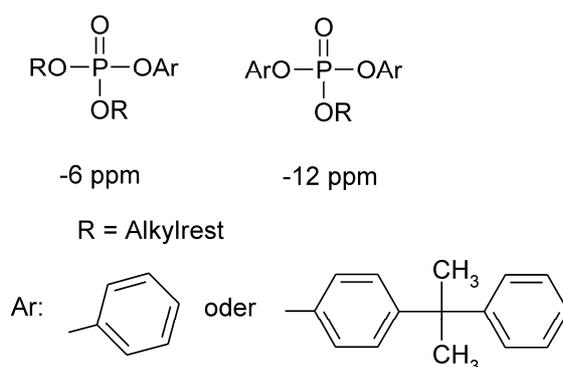


Abbildung 4-5: Strukturvorschläge der thermischen Abbauprodukte des BDP nach Belastung bei 770 K. Die Resonanz bei -12 ppm wird einem Phosphatester des Typs $(\text{Ar})_2\text{RPO}_4$, die Resonanz bei -6 ppm einem Phosphatester des Typs ArR_2PO_4 zugeordnet.

Neben den Phosphateestern (oder Diphosphaten) sind in dem ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der Probe-770K (Abbildung 4-4) zwei weitere Resonanzen bei 0 ppm (schmales Signal) und 15 ppm (breites Signal) zu erkennen. Beide Resonanzen nehmen mit steigender thermischer Belastung in ihrer Intensität zu (Probe-790K), während die

Aryl-Alkyl-Phosphatester (bzw. Diphosphate) bei dieser Temperatur abgebaut werden, was zu einer verminderten Signalintensität der Resonanzen bei -6 ppm und -12 ppm führt. Des Weiteren ist eine Aufspaltung der Resonanz bei 0 ppm in eine breite Komponente und eine schmale Komponente bei -2 ppm zu beobachten. Die isotrope chemische Verschiebung beider Signale ist charakteristisch für Orthophosphate¹¹⁰, vor allem aber die geringe Anisotropie (CSA, **chemical shift anisotropy**) bei der chemischen Verschiebung von 0 ppm ist charakteristisch für anionische Orthophosphate in idealer tetraedrischer Umgebung^{111,112}. Die Bestimmung der Anisotropie der chemischen Verschiebung aus den Rotationsseitenbanden des ³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrums ist im Anhang (Kapitel A-3) dargestellt. Trotz der geringen Halbwertsbreite der Resonanz bei -2 ppm von 190 Hz (Abbildung 4-4), welche auf vorhandene Kristallinität schließen ließe, zeigt das Diffraktogramm dieser Probe (Abbildung im Anhang Kapitel A-2) keinerlei Hinweise auf kristalline Komponenten im festen Rückstand nach thermischer Belastung. Beide Orthophosphatspezies sind also röntgenamorph.

Zusätzlich zu der breiten Resonanz bei 15 ppm ist in den ³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Probe-850K ein weiteres, breites Signal bei 35 ppm erkennbar. Beide Resonanzen können gemäß ihrer chemischen Verschiebung Phosphonatestern zugeordnet werden¹¹³. Diese Interpretation wird zudem durch die große Anisotropie der chemischen Verschiebung von 120 ppm (siehe Anhang A-3) unterstützt. Eine weitere Möglichkeit für die Signallagen von 35 ppm und 15 ppm bietet die Bildung von P-N-Strukturmotiven¹¹⁴. Der Ausschluss dieses Strukturmotivs, wird in Kapitel 4.1.5.2 behandelt.

Eine Quantifizierung der Phosphonat- und Phosphatanteile in Probe-850K durch Linienformanalyse des entsprechenden ³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrums (Abbildung 4-6) zeigt deutlich, dass etwa 62% des Phosphorgehalts als Phosphonate (hellgrauer Bereich) vorliegen und der anorganische Orthophosphat Anteil (dunkelgrauer Bereich) mit 15% sehr viel geringer ist.

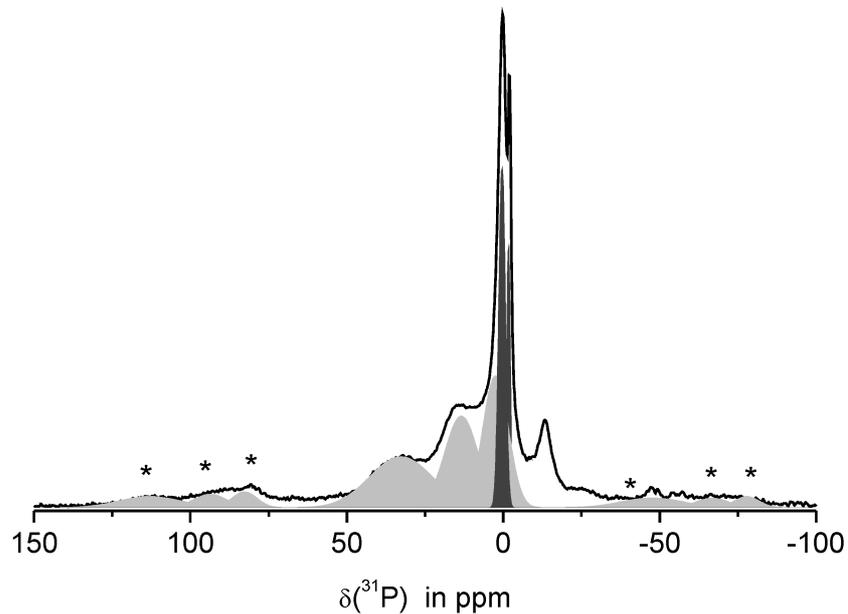


Abbildung 4-6: Quantifizierung der Phosphonatanteile (hellgrau) und der ideal-tetraedrischen Phosphatanteile (dunkelgrau) durch Linienformsimulation mit dem Programm DMfit¹¹⁵ am ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum des festen Rückstands von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei 850 K. Die Linienformen dieser Bereiche wurden einer vollständigen Linienformsimulation dieses Spektrums zur Bestimmung der CSA entnommen (vollständige Simulation in Anhang Kapitel A-3).

Im ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der Probe-850K (Abbildung 4-4) sind schwache Resonanzen zwischen -50 ppm und -60 ppm erkennbar. Dieser Bereich der chemischen Verschiebung ist charakteristisch für SiP_2O_7 ¹¹⁶. Der Anteil dieser Spezies am Phosphoranteil im Rückstand ist mit circa 1% zwar nur sehr klein, deutet aber auf eine Wechselwirkung zwischen der phosphorhaltigen Komponente BDP und der siliciumhaltigen Komponente SiR hin. Diese Wechselwirkungen und die Entstehung neuer P-Si-Spezies wird in Kapitel 4.3 vertieft.

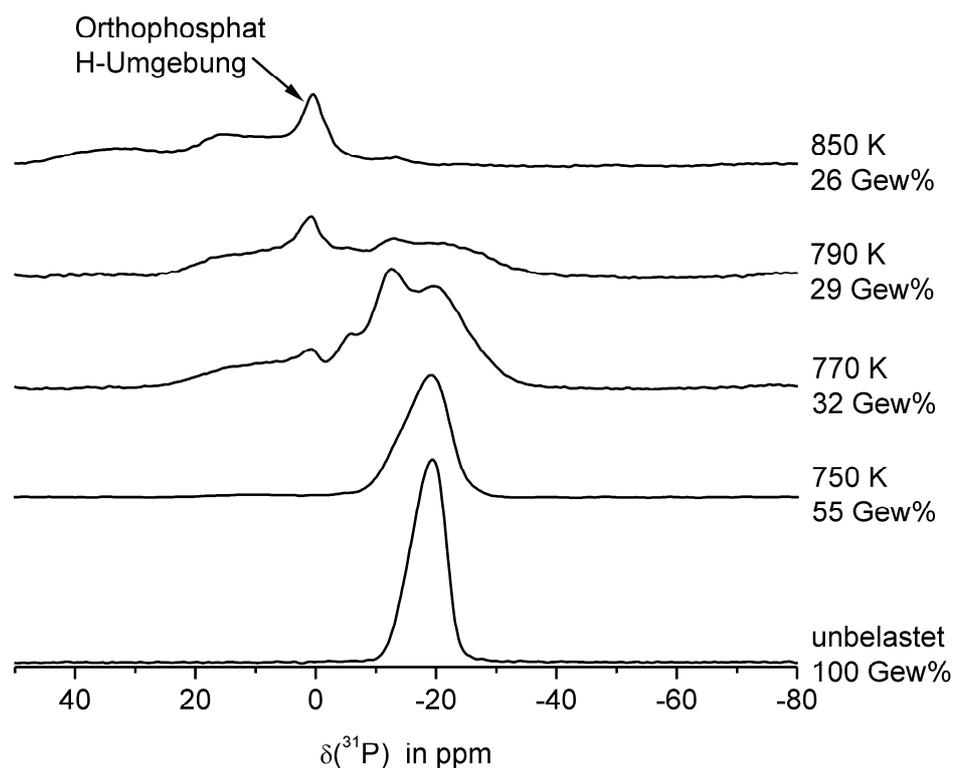


Abbildung 4-7: ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren von festen Rückständen von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung unter N_2 -Atmosphäre im Rohofen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Die relativen Massen der festen Rückstände nach thermischer Belastung sowie die Maximaltemperaturen sind jeweils auf der rechten Seite der ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren angegeben. Alle Spektren (Integrale) wurden auf die Einwaage normiert.

Erste Aussagen über die Protonenumgebung der zuvor beschriebenen Phosphorspezies können mittels ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Experimenten getroffen werden (Abbildung 4-7). Ein Vergleich der ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren mit ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände nach thermischer Belastung bis 770 K zeigt keine Unterschiede in der Linienform. Dieses bedeutet, dass die CP-Effizienz der Spezies innerhalb eines Spektrums (z.B. NMR-Spektrum der Probe-770K in Abbildung 4-7) sehr ähnlich ist. Bei höheren Temperaturen verändert sich allerdings das CP-Verhalten der einzelnen Spezies. Das Orthophosphat-Signal bei 0 ppm verliert in Relation zu den Phosphonat-Signalen deutlich an Intensität. Die somit reduzierte CP-Effizienz deutet eine protonenarme Umgebung an. Die im ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum deutlich sichtbare Resonanz bei -2 ppm fehlt im ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum (Probe-850K) vollständig, also ist die chemische Umgebung der entsprechenden Phosphat-Spezies protonenfrei.

4.1.3 Thermischer Abbau von PC/SiR/BDP bei 770K: Charakterisierung des festen Rückstands

Der feste Rückstand des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei 770 K (Probe-770K) entspricht gemäß der TG-Kurve dem Beginn des zweiten Abbauschrittes. Wie in Kapitel 4.1.2 diskutiert, sind in den Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren erste Abbauprodukte des PC und des BDP erkennbar. Zur genaueren Charakterisierung dieser Strukturen, vor allem zur Unterscheidung zwischen Diphosphaten und Phosphateestern vom Typ ArR_2PO_4 und $(\text{Ar})_2\text{RPO}_4$, werden weiterführende NMR-Experimente genutzt, deren Ergebnisse in den folgenden Abschnitten dargestellt werden.

4.1.3.1 ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experiment an Probe-770K unter Ausnutzung der ^{13}C - ^1H -Dipolwechselwirkung

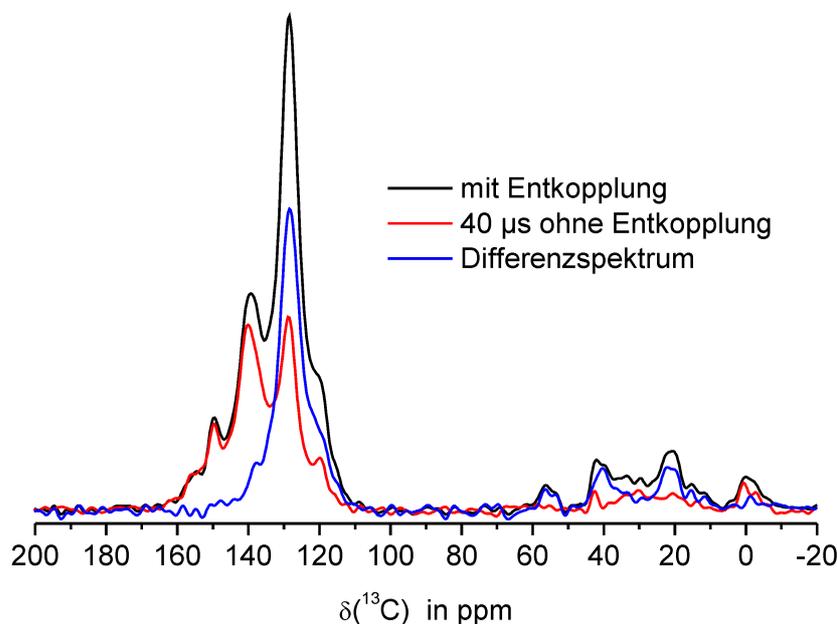


Abbildung 4-8: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experiment unter Ausnutzung der ^{13}C - ^1H -Dipolwechselwirkung an Probe-770K. Das schwarze ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum entspricht dem Referenzexperiment mit durchgehender ^1H -Entkopplung. Das rote ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt die Auswirkungen der für $40\mu\text{s}$ unterbrochenen ^1H -Entkopplung. Das blaue Differenzspektrum zeigt die reinen Linienformen der bereits dephasierten Signalanteile.

Das ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experiment unter Ausnutzung der dipolaren ^{13}C - ^1H -Dephasierung an Probe-770K dient zur Unterscheidung quarternärer Kohlenstoffatome (C_{quart}) und Methylgruppen (CH_3) von Methylen- (CH_2) und Methin-Spezies (CH). Die resultierenden ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

Das Referenzspektrum (schwarz), welches unter durchgehender ^1H -Entkopplung aufgenommen wurde, zeigt alle in Kapitel 4.1.2.1 besprochenen ^{13}C -NMR-Signale dieser Probe.

Wird die ^1H -Entkopplung für $40\ \mu\text{s}$ abgeschaltet^{52,53}, führt das im resultierenden ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (rot) zu einer Intensitätsabnahme der CH_2 - und CH -Resonanzen (Dephasierung), während Signale quarternärer Kohlenstoffatome und Methylkohlenstoffatome nicht dephasieren. In diesem Spektrum (rot) sind deutlich drei Resonanzen im aromatischen Bereich (155 ppm, 150 ppm und 140 ppm) zu erkennen, die nicht dephasieren. Diese ^{13}C -Resonanzen wurden bereits in Kapitel 4.1.2.1 diskutiert und deuten auf Struktur motive wie Carboxylgruppen (C_{carbox}), aromatische, phosphatsubstituierte Kohlenstoffatome ($\text{C}_{\text{phosphat}}$), wie in Abbildung 4-5 dargestellt, sowie Brückenkohlenstoffatome kondensierter aromatischer Systeme hin. Das Signal bei 0 ppm, welches wie zuvor beschrieben den Methylgruppen des PDMS zugeordnet wird, zeigt ebenfalls keine Intensitätsabnahme. Die schnelle Rotation der Methylgruppe führt zu einer starken Verminderung der C-H-Dipol-Dipol-Wechselwirkung, sodass keine Dephasierung auftritt.

Die Intensität der Resonanz bei 130 ppm nimmt bei unterbrochener ^1H -Entkopplung stark ab. Der dephasierte Anteil des Signals wird deshalb aromatischen CH-Gruppen zugeordnet. Die chemische Verschiebung von 130 ppm ist charakteristisch für aromatische CH-Gruppen in α -Stellung zur Substitutionsstelle am Aromaten. Da die Dephasierung dieses Signals nicht vollständig ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzlich aromatisches C_{quart} zu diesem Signal beiträgt.

Der dephasierte Anteil des Signals bei 120 ppm wird aromatischem CH in β - und γ -Stellung zu einem Substituent oder unsubstituierten Aromaten¹⁰³ zugeordnet. Auch hier gilt für den nicht-dephasierten Anteil des Signals die gleiche Einschränkung: es kann nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzliches aromatisches C_{quart} zu diesem Signal beiträgt.

In dem Differenzspektrum (blau) sind im aliphatischen Bereich, neben der Rotationsseitenbande des 130 ppm-Signals bei 20 ppm, zwei Resonanzen bei 55 ppm und 40 ppm zu erkennen. Würde das Signal bei 40 ppm durch eine Rotationsseitenbande erzeugt, müsste ein Signal bei 150 ppm sichtbar sein (ebenfalls im blauen Spektrum); dies ist aber offensichtlich nicht der Fall. Die chemische Verschiebung von 55 ppm ist charakteristisch für Alkylether-Kohlenstoffatome¹⁰³. Das Signal bei 40 ppm wurde im Ausgangsmaterial dem C_{quart} der Bisphenol-A-Einheit von PC und BDP zugeordnet. Da diese Resonanz in der Probe-770K aber dephasiert, handelt es sich hier vielmehr um CH- und/oder CH₂-Spezies. Die Bisphenol-A-Einheiten wurden also bereits bei 770 K vollständig abgebaut.

4.1.3.2 Entstehen Diphosphate oder Phosphorsäureester ArR₂PO₄ und (Ar)₂RPO₄?

Zum Nachweis von Diphosphaten in der Probe-770K wurde ein ³¹P-DQ-MAS-NMR-Experiment durchgeführt. Das resultierende Spektrum zeigt jedoch keine Resonanzen und somit keine ³¹P-³¹P-Korrelation. In dieser Probe wurde also kein Diphosphat gebildet.

Zur Charakterisierung der ¹H-Umgebung der Phosphorspezies wurde ein ¹H-³¹P-CP-HETCOR-MAS-NMR-Experiment durchgeführt. Um die Auflösung der Linienform in der ¹H-Dimension zu verbessern, wurde eine ¹H-Echo-Selektion vor dem Kreuzpolarisationsschritt durchgeführt. Abbildung 4-9 zeigt das resultierende zweidimensionale NMR-Spektrum. Um eine ¹H-Linienformverfälschung durch ¹H-Spindiffusion zu minimieren, wurde eine kurze Kreuzpolarisationszeit von $\tau_{CP} = 250 \mu\text{s}$ gewählt. Diese kurze Kreuzpolarisationszeit führt allerdings zu einer veränderten ³¹P-Linienform. Die Auswirkungen der variierten Kontaktzeiten sind oberhalb des Konturdiagramms für $\tau_{CP} = 250 \mu\text{s}$ (rot) und $\tau_{CP} = 4 \text{ ms}$ (schwarz) dargestellt. Bei gleicher Anzahl von Akkumulationen ist die Signalintensität für $\tau_{CP} = 250 \mu\text{s}$ geringer. Außerdem fällt auf, dass die Orthophosphat-Resonanz bei 0 ppm und die breite Phosphonat-Resonanz bei 12 ppm für $\tau_{CP} = 250 \mu\text{s}$ nicht erkennbar sind. Deshalb sind für diese Resonanzen auch keine Korrelationssignale im Konturdiagramm erkennbar.

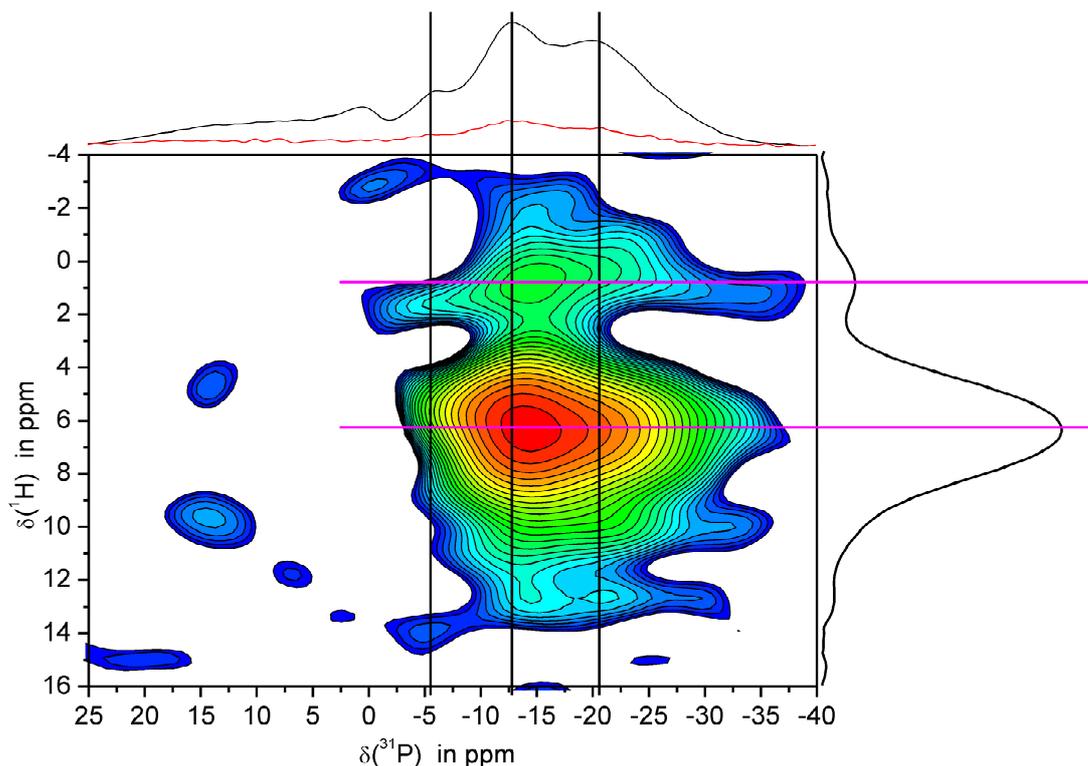


Abbildung 4-9: ^1H - ^{31}P -CP-HETCOR-MAS-NMR-Experiment unter Verwendung einer ^1H -Echo-Selektion vor dem Kreuzpolarisationsschritt an Probe-770K. Oben: ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren für $\tau_{\text{CP}} = 250\mu\text{s}$ (rot) und $\tau_{\text{CP}} = 4\text{ms}$ (schwarz). Rechts: eindimensionale ^1H -Summenprojektion des 2D-NMR-Spektrums. Die untersten Höhenlinien-Niveaus stellen das elektronisch bedingte Rauschen dar.

Das Konturdiagramm zeigt jedoch deutlich, dass die Signale bei $\delta(^{31}\text{P}) = -6\text{ ppm}$, $\delta(^{31}\text{P}) = -12\text{ ppm}$ und $\delta(^{31}\text{P}) = -21\text{ ppm}$ Korrelationssignale zu zwei ^1H -Spezies ($\delta(^1\text{H}) = 1\text{ ppm}$ und $\delta(^1\text{H}) = 6\text{ ppm}$) ausbilden. Die chemische Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 1\text{ ppm}$ ist charakteristisch für aliphatische Protonen, der Verschiebungsbereich von $\delta(^1\text{H}) = 6\text{ ppm}$ für aromatische Protonen³³. Die Signale bei $\delta(^{31}\text{P}) = -6\text{ ppm}$, $\delta(^{31}\text{P}) = -12\text{ ppm}$ und $\delta(^{31}\text{P}) = -21\text{ ppm}$ korrelieren also sowohl mit aromatischen als auch mit aliphatischen Protonen. Das Signal $\delta(^{31}\text{P}) = -21\text{ ppm}$ wurde bereits in Kapitel 4.1.2.2 dem BDP zugeordnet. Da dieses Signal mit der ^1H -Resonanz bei $\delta(^1\text{H}) = 1\text{ ppm}$ korreliert, werden durch dieses Experiment nicht nur aliphatische Substituenten am Phosphat erfasst, sondern auch die Methylgruppen der Bisphenol-A-Einheiten. Deshalb kann für die ^{31}P -Resonanzen bei $\delta(^{31}\text{P}) = -6\text{ ppm}$ und $\delta(^{31}\text{P}) = -12\text{ ppm}$ nicht unterschieden werden, ob Alkylgruppen oder alkylsubstituierte Aromaten an diese Phosphateinheiten gebunden sind. Es handelt sich jedoch bei

diesen thermischen Abbauprodukten um Phosphatester mit organischen Substituenten und nicht um Diphosphate.

4.1.4 Thermischer Abbau von PC/SiR/BDP bei 850K: Charakterisierung des festen Rückstands

Zum Verständnis der hohen Stabilität des Chars wurden weiterführende Festkörper-NMR-Experimente am festen Rückstand von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei 850 K (Probe-850K) durchgeführt. Hierdurch soll aufgeklärt werden, ob die BDP-induzierte Stabilisierung des Chars durch Ausbildung eines schützenden Phosphatnetzwerks oder aber durch Einbau der phosphorhaltigen Komponente bewirkt wird.

4.1.4.1 ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experiment an Probe-850K unter Ausnutzung der ^{13}C - ^1H -Dipolwechselwirkung

Zur Unterscheidung nicht-protonierter aromatischer Kohlenstoffspezies von protonierten aromatischen Kohlenstoffatomen in Probe-850K wird das ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experiment mit unterbrochener ^1H -Entkopplung genutzt.

Abbildung 4-10 zeigt die resultierenden ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren. Das Referenzspektrum (schwarz), welches mit nicht-unterbrochener ^1H -Entkopplung aufgenommen wurde, zeigt die zuvor diskutierten Resonanzen (Kapitel 4.1.2.1) bei 140 ppm und 130 ppm. Wird die ^1H -Entkopplung für 40 μs unterbrochen, wird im resultierenden ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum eine Intensitätsabnahme des Signals bei 130 ppm beobachtet (rotes Spektrum), während die Intensität der Resonanz bei 140 ppm nahezu gleich bleibt. Die Resonanz bei 140 ppm kann somit nicht-protonierten aromatischen Kohlenstoffatomen wie Brückenkohlenstoffatomen kondensierter Aromaten oder phosphatsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Der dephasierte Anteil des Signals bei 130 ppm (blaues Differenzspektrum) wird protonierten aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet. Da auch nach einer Unterbrechung der ^1H -Entkopplung von 40 μs die Resonanz bei 130 ppm detektiert wird (rotes NMR-Spektrum) kann nicht ausgeschlossen werden,

dass zusätzlich nicht-protonierte aromatische Kohlenstoffatome zur Signalintensität beitragen.

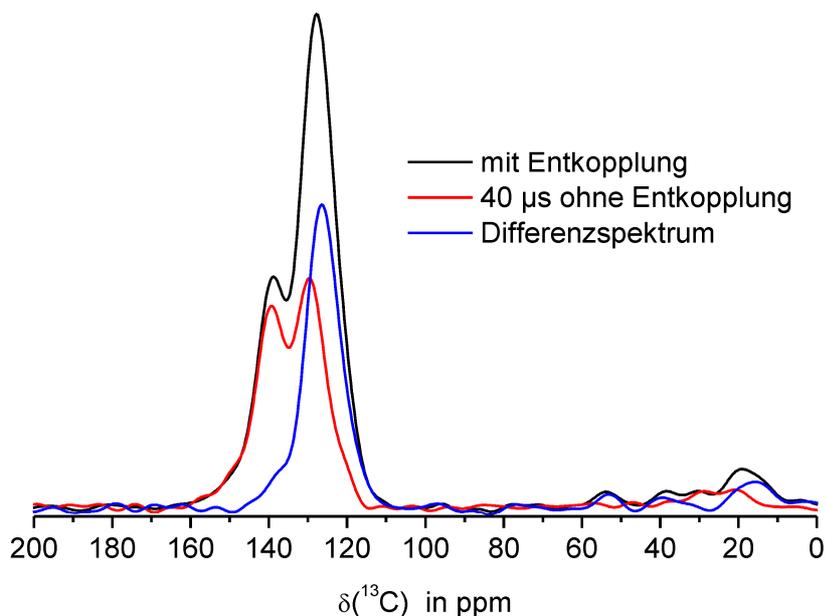


Abbildung 4-10: ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experiment unter Ausnutzung der ^{13}C - ^1H -Dipolwechselwirkung an Probe-850K. Das schwarze ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum entspricht dem Referenzexperiment mit durchgehender ^1H -Entkopplung. Das rote ^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt die Auswirkungen der für 40 μs unterbrochenen ^1H -Entkopplung. Das blaue Differenzspektrum zeigt die reinen Linienformen der bereits dephasierten Signalanteile.

4.1.4.2 Ausschluss des P-N-Strukturmotivs

Das untersuchte Polymersystem PC/SiR/BDP enthält zwar keinen Stickstoff, jedoch kann eine Reaktion mit der Stickstoff-Atmosphäre bei hohen Temperaturen nicht unbedingt ausgeschlossen werden. An Probe-850K wurden ^1H - ^{15}N -CP-MAS-NMR-Experimente durchgeführt, um P-N-Struktur motive¹¹⁷ nachzuweisen, deren chemische Verschiebung in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren mit der von Phosphonaten überlappt¹¹⁴. Trotz Aufnahme sehr vieler Akkumulationen (81920!) sind im resultierenden ^{15}N -NMR-Spektrum keine Resonanzen zu erkennen (Spektrum nicht gezeigt). Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von 0,37% des ^{15}N -Isotops kann durch dieses Experiment jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Anteile von P-N-

haltigen Strukturen in der Probe-850K vorhanden sind. Zur Abschätzung der unteren Nachweisgrenze von P-N-Strukturen in Probe-850K wurde das ^1H - ^{15}N -CP-MAS-NMR-Spektrum der Referenzsubstanz Murahashi-Reagenz (das Murahashi-Reagenz enthält 3 mol% Stickstoff, Strukturformel im Anhang) unter identischen Bedingungen aufgenommen. Aus dem resultierenden S/N von 10/1 kann die untere Nachweisgrenze (S/N von 1/1) für Probe-850K abgeschätzt werden. Unter der Voraussetzung vergleichbarer Linienbreiten und der Annahme eines einzelnen ^{15}N -Signals (ohne Rotationsseitenbanden) beträgt der nachweisbare Stickstoffgehalt der Probe-850K ein Zehntel des Murahashi-Reagenzes. Unter diesen Bedingungen liegt die untere Nachweisgrenze somit bei 0,3% absolutem Stickstoffgehalt in Probe-850K.

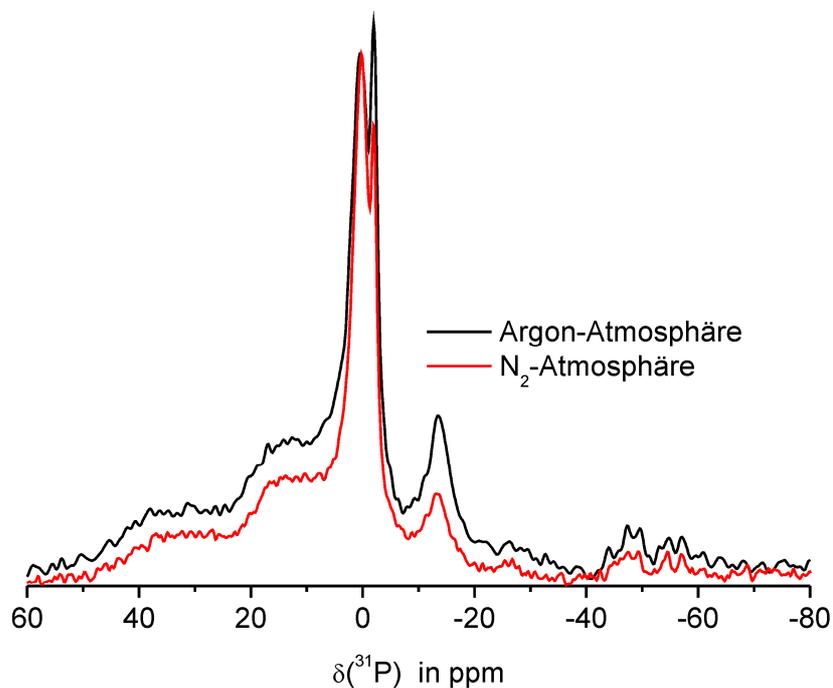


Abbildung 4-11: ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren nach thermischer Belastung von PC/SiR/BDP bei einer Maximaltemperatur von 850 K unter Stickstoff-Atmosphäre (rot) und Argon-Atmosphäre (schwarz). Die Signalintensitäten wurden auf die gleiche Höhe normiert.

Zudem wurde das System PC/SiR/BDP unter Argon-Atmosphäre bei einer Maximaltemperatur von 850 K thermisch belastet (Probe-850K_{Ar}). Die ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR Spektren der Probe-850K (rot) und der Probe-850K_{Ar} (schwarz) in Abbildung 4-11 zeigen dieselben Resonanzen. Vor allem im chemischen

Verschiebungsbereich von 35 ppm und 15 ppm ist kein Unterschied in der Signallage festzustellen. Die Intensität dieser Resonanzen nimmt in dem Spektrum der Probe-850K_{Ar} sogar zu, sodass die Bildung eines P-N-Strukturmotivs als Ursache für diese Signale auszuschließen ist.

4.1.4.3 Stabilisierung des Chars durch Ausbildung eines Phosphatnetzwerks?

Zum Nachweis von Diphosphaten bzw. Phosphatnetzwerken in Probe-850K wurde das zuvor beschriebene ³¹P-DQ-MAS-NMR-Experiment genutzt. Abbildung 4-12 zeigt das 1D-³¹P-DQ-NMR-Spektrum (rot) im Vergleich zum ³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR-Experiment (schwarz). Die Spektren sind auf die gleiche Akkumulationszahl normiert. Erst in 400facher Vergrößerung (Einschub) sind im ³¹P-DQ-MAS-NMR-Spektrum schwache Signale bei 0 ppm und 12 ppm zu erkennen. Diese geringen Signalintensitäten können neben der Ausbildung von geringen Anteilen von Diphosphaten auch eine zweite Ursache haben. Die Grundlage des ³¹P-DQ-MAS-NMR-Experiments ist die homonukleare ³¹P-³¹P dipolare Kopplung, welche durch den Raum und nicht entlang von Bindungen wirkt. Deshalb kann die Ausbildung von solch einer geringen Doppelquantenintensität durch einen statistischen Effekt verursacht worden sein. Das heißt, zwei isolierte Orthophosphat- bzw. Phosphonat-Einheiten liegen zufällig in räumlicher Nähe zueinander vor und erzeugen somit ein Doppelquantensignal.

Der Hauptanteil des Phosphors liegt als isolierte Phosphonat- und Orthophosphat-Strukturen vor. In dem System PC/SiR/BDP wird die schützende und stabilisierende Wirkung des Flammenschutzmittels BDP nicht durch Bildung eines Phosphatnetzwerks verursacht.

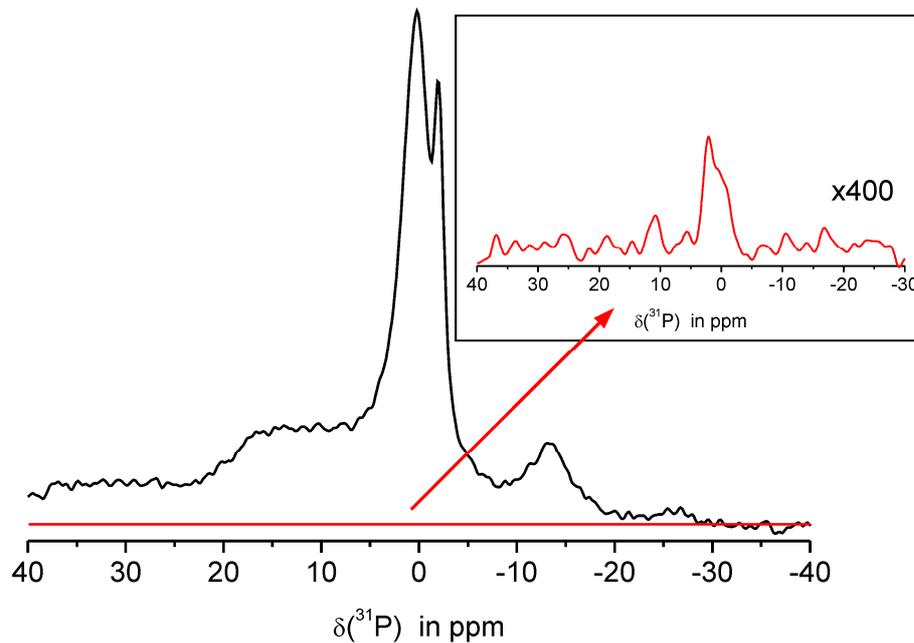


Abbildung 4-12: ^{31}P -DQ-NMR-Spektrum (rot) im Vergleich zu ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (schwarz) zur Veranschaulichung der sehr! geringen Doppelquantenintensität. Die 400fache Vergrößerung zeigt die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -DQ-MAS-NMR-Signale.

4.1.4.4 ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-REDOR-MAS-NMR-Experiment

Die räumliche Nähe des Chars zu den Phosphor-Spezies (Phosphonate und Orthophosphate) in Probe-850K wurde mit Hilfe des ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-REDOR-MAS-NMR-Experiments untersucht. Um möglichst kurze Messzeiten zu ermöglichen, wurde die Anregung der ^{13}C -Kerne durch ^1H - ^{13}C -Kreuzpolarisation gewählt. Die resultierenden ^{13}C -NMR-Spektren repräsentieren also nur den Anteil des Chars, welcher ^1H -Kerne in der Umgebung aufweist und somit eine Kreuzpolarisation ermöglicht. Abbildung 4-13 zeigt die resultierenden ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-REDOR-MAS-NMR-Spektren für eine kurze Evolutionszeit von 0,16 ms (links) und eine lange Evolutionszeit von 16 ms (rechts).

Für die Evolutionszeit von 0,16 ms sind die resultierenden NMR-Spektren des Referenzexperiments (S_0) und des Spektrums, welches unter Einkopplung der ^{13}C - ^{31}P -Dipolwechselwirkung (S) aufgenommen wurde, identisch. Im resultierenden Differenzspektrum (ΔS) ist deshalb keine Resonanz erkennbar.

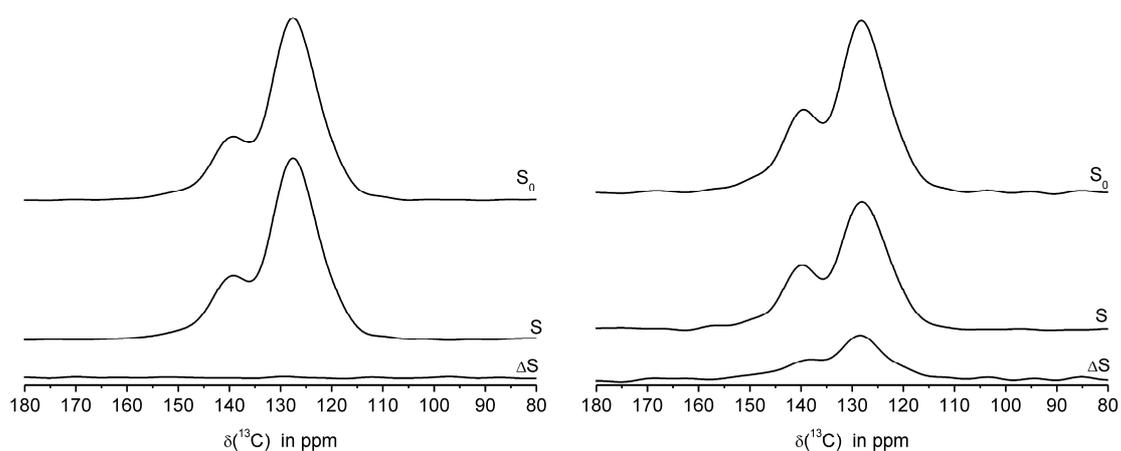


Abbildung 4-13: ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-REDOR-MAS-NMR-Spektren des Systems PC/SiR/BDP der Probe-850K für die Evolutionszeiten 0,16 ms (linke Seite) und 16 ms (rechte Seite).

Für längere Evolutionszeiten, wie z.B. 16 ms, führt die Einkopplung der ^{13}C - ^{31}P -Dipolwechselwirkung zu einer Abnahme der Signalintensitäten (S). Im resultierenden Differenzspektrum ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die Resonanz bei 140 ppm als auch die Resonanz bei 130 ppm in ihrer Intensität abnehmen. Phosphorkerne befinden sich somit in räumlicher Nähe zum Char. Wie groß der Abstand zwischen ^{31}P - und ^{13}C -Kernen ist, kann mit diesem Experiment jedoch nicht ermittelt werden. Die Linienform des Charanteils, der ^{31}P -Kerne in der Umgebung aufweist, ist nahezu identisch mit der Linienform des Charanteils, welcher keine ^{31}P -Kerne in unmittelbarer Nachbarschaft besitzt. Diese Linienformen können auch mit einem Simulationsprogramm wie DMfit¹¹⁵ nicht zuverlässig voneinander getrennt werden, sodass keine aussagekräftigen REDOR-Kurven erhalten werden können, welche zur Abstandsbestimmung notwendig sind.

Die ^{31}P -Kerne in räumlicher Nähe zum Char können sowohl aus Phosphonaten als auch aus Orthophosphaten stammen. Zur Unterscheidung kann jedoch kein $^{31}\text{P}\{^{13}\text{C}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment durchgeführt werden, da die geringe natürliche Häufigkeit des ^{13}C -Isotops ($\sim 1\%$) in den ^{31}P -NMR-Spektren zu einer maximalen Dephasierung von 1% führt. Zur genaueren Charakterisierung der ^{31}P -Kerne in Nachbarschaft zum Char wurden deshalb andere NMR-Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse in den beiden nächsten Kapiteln vorgestellt werden.

4.1.4.5 ^1H - ^{31}P -CP-HETCOR-MAS-NMR an Probe-850K

Das ^1H - ^{31}P -CP-HETCOR-MAS-NMR-Experiment an Probe-850K dient zur Charakterisierung der ^1H -Umgebung der Phosphonate und Orthophosphate. Um die Auflösung der Linienform in der ^1H -Dimension zu verbessern, wurde eine ^1H -Echo-Selektion vor dem Kreuzpolarisationsschritt durchgeführt. Abbildung 4-14 zeigt das resultierende 2D-NMR-Spektrum. Die kurze Kreuzpolarisationszeit von $\tau_{\text{CP}} = 250 \mu\text{s}$ wurde gewählt, um ^1H -Spindiffusion zu minimieren. Die Auswirkungen der variierten Kontaktzeiten auf die ^{31}P -Linienform sind oberhalb des Konturdiagramms für $\tau_{\text{CP}} = 250 \mu\text{s}$ (rot) und $\tau_{\text{CP}} = 4 \text{ms}$ (schwarz) dargestellt. Bei gleicher Anzahl von Akkumulationen ist die Signalintensität für $\tau_{\text{CP}} = 250 \mu\text{s}$ geringer.

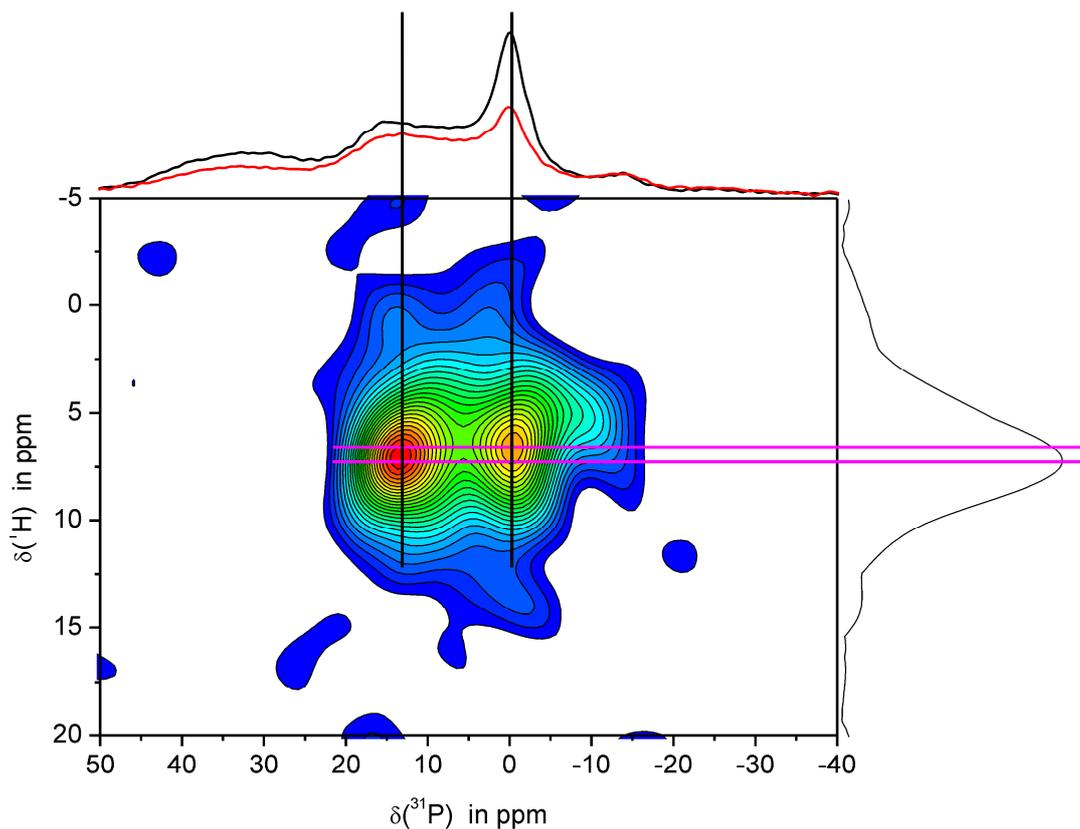


Abbildung 4-14: ^1H - ^{31}P CP-HETCOR-MAS-NMR-Experiment unter Verwendung einer ^1H -Echo-Selektion vor dem Kreuzpolarisationsschritt an Probe-850K. Oben: ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren für $\tau_{\text{CP}} = 250 \mu\text{s}$ (rot) und $\tau_{\text{CP}} = 4 \text{ms}$ (schwarz). Rechts: eindimensionale ^1H -Summenprojektion des 2D-NMR-Spektrums. Die untersten Höhenlinien-Niveaus stellen das elektronisch bedingte Rauschen dar.

Das Konturdiagramm zeigt deutlich zwei Korrelationssignale bei 15 ppm (^{31}P) / 7 ppm (^1H) und 0 ppm (^{31}P) / 6,5 ppm (^1H). Der ^1H -Verschiebungsbereich von 6 ppm bis 7 ppm ist typisch für aromatische Protonen, überlappt aber mit dem ^1H -Verschiebungsbereich von P-OH-Motiven (7 ppm bis 12 ppm) wie zum Beispiel in Hydrogenphosphaten^{118,119}. Zumindest eine der Phosphonatspezies (15 ppm-Resonanz) und auch Orthophosphat weisen also aromatische Protonen in ihrer Umgebung auf oder aber es handelt sich um P-OH-Struktur motive. Eine Korrelation des Phosphonats und des Orthophosphats mit aliphatischen Protonen kann ausgeschlossen werden.

Die Signale bei 35 ppm und -12 ppm sind aufgrund des S/N-Verhältnisses zu schwach, um im Konturdiagramm beobachtet zu werden.

4.1.4.6 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment an Probe-850K

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment an Probe-850K dient zur Bestimmung von ^1H - ^{31}P -Abständen der Phosphonat- und Phosphatspezies. Mittels dieser Abstände kann zwischen P-OH Struktur motiven und Aromatensubstituenten des Phosphonats bzw. Phosphats unterschieden werden.

Abbildung 4-15 zeigt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren für zwei Evolutionszeiten (0,074 ms und 3,40 ms).

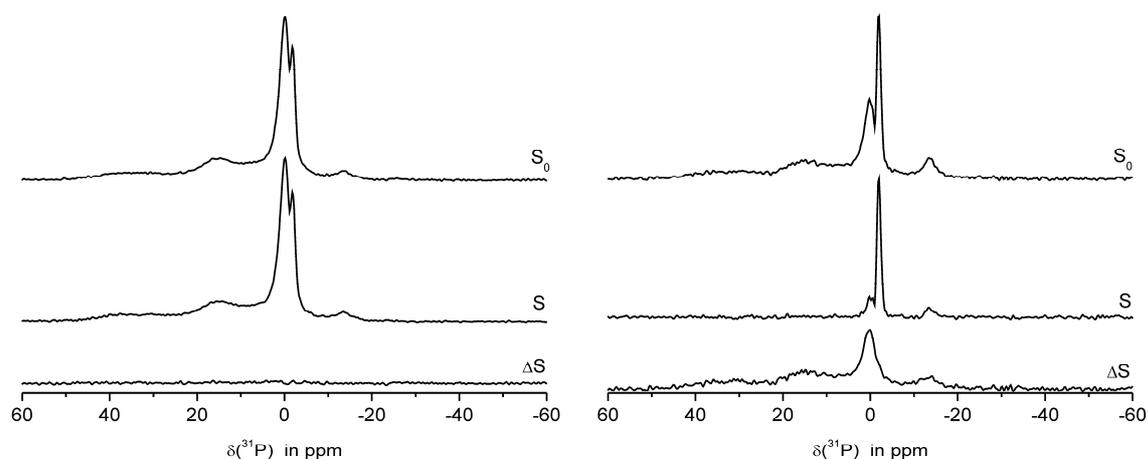


Abbildung 4-15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren der Probe-850K des Systems PC/SiR/BDP für die Evolutionszeiten 0,074 ms (linke Seite) und 3,40 ms (rechte Seite).

Für die Evolutionszeit von 0,074 ms (Abbildung 4-15, linke Seite) sind die resultierenden NMR-Spektren des Referenzexperiments (S_0) und des Spektrums (S), welches unter Einkopplung der ^{31}P - ^1H -Dipolwechselwirkung aufgenommen wurde, nahezu identisch. Es tritt lediglich eine Intensitätsverminderung von 8% der Resonanzen bei 35 ppm und 15 ppm im Spektrum S auf, im resultierenden Differenzspektrum (ΔS) ist deshalb in der Abbildung keine Resonanz erkennbar.

Für längere Evolutionszeiten wie 3,4 ms (Abbildung 4-15, rechte Seite), führt die Einkopplung der ^{31}P - ^1H -Dipolwechselwirkung zu einer Abnahme der Signalintensitäten (S). Im resultierenden Differenzspektrum (ΔS) ist deutlich zu erkennen, dass die Resonanzen der Phosphonate (35 ppm und 15 ppm), die Orthophosphat-Resonanz bei 0 ppm und die Resonanz bei -12 ppm an Intensität abnehmen. Die Orthophosphat-Resonanz bei -2 ppm zeigt auch bei dieser längsten Evolutionszeit keine Abnahme in ihrer Signalintensität. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Experimente (Kapitel 4.1.2.2). Schon hier wurde gezeigt, dass die chemische Umgebung dieser Orthophosphatspezies protonenfrei ist.

Da die Signale der Phosphonate und Orthophosphate überlappen, wurde zur Separation eine Linienformanalyse mit DMfit¹¹⁵ durchgeführt. Abbildung 4-16 zeigt diese Linienformanalyse am Beispiel eines NMR-Spektrums S_0 für eine Evolutionszeit von 0,074ms. Die Linienformen der Resonanzen bei 0 ppm und bei -12 ppm zeigen deutlich, dass beide aus mindestens zwei Komponenten bestehen. Dabei handelt es sich jeweils um eine Komponente mit großer Linienbreite, während die andere eine geringere Linienbreite aufweist. Deshalb wurde eine Linienformanalyse mit insgesamt sieben Gausskurven benutzt. Mit diesen Kurven wurden die S- und S_0 -NMR-Spektren für alle Evolutionszeiten erfolgreich angepasst. Neben der Orthophosphatresonanz bei -2 ppm zeigt auch die Komponente mit geringer Halbwertsbreite des Signals bei -12 ppm keine Intensitätsabnahme, weshalb beide in der nachfolgenden REDOR-Simulation zur ^1H - ^{31}P -Abstandsbestimmung nicht berücksichtigt werden.

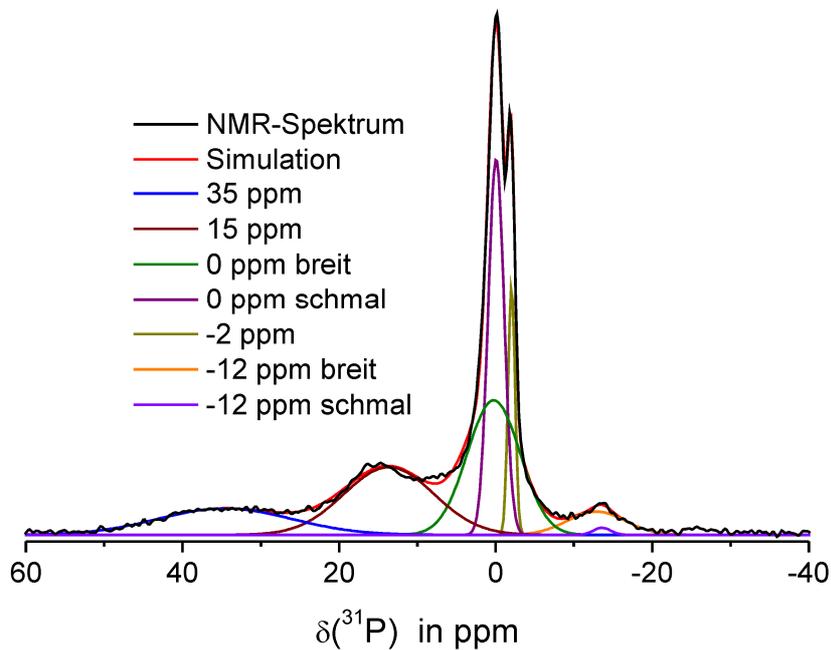


Abbildung 4-16: Linienform-Simulation mit DMfit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren am Beispiel des S_0 -Spektrums für eine Evolutionszeit von 0,074 ms. Zur Simulation wurden sieben Gausskurven verwendet.

Erst durch die Integration der separierten Linienformen in den NMR-Spektren S und S_0 kann die Abnahme der Signalintensitäten quantifiziert werden. Die Auftragung der durch Linienformsimulation gewonnenen normierten Differenzsignal-Intensitäten $(\Delta S/S_0)$ gegen die Evolutionszeit liefert die REDOR-Kurven für die separierten ^{31}P -Resonanzen.

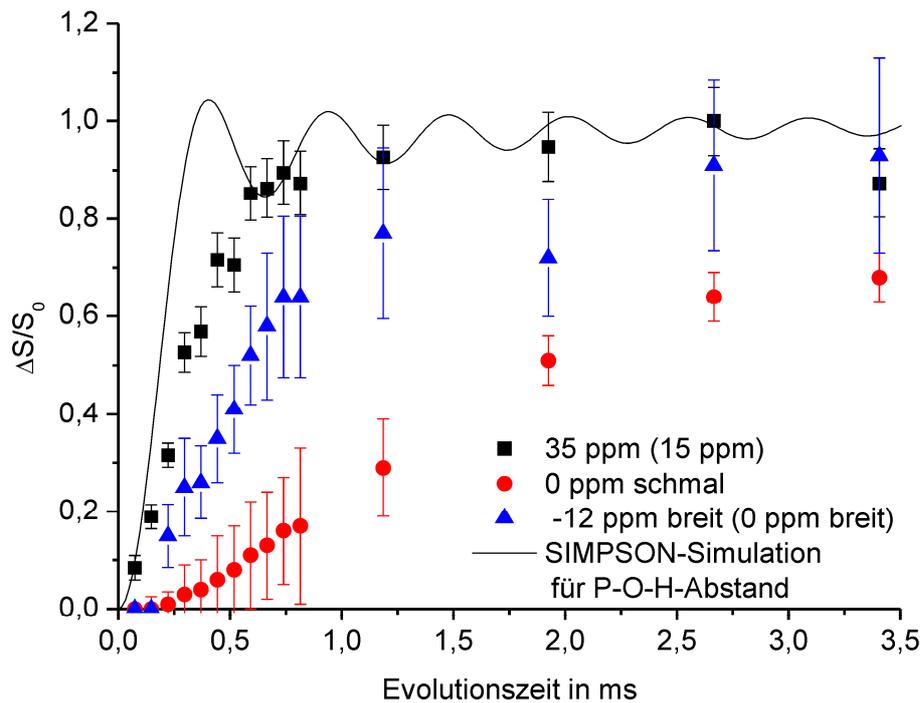


Abbildung 4-17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-Kurven der Probe-850K für die Resonanzen bei 35 ppm (schwarze Quadrate), -12 ppm (Komponente mit hoher Linienbreite, blaue Dreiecke) und 0 ppm (Komponente mit geringerer Linienbreite, rote Punkte). Die schwarze Linie zeigt eine REDOR-Simulation mit dem SIMPSON-Programmpaket⁶⁵ eines ^{31}P - ^1H -Zweispinsystems mit dem P-OH-Abstand von $0,22 \text{ nm}^{120}$. Die REDOR-Kurve der Resonanz bei 15 ppm verläuft ähnlich zu derjenigen bei 35 ppm; die der breiten Komponente bei 0 ppm ähnlich zu der des Signals bei -12 ppm (breit).

Abbildung 4-17 zeigt die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-Kurven der Resonanzen bei 35 ppm (Phosphonat), 0 ppm (Komponente mit geringer Linienbreite, Orthophosphat) und -12 ppm (Komponente mit hoher Linienbreite). Die REDOR-Kurve der Resonanz bei 15 ppm ist nahezu identisch mit derjenigen der 35 ppm-Resonanz. Diese Kurve ist deshalb in der Abbildung 4-17 nicht dargestellt. Gleiches gilt für die REDOR-Kurven der Resonanzen bei -12 ppm und der breiten Komponente des Signals bei 0 ppm. Zusätzlich ist in Abbildung 4-17 eine simulierte REDOR-Kurve für ein ^{31}P - ^1H -Zweispinsystem mit einem ^{31}P - ^1H -Abstand von $0,22 \text{ nm}$ dargestellt. Dieser Abstand tritt üblicherweise in P-OH-Strukturmotiven auf¹²⁰. Ein Vergleich der simulierten REDOR-Kurve für den P-OH-Abstand mit den experimentellen Daten zeigt einen deutlich steileren Kurvenverlauf in der Simulation. Des Weiteren zeigen die Formen der experimentellen REDOR-Kurven, dass es sich nicht um ^{31}P - ^1H -Zweispinsysteme, sondern um ^{31}P - ^1H -Multispinsysteme handelt. Eine genaue Fehlerbetrachtung durch

jeweils drei Wiederholungsmessungen für jeden Datenpunkt (also insgesamt sechs Experimente) war aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Deshalb wurden zur Fehlerabschätzung zusätzlich REDOR-Kurven durch Faktorisierung der Signalintensitäten und durch direkte Integration der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren mit festen Integralgrenzen generiert. Aufgrund der Überlappung der einzelnen Resonanzen sind diese so erzeugten REDOR-Kurven mit einem großen Fehler behaftet, geben aber trotzdem einen Hinweis auf den Fehler der REDOR-Kurven nach Kurvenanpassung mit DMfit. In Abbildung 4-17 ist diese Abweichung durch alternative Auswertungen durch die Fehlerbalken repräsentiert.

Da sowohl Phosphonat als auch Phosphat ^{31}P - ^1H -Multispinsysteme ausbilden, können nur die kürzest-möglichen Abstände mittels Kurvenanpassungen für den geometrie-unabhängigen Bereich der REDOR-Kurven berechnet werden (Kapitel 2.2.7).

Abbildung 4-18 zeigt diese Kurvenanpassungen mittels Näherungen erster und zweiter Ordnung am Beispiel der REDOR-Kurven für die Resonanz bei 15 ppm (oben) und die Komponente hoher Linienbreite bei 0 ppm (unten). Tabelle 4-2 gibt die berechneten P-H-Abstände der einzelnen Phosphonat- und Phosphat-Spezies wieder. Die Fehlergrenzen ergeben sich aus den entsprechenden Kurvenanpassungen der REDOR-Kurven nach den oben genannten alternativen Auswertemethoden.

Tabelle 4-2: Minimale ^{31}P - ^1H -Abstände aus mathematischer Kurvenanpassung

Resonanz	Abstand nach Kurven- anpassung erster Ordnung	Abstand nach Kurven- anpassung zweiter Ordnung	Mittelwert
Phosphonat 35 ppm	$0,25 \pm 0,01$ nm	$0,26 \pm 0,01$ nm	$0,25 \pm 0,01$ nm
Phosphonat 15 ppm	$0,26 \pm 0,01$ nm	$0,26 \pm 0,01$ nm	$0,26 \pm 0,01$ nm
Orthophosphat breit 0 ppm	$0,29 \pm 0,04$ nm	$0,31 \pm 0,05$ nm	$0,30 \pm 0,05$ nm
Orthophosphat schmal 0 ppm	$0,45 \pm 0,03$ nm	$0,45 \pm 0,03$ nm	$0,45 \pm 0,03$ nm
-12 ppm breit	$0,31 \pm 0,05$ nm	$0,32 \pm 0,05$ nm	$0,32 \pm 0,05$ nm

Die tatsächlichen Abstände innerhalb eines Multispinsystems sind länger, da sich die Dipolkopplungen für verschiedene P-H-Abstände gemäß Gleichungen 2-35 und 2-36

annähernd additiv verhalten. Die experimentellen minimalen P-H-Abstände sind somit deutlich länger als in P-OH Strukturen, sodass in dieser Probe somit keine P-OH-Struktur motive vorliegen.

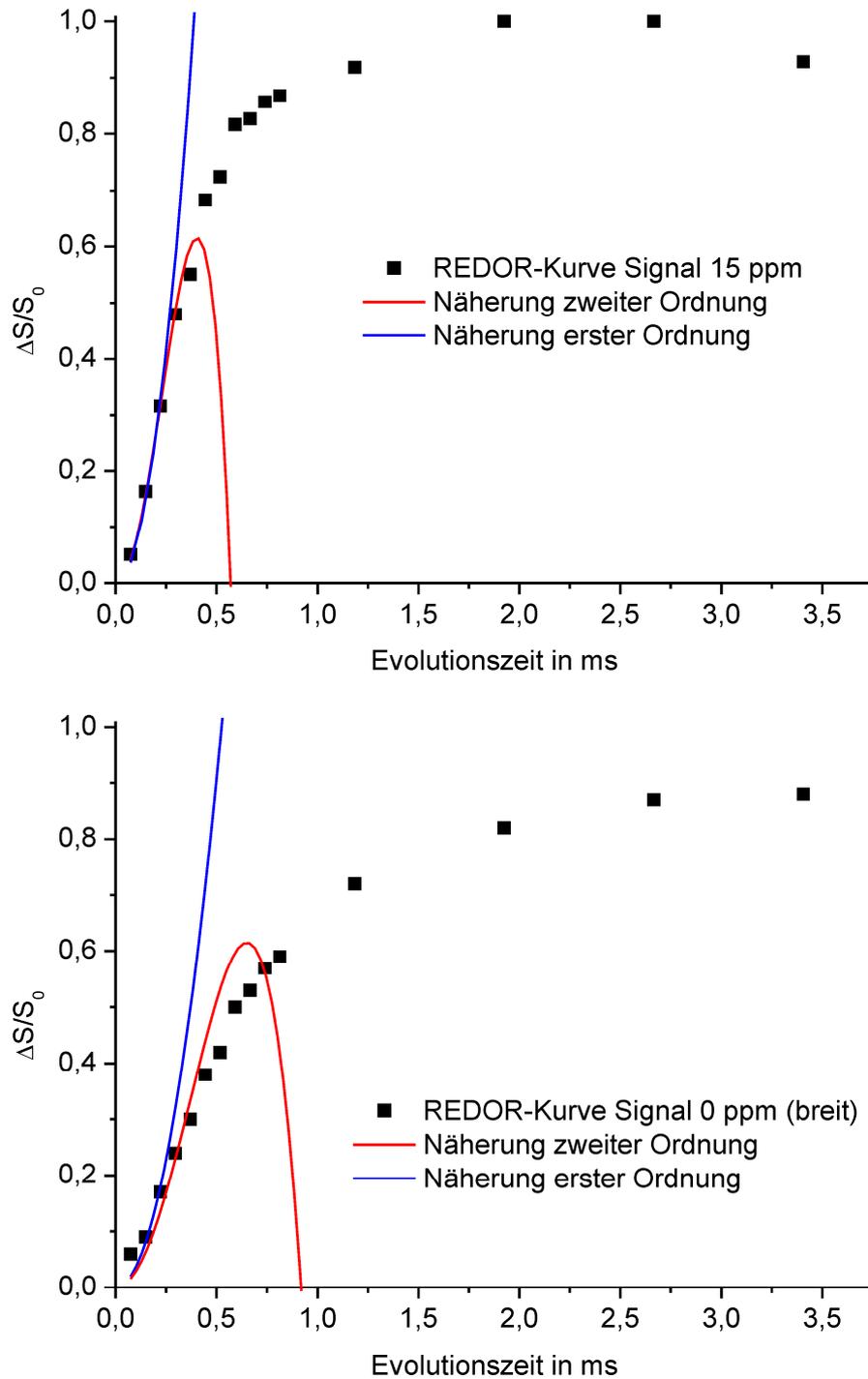


Abbildung 4-18: Kurvenanpassung der REDOR-Kurven mittels Näherungen erster (blaue Kurve) und zweiter (rote Kurve) Ordnung für die Phosphonat-Resonanz bei 15 ppm (oben) und für die Komponente hoher Linienbreite der Orthophosphat-Resonanz bei 0 ppm (unten).

Die aus Einkristall-Strukturen bestimmten P-H-Abstände in Triphenylphosphat¹²¹ zeigen, dass der Abstand zwischen dem α -Proton des Aromaten und dem Phosphoratom 0,26 nm beträgt (Abbildung 4-19, linke Seite). Für die Phosphonat-Resonanzen wurde ein minimaler Abstand von 0,25 nm zu aromatischen Protonen berechnet. Die gute Übereinstimmung dieser Abstände zeigt, dass auch in den Phosphonaten der minimale P-H-Abstand von 0,25 nm auf eine Bindung des Phosphats an Aromaten, also an die kondensierten Aromaten des Chars, deutet (Abbildung 4-19, rechte Seite).

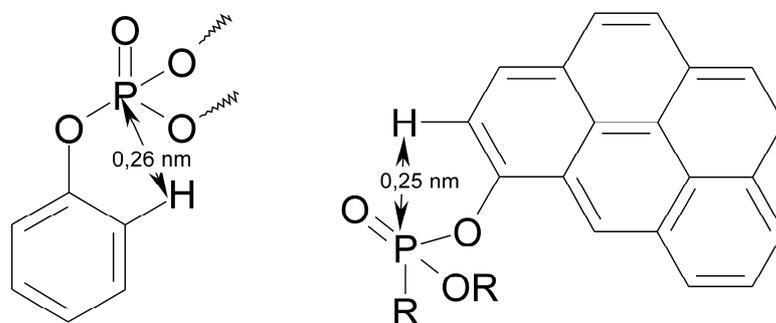


Abbildung 4-19: Linke Seite: P-H-Abstand zwischen α -H und Phosphoratom in aromatischen Phosphatestern (Ausschnitt aus Strukturformel). Rechte Seite: Strukturelle Darstellung der Bindung eines Phosphonats an polyaromatischen Char mit dem minimalen P-H-Abstand von 0,25 nm. Der Substituent R steht ebenfalls für kondensierte aromatische Systeme.

Die P-H-Abstände für die Komponenten hoher Linienbreite bei 0 ppm (Orthophosphat) und -12 ppm sind mit 0,35 nm sogar größer als die P-H-Abstände in anorganischen Phosphaten wie Brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)¹²². Hier beträgt der kürzeste Abstand zwischen Protonen des Kristallwassers und dem Phosphoratom 0,3 nm. Der P-H-Abstand für die Orthophosphat-Komponente mit geringerer Linienbreite ist mit 0,4 nm sogar noch größer. Auch diese drei Komponenten scheinen also in den aromatischen Char eingebaut zu werden, die großen Abstände deuten jedoch auf einen Einbau innerhalb protonenarmer Regionen des aromatischen Chars hin.

4.1.5 Untersuchung von Brandrückständen des Systems PC/SiR/BDP

Die Brandrückstände von PC/SiR/BDP nach Cone-Calorimeter-Versuchen wurden mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Dadurch können strukturelle Veränderungen des Polymersystems während eines Brandes mit denen einer thermischen Belastung unter anaeroben Bedingungen verglichen werden. Zur Untersuchung mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie werden dem Brandrückstand zwei Proben entnommen; die lose Kruste, welche die Oberfläche des Rückstands repräsentiert, und die Pyrolysezone aus dem Inneren des Brandrückstands. Die Proben wurden manuell separiert.

4.1.5.1 ^{13}C -MAS-NMR-Experimente am Brandrückstand von PC/SiR/BDP

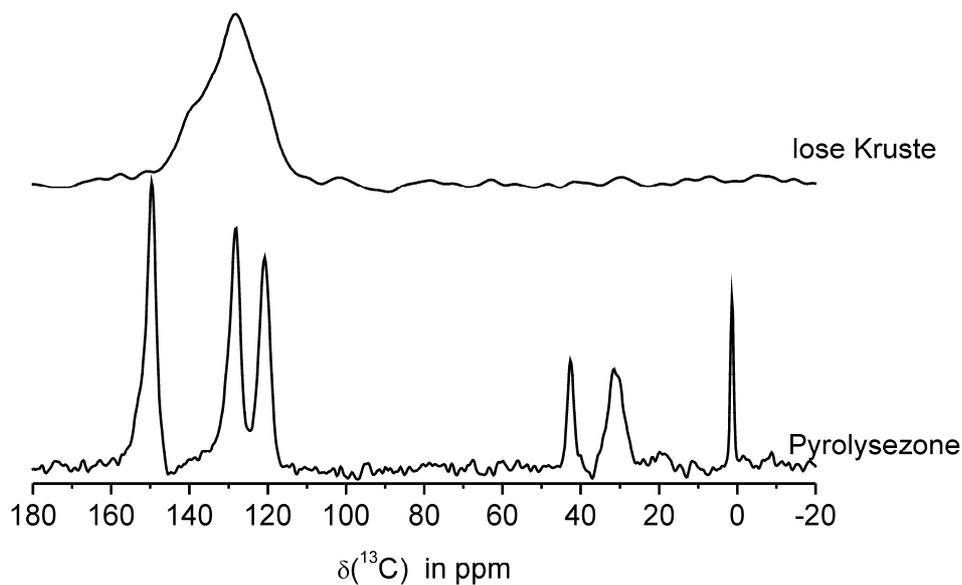


Abbildung 4-20: ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren des Brandrückstands von PC/SiR/BDP nach Cone-Calorimeter-Tests (oben: lose Kruste, unten: Pyrolysezone).

Die ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Brandrückstände von PC/SiR/BDP nach Cone-Calorimeter-Versuchen sind in Abbildung 4-20 dargestellt.

Das NMR-Spektrum der Pyrolysezone zeigt alle ^{13}C -Resonanzen des Ausgangsmaterials gemäß Tabelle 4-1. Das Kombinationssignal $C_{\text{carbox}}/C_{\text{arom}}$ bei

160 ppm ist in diesem Spektrum das Signal höchster Amplitude. Die ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Rückstände nach thermischer Belastung (Abbildung 4-3) zeigen, dass diese Resonanz bis zu einer Temperatur von 730 K die größte Amplitude besitzt. Die Signalamplitude der Resonanz des Methylkohlenstoffs des PDMS der Probe-730K (thermische Belastung) ist jedoch deutlich geringer als die Amplitude dieses Signals im ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der Pyrolysezone. Während eines Brandes dieses Polymersystems liegen die in der Pyrolysezone erreichten Temperaturen also unterhalb von 730 K. Der Abbau des Polymers in der Pyrolysezone ist somit nach den Ergebnissen der TG-Messungen mit der ersten Abbaustufe des Polymers korrelierbar.

Das ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der losen Kruste von PC/SiR/BDP (Abbildung 4-20, oben) nach Brandversuchen im Cone-Calorimeter zeigt ausschließlich die in Kapitel 4.1.2.1 diskutierten aromatischen Kohlenstoffresonanzen bei 140 ppm und 130 ppm. Die lose Kruste ist also mit Proben nach thermischer Belastung bei Temperaturen von mehr als 800 K vergleichbar und zeigt ebenfalls die charakteristischen Resonanzen des Chars. Da Probe-850 K in ihrem Aufbau homogener ist als die lose Kruste des Brandrückstands, welche durch manuelle Separation gewonnen wurde, sind die weiterführenden Festkörper-NMR-Experimente an Probe-850K durchgeführt worden (siehe Kapitel 4.1.4). Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an Probe-850K gelten allerdings ebenfalls für die lose Kruste des Brandrückstands.

4.1.5.2 ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente am Brandrückstand von PC/SiR/BDP

Die ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Brandrückstände des Polymersystems PC/SiR/BDP nach Cone-Calorimeter-Tests zeigt Abbildung 4-21.

In der Pyrolysezone liegen immer noch intakte BDP-Struktureinheiten vor, wie das ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4-21, unten) anhand des BDP-Signals bei -21 ppm zeigt. Sowohl das ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum als auch das ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum zeigen also eine Korrelation der Pyrolysezone mit dem ersten Abbauschritt der TG-Messungen.

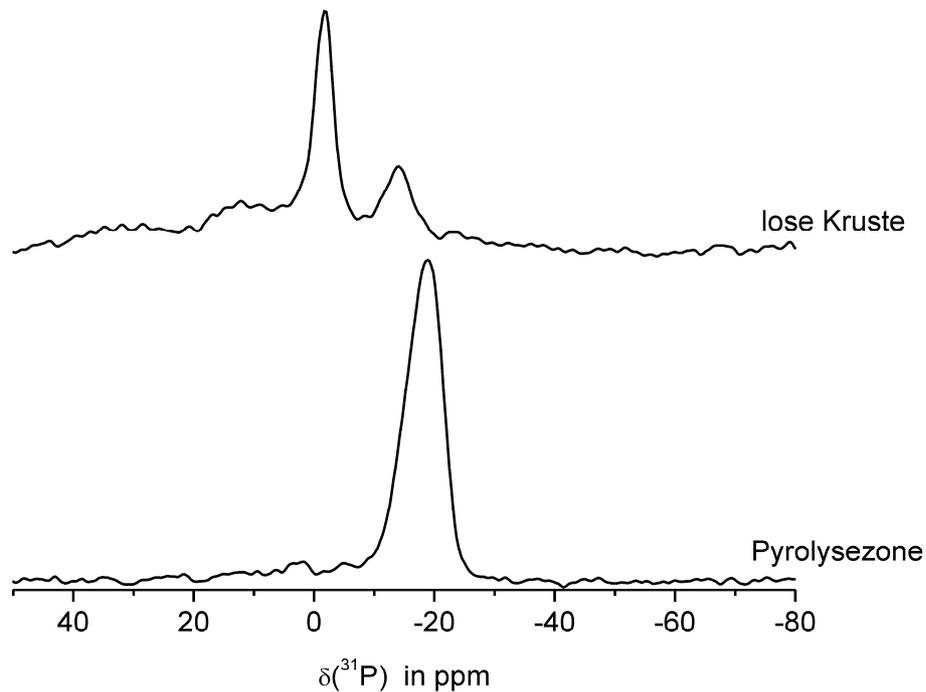


Abbildung 4-21: ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren des Brandrückstands von PC/SiR/BDP nach Cone-Calorimeter-Versuchen (oben: lose Kruste, unten: Pyrolysezone).

In dem ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der losen Kruste (Abbildung 4-21, oben) sind deutlich die zuvor diskutierten Resonanzen (Kapitel 4.1.2.2) von Phosphonaten bei 35 ppm und 15 ppm, von Orthophosphat bei 0 ppm sowie eine Resonanz bei -12 ppm zu erkennen. Diese Resonanzen werden ebenfalls in den ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Proben nach thermischer Belastung bei Temperaturen von mehr als 800 K beobachtet. Der Abbau des Polymersystems in der losen Kruste ist also vergleichbar mit dem Temperaturbereich der zweiten Abbaustufe unter thermischer Belastung. Im Unterschied zu den Proben nach thermischer Belastung fehlt jedoch in dem ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der losen Kruste die zweite Orthophosphat-Resonanz bei -2 ppm. Eine mögliche Ursache für das Fehlen dieser Resonanz liegt in der kurzen Brenndauer von 50 s, bevor die Probe abgeschreckt wird. Diese Zeit ist im Vergleich zu der Dauer der thermischen Belastung (30 min bei Maximaltemperatur) zu kurz, sodass die Ausbildung von kristallineren Phasen wie der zweiten Orthophosphat-Spezies (trotzdem röntgenamorph) nicht stattfinden kann.

4.2 Der Einfluss von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) in Kombination mit Zinkborat auf das Polymersystem Polycarbonat/Siliconacrylat-Kautschuk

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Kombination von BDP und ZnB als Flammenschutzmittel für das Polymersystem PC/SiR untersucht. Die Kombination von BDP und ZnB führt zum Beispiel in PC/ABS-Systemen²⁶ zu einem synergistischen Effekt, welcher sich in einer erhöhten Charbildung während Brandtests äußert. Analog zu dem System PC/SiR/BDP wird auch für das System PC/SiR/BDP/ZnB zunächst eine Grundcharakterisierung der strukturellen Änderungen nach thermischer Belastung vorgenommen. Im Vergleich dazu werden ebenfalls Brandrückstände des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach Cone-Calorimeter-Experimenten untersucht.

Der feste Rückstand nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 850K wird zusätzlich mit weiterführenden Festkörper-NMR-Experimenten charakterisiert. Diese Experimente dienen zum Nachweis von Abbauprodukten, die auf Reaktion des BDP mit dem ZnB hinweisen. Außerdem wird anhand dieser weiterführenden NMR-Experimente untersucht, ob thermische Belastung in diesem System zur Ausbildung eines Boratnetzwerkes führt, welches potentiell als Schutzschicht zur Stabilisierung des Chars dienen kann.

4.2.1 Rückstände von PC/SiR/BDP/ZnB nach TG-Messungen und thermischer Belastung im Vergleich

Zur Korrelation von Gasphasen- und Festphasen-Analytik an dem System PC/SiR/BDP/ZnB werden wie in Kapitel 4.1.1.1 beschrieben, die Massenverlust-Kurven und die IR-Spektren der Rückstände nach thermischer Belastung im Rohrofen und IR-Spektren der Rückstände nach unterbrochenen TG-Messungen diskutiert.

4.2.1.1 Massenverlust-Kurven aus Rohrofen-Experimenten im Vergleich zur TG-Messung

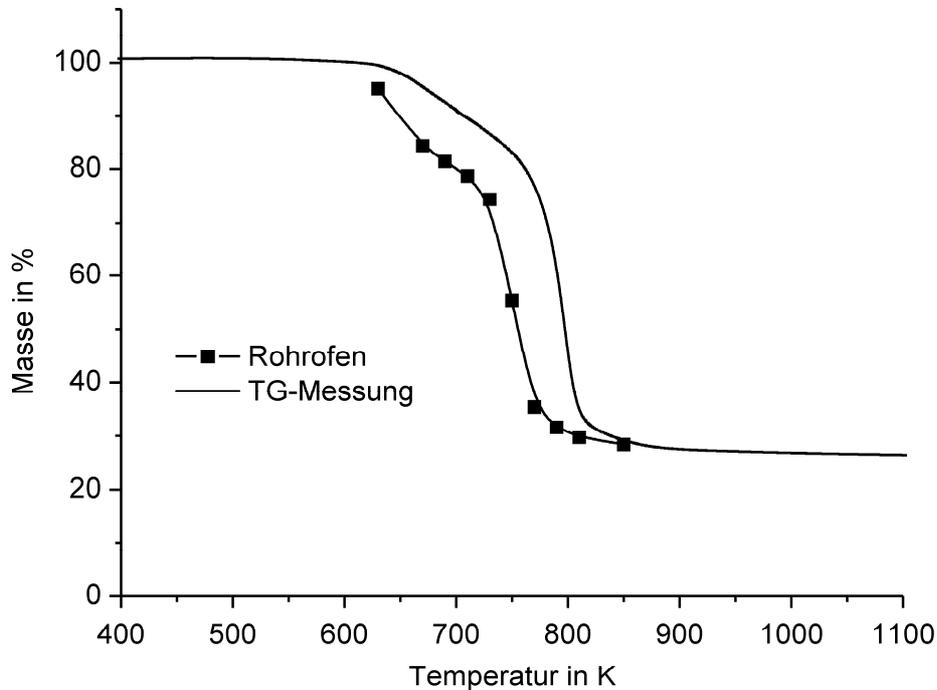


Abbildung 4-22: Masse der Rückstände des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung im Rohrofen in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu Masseverlauf während der Thermogravimetrie-Messung.

Die Auftragung des Massenverlustes des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung im Rohrofen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen im Vergleich zur TG-Messung dieses Systems ist in Abbildung 4-22 dargestellt. Wie schon beim System PC/SiR/BDP gezeigt, weisen auch hier beide Kurven einen ähnlichen Verlauf mit zwei Hauptabbauschritten und vergleichbaren Masseverlusten bei einem Temperaturunterschied von 40 K auf.

In TG-Messungen zeigt sich, dass der Einfluss von ZnB auf das Polymersystem PC/SiR/BDP nur gering ist. Der Massenverlust im ersten Hauptabbauschritt wird durch das ZnB um etwa 1,5% erhöht. Die Masse des Hochtemperatur-Rückstands wird aufgrund des inerten Materials ZnB um etwa 3,5% erhöht.

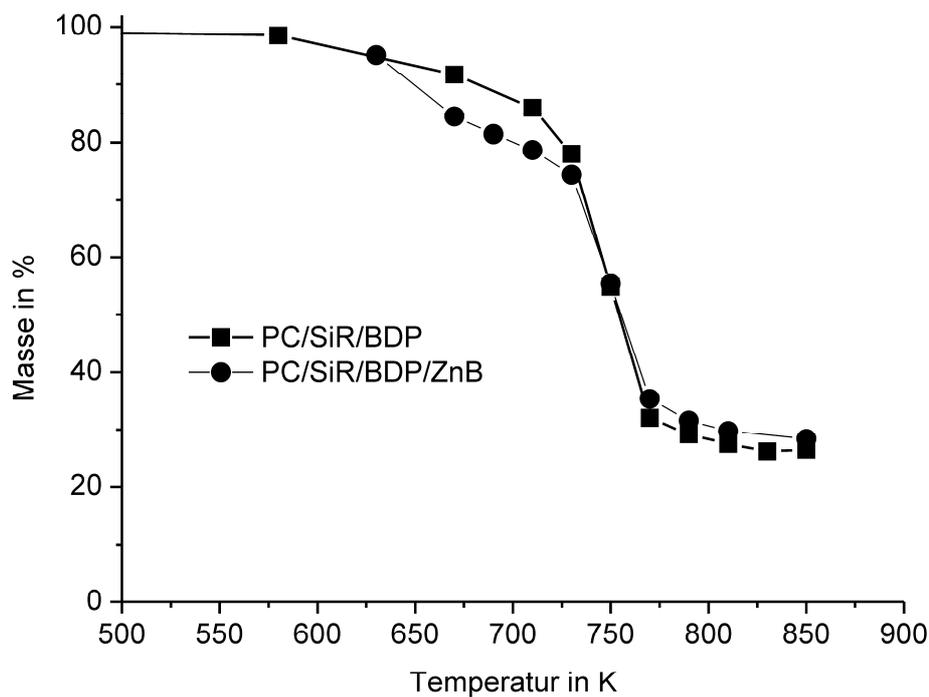


Abbildung 4-23: Massenverlust nach Rohrofen-Experimenten für die Systeme PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB im Vergleich.

Die Masseverlust-Daten nach Rohrofen-Experimenten zeigen ein etwas anderes Bild. Ein Vergleich dieser Masseverluste der Systeme PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB (Abbildung 4-23) zeigt deutlich den um etwa 10% erhöhten Massenverlust des Systems PC/SiR/BDP/ZnB während des ersten Hauptabbauschriffs. Eine konstante Temperatur im Bereich von 630 K bis 730 K für eine Zeit von 30 min führt anscheinend dazu, dass vom ZnB freigesetztes Wasser mit dem PC oder SiR reagiert und so durch Hydrolyse einen erhöhten Massenverlust bewirkt. Bereits für das System PC/ABS/BDP/ZnB¹⁰⁵ wurde beobachtet, dass die Freisetzung von Hydrolyseprodukten wie CO₂ und Phenolderivaten im Vergleich zum System PC/ABS/BDP zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist und zeitgleich mit der Freisetzung des Kristallwassers von ZnB stattfindet.

Der thermische Abbau des Systems PC/SiR/BDP/ZnB führt bei Temperaturen ab 770 K im Vergleich zu PC/SiR/BDP (Abbildung 4-23) zu einer Erhöhung des Masserückstands um 2%. Gleiches wird auch in den TG-Messungen beobachtet. Diese leichte Erhöhung des Masserückstandes wird mit dem bevorzugten Verbleib des ZnB (bzw. seiner Abbauprodukte) in der festen Phase erklärt¹⁰⁵.

4.2.1.2 ATR-FT-IR-Spektroskopie - Rückstände nach TG und Röhrofen im Vergleich

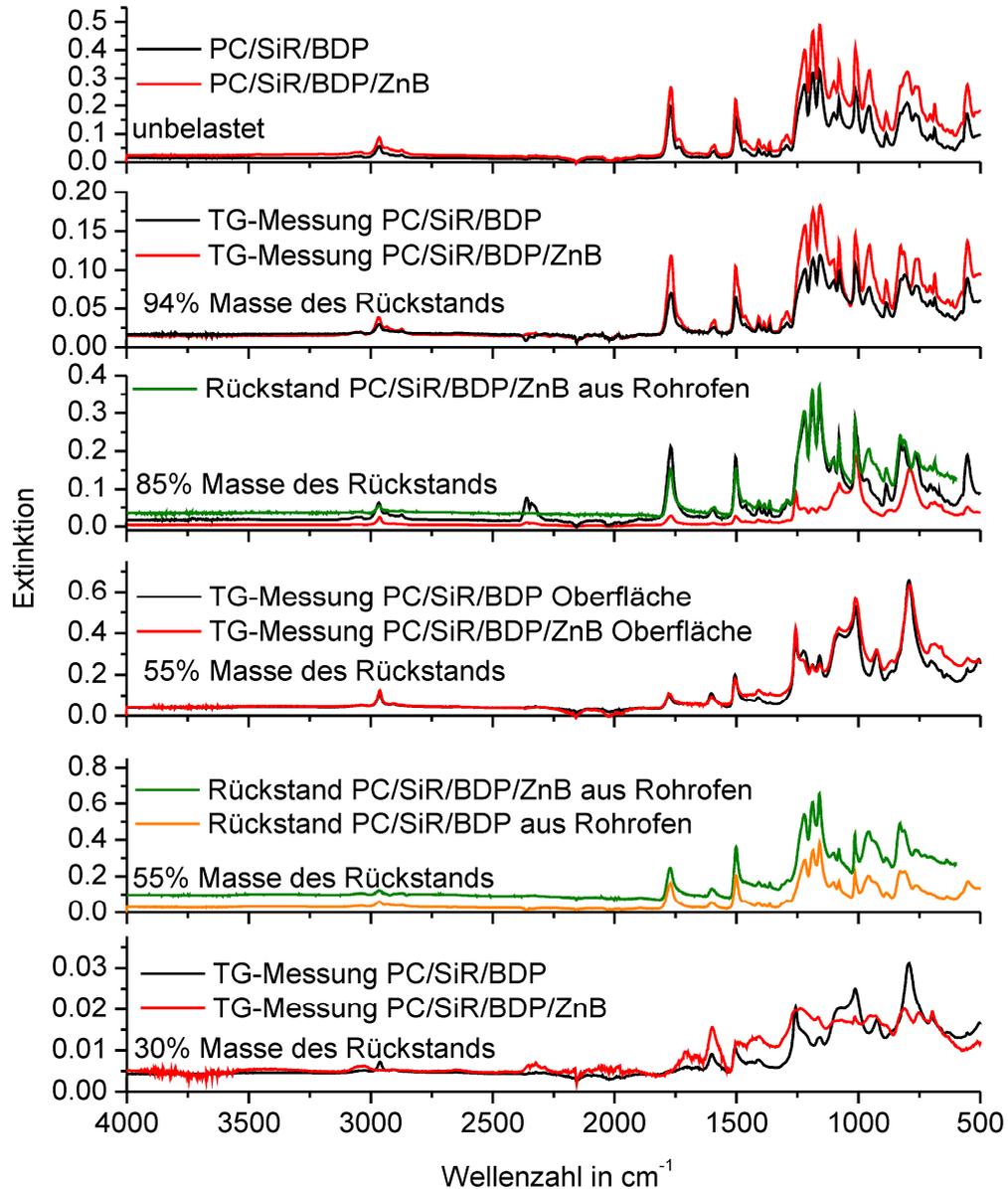


Abbildung 4-24: ATR-FT-IR-Spektren an festen Rückständen des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung im Rohrofen und unterbrochenen TG-Messungen für ausgewählte Rückstandsmassen. Im Vergleich dazu sind die ATR-FT-IR-Spektren der Rückstände des Systems PC/SiR/BDP dargestellt.

Abbildung 4-24 zeigt die ATR-FT-IR-Spektren für die verschiedenen Phasen des thermischen Abbaus von PC/SiR/BDP/ZnB anhand der Rückstände aus Rohrofen-Experimenten und unterbrochenen TG-Messungen. Zusätzlich sind die ATR-FT-IR-

Spektren von Rückständen des Systems PC/SiR/BDP zu Vergleichszwecken dargestellt.

Das ATR-FT-IR-Spektrum des unbelasteten PC/SiR/BDP/ZnB zeigt dieselben Schwingungen wie das System ohne ZnB. Auch hier sind die die C=O-Streckschwingung der Carbonatgruppe bei 1775 cm^{-1} , die asymmetrische O-C(O)-C-Streckschwingung bei 1226 cm^{-1} und 1162 cm^{-1} sowie die (CH₃)-C-(CH₃)-Gerüstschwingung bei 1195 cm^{-1} von PC⁷⁸, die P-O-Aryl-Streckschwingung⁹⁰ bei 960 cm^{-1} des BDP sowie die C-O-Streckschwingung der Acrylate PMMA⁹⁶ und PBA⁹⁵ bei 1735 cm^{-1} zu erkennen. Auch hier sind die charakteristischen Schwingungen der PDMS-Komponente des SiR nicht eindeutig zuzuordnen. Dieses gilt ebenfalls für das Additiv ZnB. Die asymmetrische B-O-Ringschwingung¹²³ liegt bei einer Wellenzahl von 1342 cm^{-1} . Eine Schwingung bei dieser Wellenzahl ist jedoch in den ATR-FT-IR-Spektren beider Systeme zu erkennen, die B-O-Schwingung überlappt also mit einer weiteren Absorptionsbande. Aus diesem Grund sind thermisch bedingte strukturelle Veränderungen des ZnB in diesem System mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie kaum nachweisbar.

Bei einer Rückstandsmasse von 94% nach TG-Messungen sind die ATR-FT-IR-Spektren beider Systeme identisch. Auch für das System mit ZnB kann man den Abbau der Acrylate anhand der Intensitätsabnahme der Acrylatschwingung bei 1735 cm^{-1} erkennen. Für eine Rückstandsmasse von 85% nach unterbrochenen TG-Messungen sind anhand der ATR-FT-IR-Spektren jedoch Unterschiede zwischen beiden Systemen zu erkennen. Das Spektrum des Systems PC/SiR/BDP zeigt bis auf die Acrylatbande noch alle Schwingungen des unbelasteten Materials, während für das System PC/SiR/BDP/ZnB bereits eine deutliche Akkumulation des PDMS auf der Probenoberfläche zu erkennen ist (siehe Kapitel 4.1.1.2). PDMS migriert also schon bei geringeren Temperaturen an die Probenoberfläche als für das System PC/SiR/BDP beobachtet. Der Rückstand von PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung im Rohofen, also Probenoberfläche und Probeninneres, zeigt jedoch insgesamt dieselben Schwingungsbanden wie das System ohne ZnB.

Für eine Rückstandsmasse von 55% sind die ATR-FT-IR-Spektren beider Systeme wieder identisch, wie der Vergleich beider Systeme anhand der Probenoberflächen

nach unterbrochenen TG-Messungen der Rückstände aus Rohrofen-Experimenten zeigt.

Das ATR-FT-IR-Spektrum des Systems PC/SiR/BDP/ZnB bei einer Rückstandsmasse von 30% (unterbrochene TG-Messung) zeigt wie schon für das System PC/SiR/BDP beschrieben, ebenfalls breite, unaufgelöste Schwingungsbanden. Auch hier führt die Charbildung dazu, dass kaum noch strukturelle Informationen aus dem Spektrum entnommen werden können.

4.2.2 Thermische Belastung PC/SiR/BDP/ZnB-Überblick

4.2.2.1 ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie

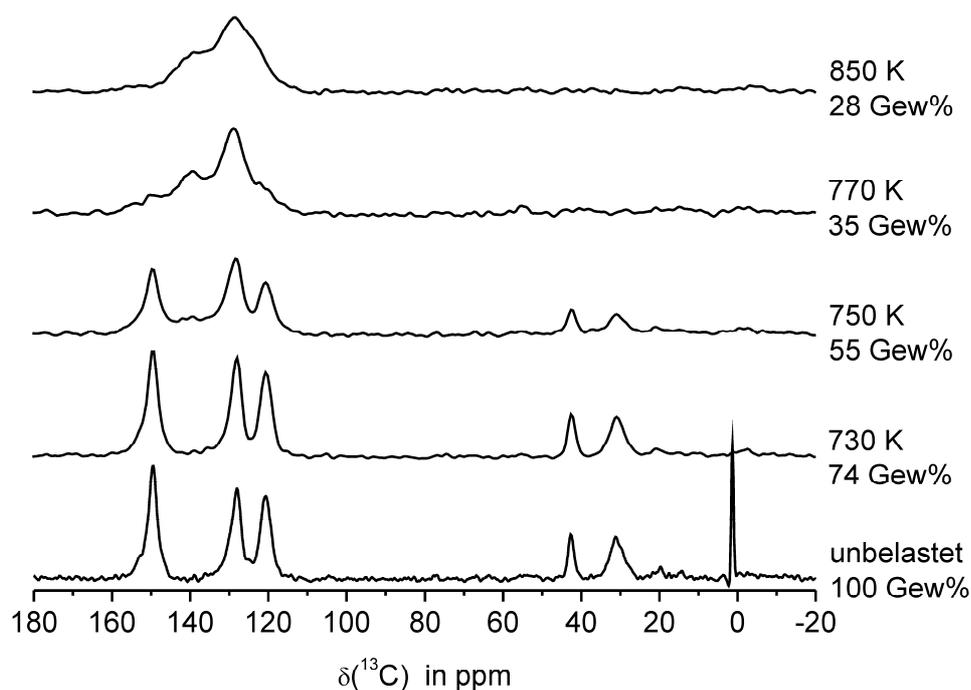


Abbildung 4-25: ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren von festen Rückständen von PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung unter N_2 -Atmosphäre im Rohrofen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Die relativen Massen der festen Rückstände nach thermischer Belastung sowie die Maximaltemperaturen sind jeweils auf der rechten Seite der NMR Spektren angegeben. Alle Spektren (Integrale) wurden auf die Einwaage normiert.

Die ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung im Rohrofen unter N_2 -Atmosphäre in

Abbildung 4-25 zeigen ein nahezu gleiches Abbauverhalten des PC und der organischen Bestandteile des BDP wie zuvor für das System PC/SiR/BDP beschrieben (Kapitel 4.1.2.1). Auch hier kann die Freisetzung von CO₂ und der Abbau der Bisphenol-A-Einheiten dem zweiten Hauptabbauschritt zugeordnet werden. Bei hohen Temperaturen wird ebenfalls aromatischer Char gebildet. Die hierfür typische Resonanz bei 140 ppm ist in den ¹³C-MAS-NMR-Spektren der Rückstände nach thermischer Belastung ab 750 K zu erkennen.

Der Abbau des SiR wird wie auch für das System PC/SiR/BDP beschrieben, dem ersten Hauptabbauschritt in der TG-Kurve zugeordnet. Ein Vergleich der ¹³C-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren von Probe-730K (Abbildung 4-3) und Probe-730K_{ZnB} zeigt, dass die charakteristische PDMS-Resonanz bei 0 ppm in dem Spektrum des Systems PC/SiR/BDP noch erkennbar ist, während sie im Spektrum des Systems PC/SiR/BDP/ZnB fehlt. Alle anderen Signale weisen in beiden Spektren jedoch vergleichbare Intensitäten auf. Die Freisetzung vom Kristallwasser des ZnB führt also anscheinend zu einem verstärkten Abbau des SiR in dem System PC/SiR/BDP/ZnB.

4.2.2.2 ³¹P -Einzelimpuls-MAS-NMR- und ¹H-³¹P-CP-MAS-NMR-Spektroskopie

Auch für das System PC/SiR/BDP/ZnB wurde der thermische Abbau des phosphathaltigen Flammenschutzmittels BDP in Abhängigkeit von der Maximaltemperatur mittels ³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die ³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 4-26 dargestellt. Die NMR-Spektren der Rückstände nach thermischer Belastung bei Maximaltemperaturen von bis zu 790 K sind nahezu identisch zu jenen des Systems PC/SiR/BDP. Auch im System PC/SiR/BDP/ZnB werden zunächst Phosphatester vom Typ (Ar)₂RPO₄ und ArR₂PO₄ (Abbildung 4-5) gebildet. Wie zuvor für das System ohne zusätzliches ZnB beschrieben, wird diese erste Abbaustufe des Flammenschutzmittels BDP dem Beginn des zweiten Hauptabbauschritts des Systems zugeordnet.

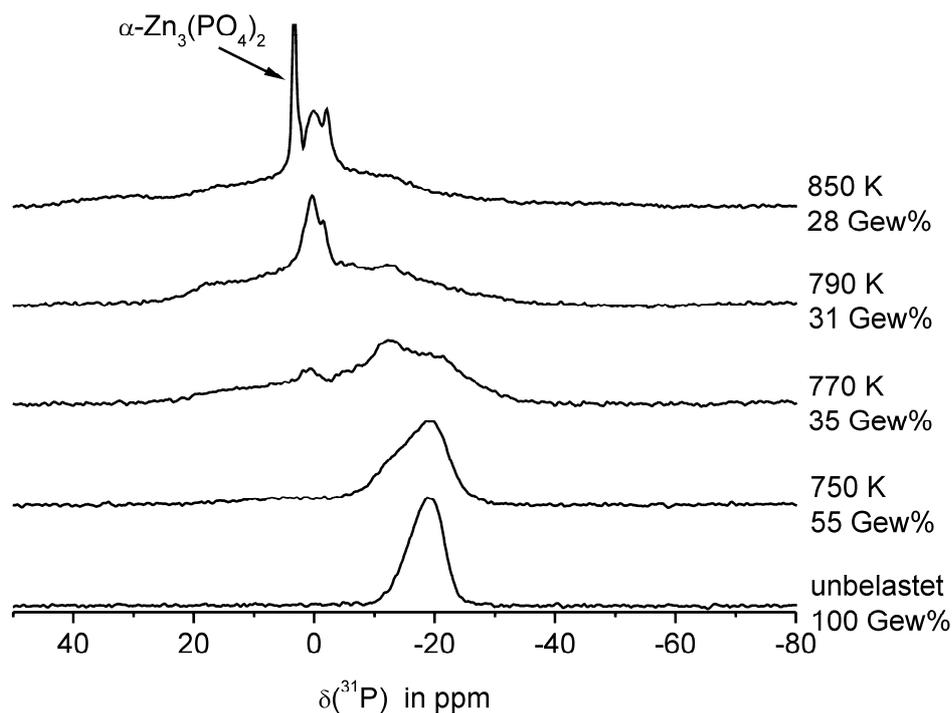


Abbildung 4-26: ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren von festen Rückständen von PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung unter N_2 -Atmosphäre im Rohrfen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Die relativen Massen der festen Rückstände nach thermischer Belastung sowie die Maximaltemperaturen sind jeweils auf der rechten Seite der NMR Spektren angegeben. Alle Spektren (Integrale) wurden auf die Einwaage normiert.

Bei höheren Temperaturen entstehen auch in den Rückständen des Systems PC/SiR/BDP die selben anorganischen Orthophosphate (Resonanzen bei 0 ppm und -2 ppm) und Phosphonate (Resonanzen bei 25 ppm und 15 ppm). Die Orthophosphat-Bildung setzt bereits bei Temperaturen von 710 K ein.

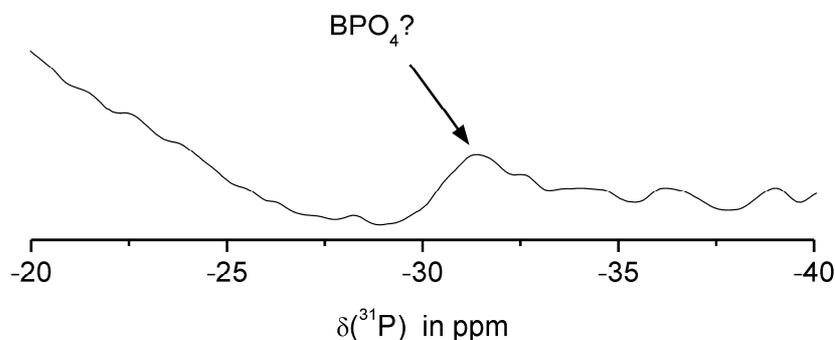


Abbildung 4-27: Ausschnitt aus dem ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der Probe-850K zur Darstellung der schwachen Borphosphat-Resonanz bei -32 ppm.

Das ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der Probe-850K_{ZnB} zeigt eine zusätzliche Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 3,4 ppm. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für α -Zinkphosphat^{124,125} ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$). Das gebildete $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ist trotz geringer Linienbreite von 0,8 ppm (120 Hertz) röntgenamorph, da das Pulverdiffraktogramm dieser Probe (Anhang Kapitel A-2) keine Reflexe zeigt. Neben der Resonanz des $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ deutet ebenfalls eine sehr schwache Resonanz bei -32 ppm auf eine Wechselwirkung des BDP mit dem ZnB hin (Ausschnitt des ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrums von Probe-850K_{ZnB} in Abbildung 4-27). Diese chemische Verschiebung und die geringe Linienbreite von 2 ppm ist ein Hinweis auf die Bildung von P-O-B-Bindungsmotiven wie sie in den $\text{B}(\text{OP})_4$ -Strukturen von Borphosphat zu beobachten ist¹²⁶⁻¹²⁸. Der Anteil dieser Resonanz beträgt jedoch nur circa 0,25% des gesamten Phosphoranteils in dieser Probe.

Im Gegensatz zum System PC/SiR/BDP wurde für PC/SiR/BDP/ZnB die Bildung von SiP_2O_7 nicht beobachtet.

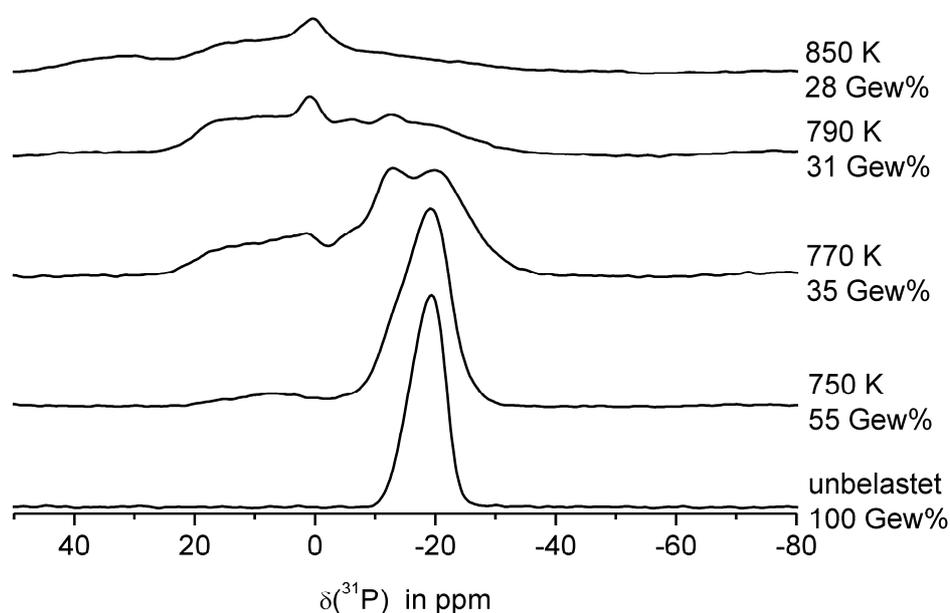


Abbildung 4-28: $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände von PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung unter N_2 -Atmosphäre im Rohrfen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Die relativen Massen der festen Rückstände nach thermischer Belastung sowie die Maximaltemperaturen sind jeweils auf der rechten Seite der NMR-Spektren angegeben. Alle Spektren (Integrale) wurden auf die Einwaage normiert.

Auch am System PC//SiR/BDP/ZnB wurde die ^1H -Umgebung der beschriebenen Phosphorspezies mittels ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4-28 zeigt die resultierenden ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren. Das CP-Verhalten für das System PC/SiR/BDP/ZnB ist dem des Systems ohne ZnB sehr ähnlich. Bis zu einer Temperatur von 770 K sind die resultierenden ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren und die ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren nahezu identisch. Die CP-Effizienz der Protonen für die einzelnen ^{31}P -Resonanzen innerhalb eines Spektrums ist also gleich. Thermische Belastung bei höheren Temperaturen als 770 K führt zu einem veränderten CP-Verhalten. In den ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren verliert die Orthophosphat-Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 0 ppm im Vergleich zu den ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren deutlich an Signalintensität. Dieses Orthophosphat weist also eine deutlich protonenärmere Umgebung auf als die Phosphonate bei einer chemischen Verschiebung von 35 ppm und 15 ppm. Die Orthophosphat-Resonanz bei -2 ppm und die Resonanz des $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ bei 3,4 ppm fehlen in den ^1H - ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren. Diese Spezies liegen also in einer protonenfreien Umgebung vor.

4.2.2.3 ^{11}B -rs-Echo-NMR-Spektroskopie

Die ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Spektren des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung zeigen für den gesamten Temperaturbereich zwei Resonanzen (Abbildung 4-29). Die schmale Resonanz bei 0 ppm wird dabei tetraedrischen BO_4 -Einheiten zugeordnet^{129,130}. Die nahezu gaussförmige Linienform ist typisch für BO_4 -Einheiten, da ihre hochsymmetrische Umgebung zu einer kaum ausgeprägten Quadrupolkopplung führt. Die breite Resonanz zwischen 17 ppm und 5 ppm wird BO_3 -Einheiten zugeordnet^{129,130}. Die asymmetrische Linienform wird durch die Quadrupolkopplung zweiter Ordnung verursacht. Die BO_3 -Linienform für das unbelastete Material zeigt zwei Maxima bei 13 ppm und 9 ppm und weist einen Asymmetriefaktor von $\eta \approx 0$ auf. Dieses ist charakteristisch für symmetrische BO_3 -Gruppen in welchen alle Sauerstoffatome verbrückend sind. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit der Kristallstruktur des eingesetzten ZnB (Zink Oxid Borat Hydrat ($\text{Zn}_3\text{B}_6\text{O}_{12} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), PDF Nr. 35-433¹³¹).

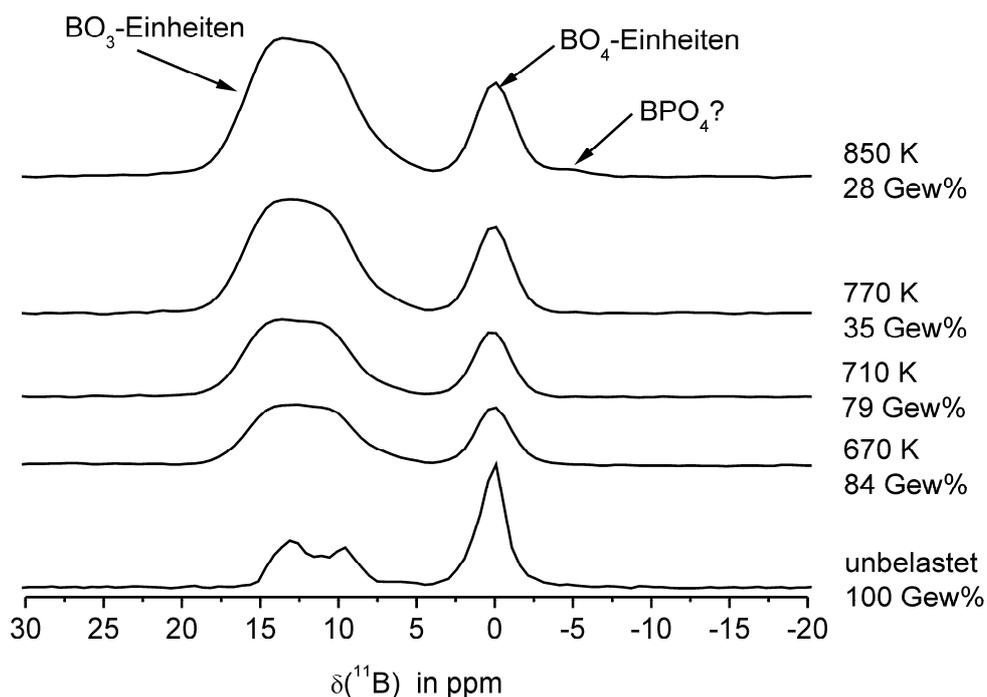


Abbildung 4-29: ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände von PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung unter N_2 -Atmosphäre im Rohofen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Die relativen Massen der festen Rückstände nach thermischer Belastung sowie die Maximaltemperaturen sind jeweils auf der rechten Seite der NMR-Spektren angegeben. Alle Spektren wurden auf die Einwaage normiert.

Die Gesamtintensität in den ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Spektren des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nimmt mit steigender Maximaltemperatur während der thermischen Belastung zu. Die BO_3 - und BO_4 -Einheiten verbleiben also im festen Rückstand und gehen nicht in die Gasphase über. Die Linienform der BO_3 -Resonanz verändert sich ebenfalls mit steigender thermischer Belastung. Die zunehmende Linienverbreiterung und der Verlust des Aufspaltungsmusters zeigen einen zunehmenden amorphen Charakter der BO_3 -Einheiten. Nach thermischer Belastung des Systems PC/SiR/BDP/ZnB bei Temperaturen ab 790 K ist eine zusätzliche Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -5 ppm in den ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Spektren zu beobachten. Diese chemische Verschiebung ist eigentlich charakteristisch für B-O-P-Bindungsmotive von Borphosphat (BPO_4)^{126,132,133}. Die Bildung von BPO_4 während thermischer Belastung wurde bereits für das System PC/ABS/BDP/ZnB nachgewiesen²⁵. Der BPO_4 -Anteil beträgt maximal 5% (Abbildung 4-30, Probe-850K_{ZnB}), ist jedoch größer als erwartet, da die entsprechende

BPO₄-Resonanz in dem ³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum in Abbildung 4-27 nur eine sehr geringe Intensität aufweist. Die Ergebnisse weiterführender NMR-Experimente zur näheren Charakterisierung der ¹¹B-Resonanz bei -5 ppm werden in Kapitel 4.2.4 vorgestellt.

Zusätzlich verändert sich das BO₃/BO₄ Verhältnis mit zunehmender thermischer Belastung (Abbildung 4-30). Das Ausgangsverhältnis BO₃/BO₄ von 30/70 bleibt bis zu einer thermischen Belastung von 670 K nahezu konstant. Bei höheren Temperaturen verändert sich das BO₃/BO₄-Verhältnis zugunsten der BO₃-Einheiten auf etwa 50/50. Erst bei thermischer Belastung mit Maximaltemperaturen von mehr als 750 K verschiebt sich das BO₃/BO₄-Verhältnis weiter in Richtung BO₃.

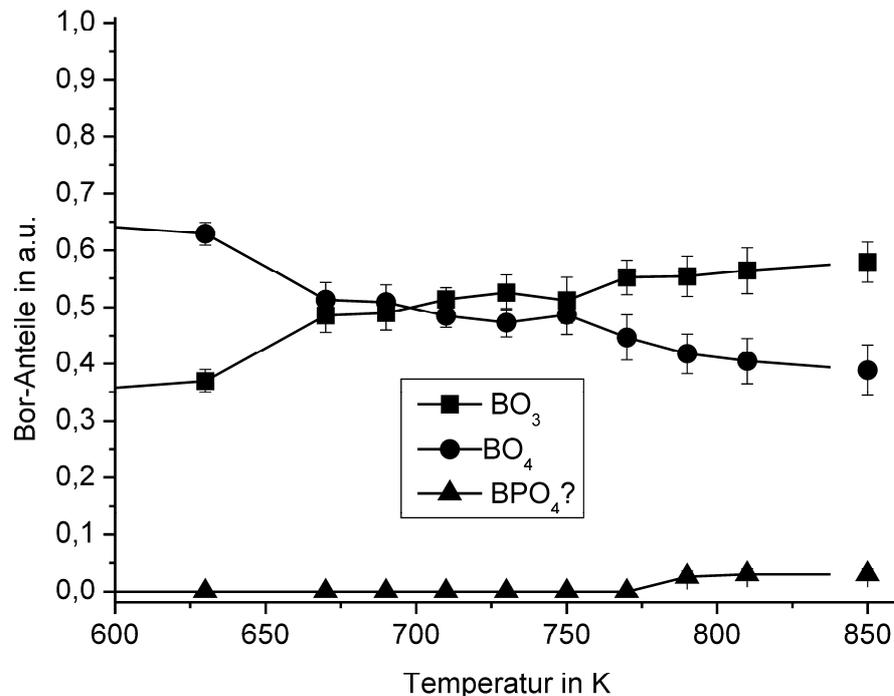


Abbildung 4-30: Veränderung des Anteils der BO₃- BO₄- und BPO₄?-Einheiten mit steigender thermischer Belastung. Die Quantifizierung der Anteile erfolgt anhand von quantitativ auswertbaren ¹¹B-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren gemäß Kapitel 6.2.

4.2.3 Thermischer Abbau von PC/SiR/BDP/ZnB bei 850K:

Charakterisierung des festen Rückstands

Sowohl in den ³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR- als auch in den ¹¹B-rs-Echo-NMR-Spektren sind eindeutige Hinweise auf eine thermisch induzierte Reaktion zwischen

BDP und ZnB bei Temperaturen von mehr als 800 K zu finden. Zum direkten Nachweis von ^{31}P - ^{11}B -Korrelationen wurden deshalb weiterführende REDOR- und TRAPDOR-MAS-NMR-Experimente an einem Rückstand nach hoher thermischer Belastung durchgeführt. Zudem wird die ^1H -Umgebung der entstandenen amorphen BO_3 - und BO_4 -Strukturen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

4.2.3.1 $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-NMR-Spektroskopie an Probe-850K $_{\text{ZnB}}$

Die räumliche Nähe der Phosphonate, Orthophosphate, sowie der Strukturen, welche die Resonanzen bei -12 ppm und bei -32 ppm repräsentieren, zu ^{11}B -Kernen wurde mittels $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-NMR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4-31 zeigt die resultierenden TRAPDOR-NMR-Spektren für die Evolutionszeiten von 0,16 ms (linke Seite) und 1,6 ms (rechte Seite).

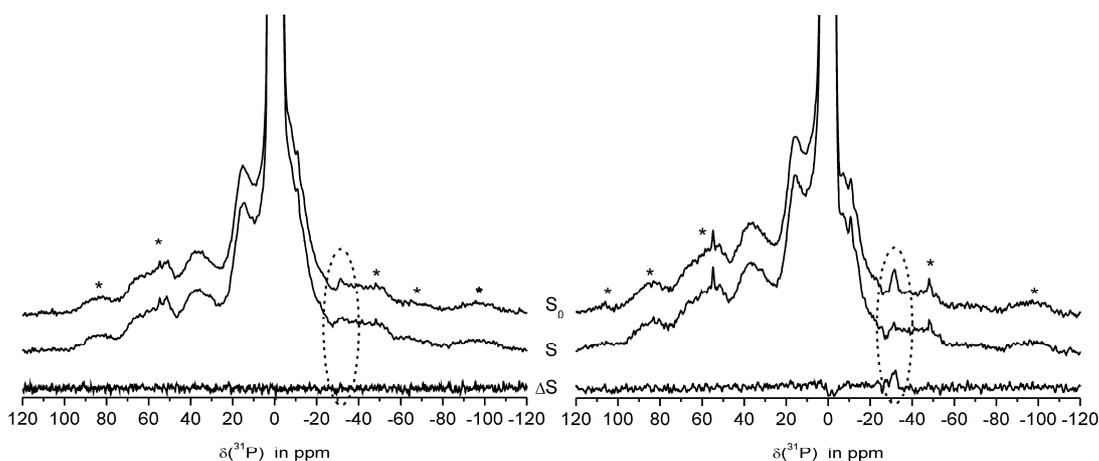


Abbildung 4-31: $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-MAS-NMR-Spektren des Systems PC/SiR/BDP/ZnB der Probe-850K $_{\text{ZnB}}$ für die Evolutionszeiten 0,16 ms (linke Seite) und 1,6 ms (rechte Seite). Die Sterne markieren die durch die Probenrotation induzierten Seitenbanden. Das Oval (gestrichelt) markiert die relevante Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -32 ppm.

Für die Evolutionszeit von 0,16 ms (Abbildung 4-31, linke Seite) sind die resultierenden NMR-Spektren des Referenzexperiments (S_0) und des Spektrums, welches unter Einkopplung der ^{11}B - ^{31}P -Dipolwechselwirkung (S) aufgenommen

wurde, identisch. Im resultierenden Differenzspektrum (ΔS) ist deshalb keine Resonanz erkennbar.

Für längere Evolutionszeiten wie 1,6 ms (Abbildung 4-31, rechte Seite) führt die Wiedereinkopplung der ^{11}B - ^{31}P -Dipolwechselwirkung im NMR-Spektrum S zu einer starken Intensitätsabnahme der Resonanz bei -32 ppm. Die in Kapitel 4.2.2.2 dargestellte Zuordnung dieser Resonanz zu Borphosphat bestätigt sich also. Die Phosphonate und Orthophosphate weisen keine räumliche Nähe zu ^{11}B -Kernen auf. Im Differenzspektrum (ΔS) ist zusätzlich ein Signal negativer Amplitude im Bereich der chemischen Verschiebung der Orthophosphate zu erkennen. Die Signalintensität ist aber, gemessen an der Intensität in den NMR-Spektren S_0 und S sehr gering, und somit durch Messungenauigkeiten zu erklären.

4.2.3.2 $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-NMR-Spektroskopie an Probe-850K $_{\text{ZnB}}$

Das $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment an Probe-850K $_{\text{ZnB}}$ dient zur Bestimmung von ^{11}B - ^{31}P -Abständen. Wie in Kapitel 4.2.2.3 diskutiert, deutet die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -5 ppm im ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Spektrum der Probe-850K (Abbildung 4-30) auf B-O-P-Bindungsmotive von Borphosphat. Abbildung 4-32 zeigt die $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren für zwei Evolutionszeiten (0,16 ms und 0,80 ms).

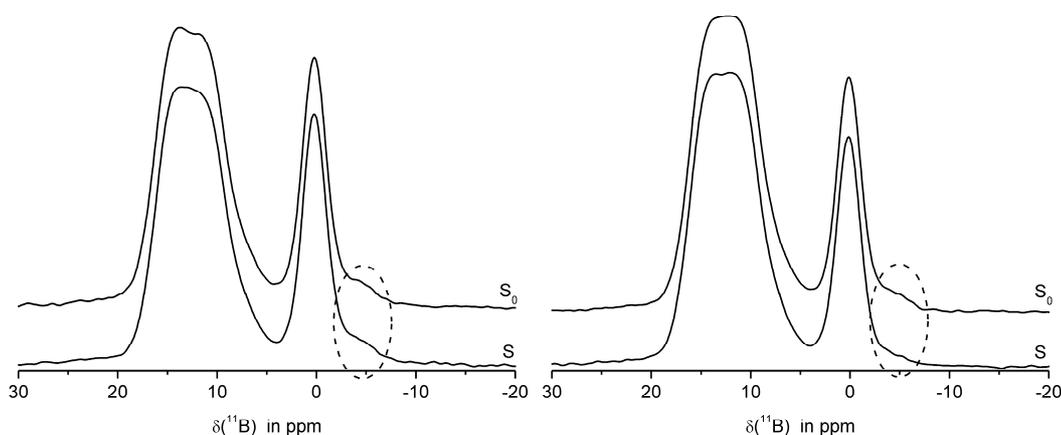


Abbildung 4-32: $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren des Systems PC/SiR/BDP/ZnB der Probe-850K $_{\text{ZnB}}$ für die Evolutionszeiten 0,16 ms (linke Seite) und 0,80 ms (rechte Seite). Das Oval (gestrichelt) markiert die relevante Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -5 ppm.

Für die Evolutionszeit von 0,16 ms (Abbildung 4-32, linke Seite) sind die resultierenden NMR-Spektren des Referenzexperiments (S_0) und des Spektrums, welches unter Einkopplung der ^{11}B - ^{31}P -Dipolwechselwirkung (S) aufgenommen wurde, nahezu identisch.

Für längere Evolutionszeiten wie 0,80 ms (Abbildung 4-32, rechte Seite), führt die Einkopplung der ^{11}B - ^{31}P -Dipolwechselwirkung zu einer Abnahme der Signalintensität der Resonanz bei -5 ppm (S). Diese Boratgruppen weisen also ^{31}P -Kerne in ihrer Umgebung auf. Die Signalintensitäten der BO_3 -Resonanz und der BO_4 -Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 0 ppm zeigen keine Unterschiede im Vergleich der Spektren S_0 und S. Diese BO_3 - und BO_4 -Einheiten weisen also eine phosphorfremde Umgebung auf.

Da die BO_3 -Resonanz bei 0 ppm und die BO_4 -Resonanz bei -5 ppm überlappen, wurde eine Linienformanalyse mit DMfit¹¹⁵ durchgeführt. Abbildung 4-33 zeigt diese Linienformanalyse exemplarisch für das S_0 -Spektrum nach einer Evolutionszeit von 0,8 ms. Die Linienformanalyse erfolgte für das gesamte NMR-Spektrum (rote Linie), aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier jedoch nur die Einzellinien für den chemischen Verschiebungsbereich tetraedrischer BO_4 -Einheiten dargestellt. Die Anpassung der BO_4 -Signale bei einer chemischen Verschiebung 0 ppm und -5 ppm erfolgte mittels *gauss*förmiger Kurven.

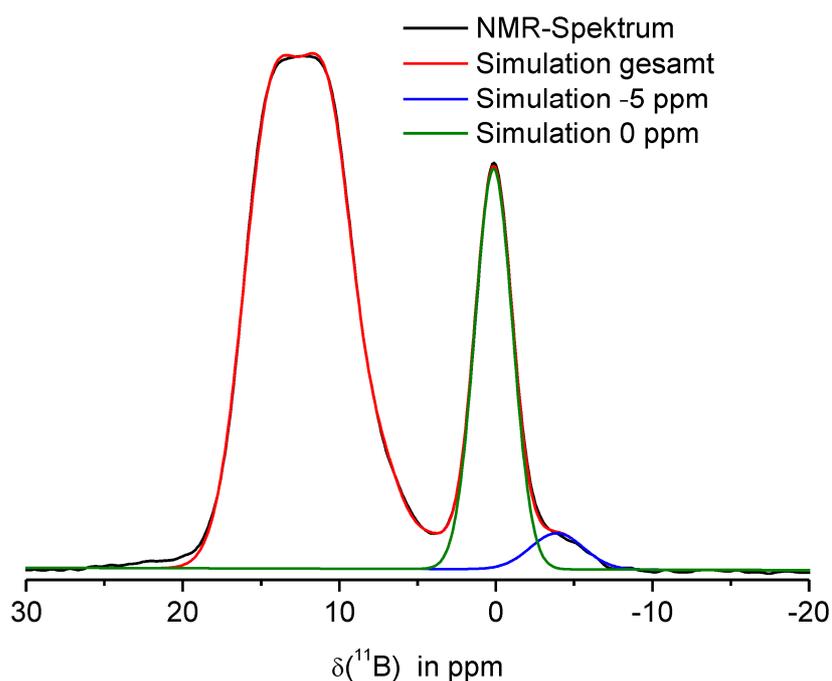


Abbildung 4-33: Linienform-Simulation der $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren am Beispiel des S_0 -Spektrums für eine Evolutionszeit von 0,8 ms mit DMfit¹¹⁵. Neben der vollständigen Liniensimulation (rote Linie) sind hier nur die *Gausskurven* für den tetraedrischen BO_4 -Bereich dargestellt.

Die Auftragung der durch Linienformsimulation gewonnenen normierten Differenzsignal-Intensitäten ($\Delta S/S_0$) gegen die Evolutionszeit liefert die REDOR-Kurve für die separierte ^{11}B -Resonanz bei -5 ppm. Abbildung 4-34 zeigt diese REDOR-Kurve im Vergleich zu der experimentellen REDOR-Kurve von Borphosphat sowie der SIMPSON-Simulation⁶⁵ für ein einzelnes B-O-P-Bindungsmotiv mit einem charakteristischen B-P-Abstand von 0,27 nm^{134,135}.

Die experimentelle REDOR-Kurve der Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -5 ppm stimmt recht gut mit der SIMPSON-Simulation eines einzelnen B-O-P-Bindungsmotivs mit dem Abstand von 0,27 nm überein. Die experimentelle REDOR-Kurve von Borphosphat, in dem tetraedrische BO_4 -Gruppen von vier Phosphatgruppen umgeben sind, zeigt einen deutlich steileren Anstieg.

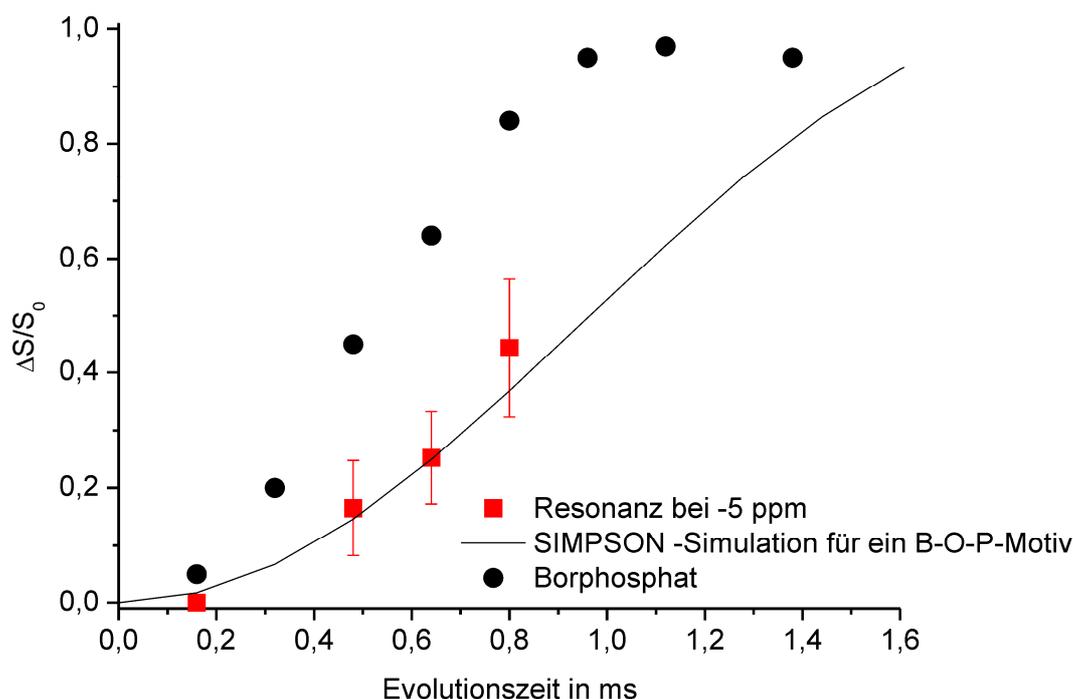


Abbildung 4-34: Experimentelle $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-Kurve der Probe-850K_{ZnB} für die Resonanz bei -5ppm (rote Quadrate). Im Vergleich dazu sind die SIMPSON-Simulation eines einzelnen B-O-P-Bindungsmotivs mit dem Abstand von 0,27 nm (schwarze Linie) und die experimentelle REDOR-Kurve von Borphosphat (schwarze Kreise) dargestellt.

Wie zuvor in Kapitel 4.1.4.6 anhand der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ REDOR-Experimente beschrieben, ist auch für die $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-Kurve der Probe-850K des Systems PC/SiR/BDP/ZnB eine genaue Fehlerbetrachtung durch jeweils drei Wiederholungsmessungen für jeden Datenpunkt (also insgesamt sechs Experimente) aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Deshalb wurden zur Fehlerabschätzung zusätzlich REDOR-Kurven durch Faktorisierung der Signalintensitäten, durch direkte Integration der NMR-Spektren mit festen Integralgrenzen und durch Differenzbildung mit der reinen Borphosphat-Linienform generiert. Aufgrund der Überlappung der einzelnen Resonanzen sind diese so erzeugten REDOR-Kurven mit einem großen Fehler behaftet, geben aber trotzdem einen Hinweis auf den Fehler der REDOR-Kurve nach Kurvenanpassung mit DMfit. In Abbildung 4-34 ist diese Abweichung durch alternative Auswertungen durch die Fehlerbalken repräsentiert. Der Anstieg der experimentellen REDOR-Kurve der Resonanz bei -5 ppm ist aber auch unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen immer noch deutlich flacher als derjenige der experimentellen REDOR-Kurve von Borphosphat.

Zur B-P-Abstandsbestimmung wurde eine Kurvenanpassung für den geometrieunabhängigen Bereich der REDOR-Kurven genutzt (Kapitel 2.2.7).

Abbildung 4-35 zeigt diese Kurvenanpassungen mit Näherungen erster und zweiter Ordnung für die REDOR-Kurve des Signals bei -5 ppm. Tabelle 4-3 gibt den berechneten B-P-Abstand wieder. Die Fehlergrenzen ergeben sich aus den entsprechenden Kurvenanpassungen der REDOR-Kurven nach den oben genannten alternativen Auswertemethoden.

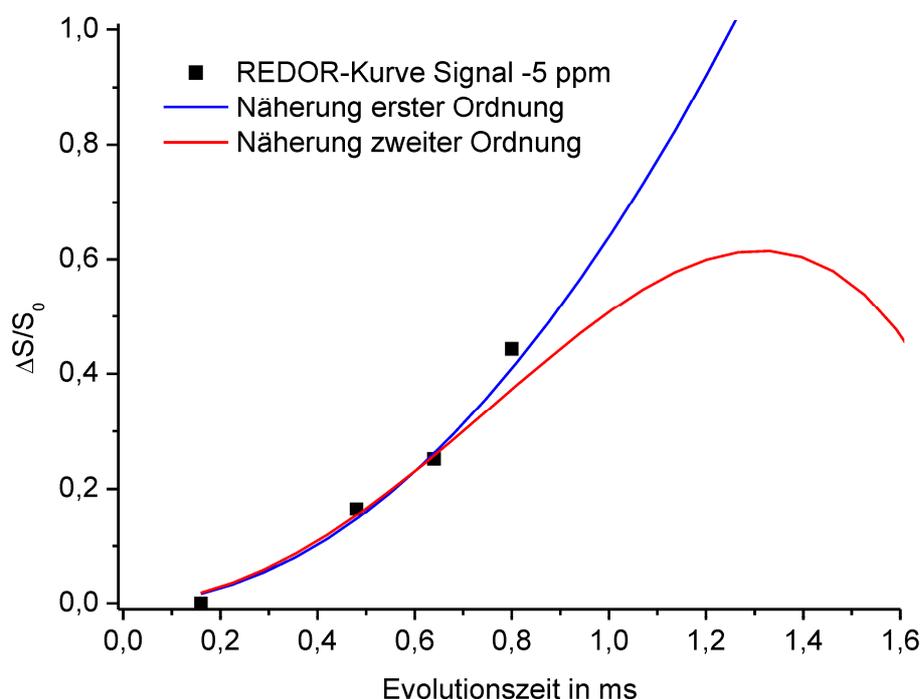


Abbildung 4-35: Kurvenanpassung mit Näherungen erster (blaue Kurve) und zweiter (rote Kurve) Ordnung der REDOR-Kurve für die ^{11}B -Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -5 ppm.

Tabelle 4-3: Berechneter B-P-Abstand aus parabelförmiger Kurvenanpassung

Resonanz	Abstand nach Kurvenanpassung erster Ordnung	Abstand nach Kurvenanpassung zweiter Ordnung	Mittelwert
-5 ppm	$0,264 \pm 0,02$ nm	$0,269 \pm 0,02$ nm	$0,266 \pm 0,02$ nm

Die BO_4 -Einheiten, welche der Resonanz bei -5 ppm zugeordnet werden, weisen also nur eine B-O-P-Bindung und drei B-O-X-Bindungen auf. X kann in diesem Fall für ein Bor-Atom, ein Kohlenstoff-Atom, ein Silicium-Atom oder ein Proton stehen. Die

mögliche Bildung eines gemischten Borat-Silicat-Netzwerks wird in Kapitel 4.3.4.2 behandelt.

4.2.3.3 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektroskopie an Probe-850K_{ZnB}

Die Anwesenheit von Protonen in der Umgebung der BO_3 - und BO_4 -Einheiten wurde mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektroskopie überprüft. Abbildung 4-36 zeigt die resultierenden $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren für die Evolutionszeiten von 0,16 ms; 2,88 ms und 16 ms.

Bereits eine kurze Evolutionszeit von 0,16 ms führt im Vergleich der resultierenden $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren S_0 und S (Abbildung 4-36 oben links) zu einer Intensitätsabnahme der BO_3 -Resonanz und beider BO_4 -Resonanzen. Alle Borspezies weisen also Protonen in ihrer Umgebung auf.

Für Evolutionszeiten von 2,88 ms führt die Wiedereinkopplung der ^{11}B - ^1H -Dipolwechselwirkung (Spektrum S, oben rechts) zu einer vollständigen Dephasierung des Signals bei -5 ppm (BO_4 mit einem B-O-P-Bindungsmotiv). Die BO_3 -Resonanz und die BO_4 -Resonanz bei 0 ppm zeigen ein anderes Dephasierungsverhalten. Die Intensitätsabnahme bei dieser Evolutionszeit beträgt für beide Signale jeweils 10%.

Auch extrem lange Evolutionszeiten von 16 ms führen nicht zu einer weiteren Intensitätsabnahme dieser Resonanzen, wie Abbildung 4-36 unten zeigt. Nur insgesamt 10% des gesamten Bor-Anteils weist also Protonen in seiner Umgebung auf.

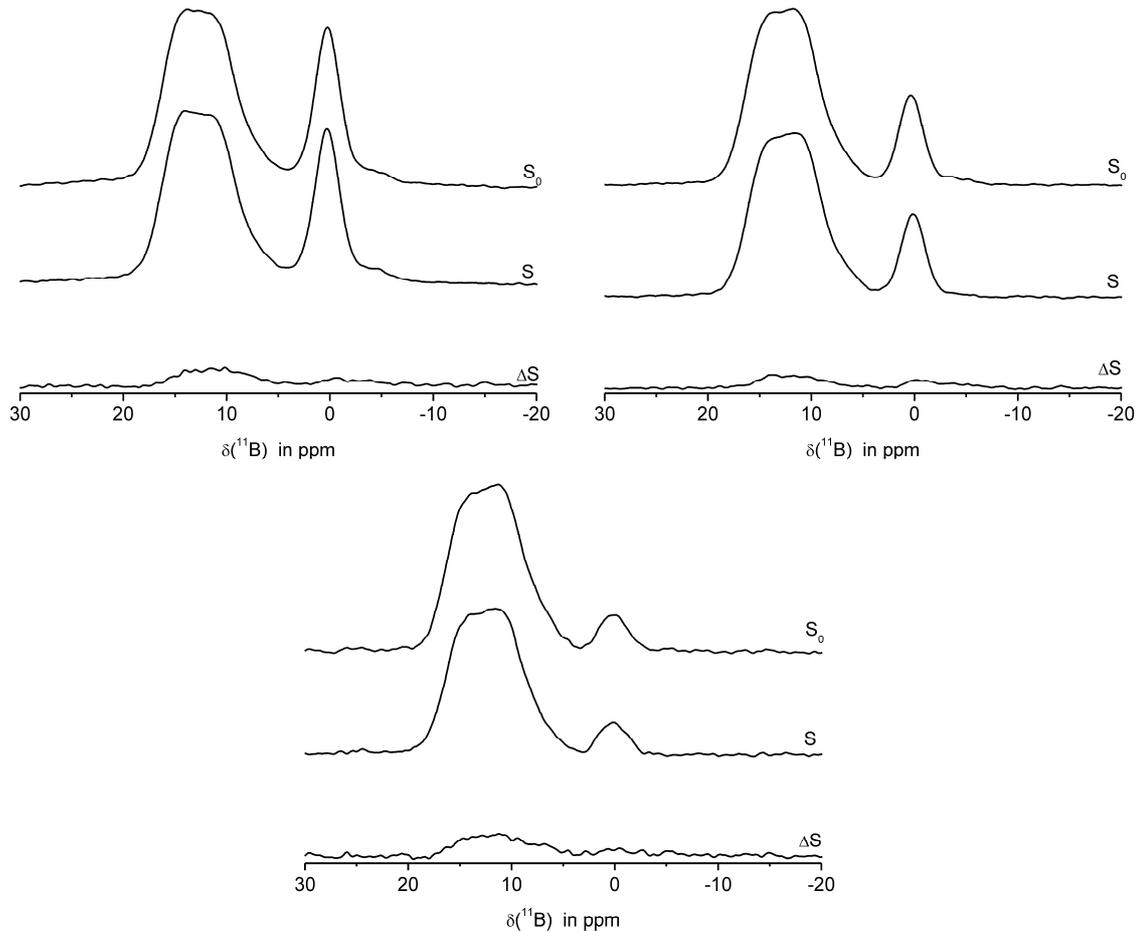


Abbildung 4-36: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren des Systems PC/SiR/BDP/ZnB der Probe- 850K_{ZnB} für die Evolutionszeiten 0,16 ms (oben links), 2,88 ms (oben rechts) und 16 ms (Mitte unten).

In Kombination mit den $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimenten lässt sich also schlussfolgern, dass der Hauptanteil des Bor-Gehalts ein protonenfreies Zinkborat-Netzwerk oder aber ein gemischtes Zinkborat-Silicat-Netzwerk bildet. Die Grenzfläche dieses Netzwerks enthält wahrscheinlich die 10% des Boranteils, welcher Protonen in seiner Umgebung aufweist, sowie die B-O-P-Struktureinheiten.

Die Amorphie dieses Netzwerks deutet eigentlich auf die Bildung einer glasartigen Phase hin, welche als Schutzschicht zur Stabilisierung des Chars dienen könnte. Wie aber bereits in Kapitel 4.2.1.1 diskutiert, führt die Zugabe von Zinkborat nicht zu einer Erhöhung der Charbildung. Die Masse des Rückstands nimmt nach thermischer Belastung des Systems PC/SiR/BDP/ZnB im Vergleich zum System ohne ZnB lediglich um 2% zu. Diese Zunahme ist aber durch den bevorzugten Verbleib des Borgehaltes in der festen Phase zu erklären.

Auch die Wechselwirkung zwischen Flammenschutzmittel BDP und ZnB scheint keinen Einfluss auf die Charbildung zu besitzen. Die Bildung von α -Zn₃(PO₄)₂ und B-O-P-Bindungsmotiven erfolgt erst bei Temperaturen von mehr als 790 K, während der Abbau von PC und BDP bereits bei Temperaturen von 750 K einsetzt. In diesem für die Charbildung wichtigen Temperaturbereich von 750 K treten also noch keine, die Charbildung beeinflussenden, Wechselwirkungen zwischen BDP und ZnB auf.

4.2.4 Untersuchung von Brandrückständen des Systems PC/SiR/BDP/ZnB

Die Brandrückstände von PC/SiR/BDP/ZnB aus Cone-Calorimeter Versuchen wurden mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht, um auch hier strukturelle Veränderungen während eines Brandes mit denen während einer thermischen Belastung unter anaeroben Bedingungen zu vergleichen. Zur Untersuchung werden dem Brandrückstand durch manuelle Separation Proben der losen Kruste und der Pyrolysezone entnommen.

4.2.4.1 ¹³C-Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente am Brandrückstand von PC/SiR/BDP/ZnB

Die ¹³C-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren von PC/SiR/BDP/ZnB nach Cone-Calorimeter-Versuchen sind in Abbildung 4-37 dargestellt. Sowohl im Spektrum der Pyrolysezone als auch im Spektrum der losen Kruste sind ausschließlich Resonanzen erkennbar, welche ebenfalls in den Spektren der Rückstände nach thermischer Belastung gefunden wurden; die Vorgänge während des Brandversuchs im Cone-Calorimeter und diejenigen während der thermischen Belastung führen also zu den gleichen Abbauprodukten in der Festphase.

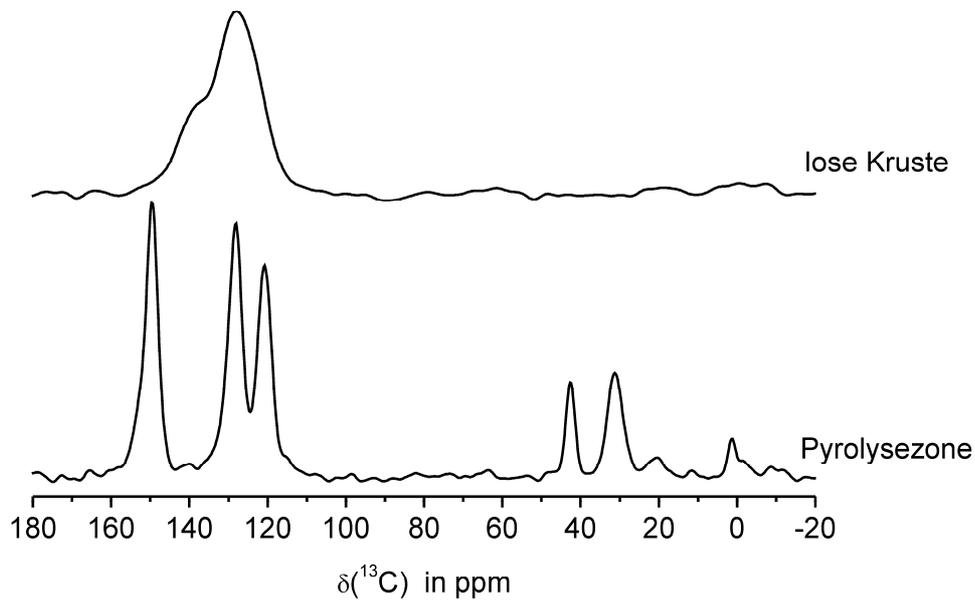


Abbildung 4-37: ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren des Brandrückstands von PC/SiR/BDP/ZnB nach Cone-Calorimeter Tests (oben: lose Kruste, unten: Pyrolysezone).

Das Spektrum der Pyrolysezone zeigt, wie auch schon für das System PC/SiR/BDP, die Resonanzen des Ausgangsmaterials gemäß Tabelle 4-1. Die Resonanz der Methylgruppen des SiR bei einer chemischen Verschiebung von 0 ppm ist jedoch im Vergleich zum Ausgangsmaterial stark in ihrer Intensität vermindert. Das Kombinationssignal $C_{\text{arom}}/C_{\text{carbox}}$ (160 ppm) ist wie auch im System PC/SiR/BDP das Signal höchster Amplitude. Nach thermischer Belastung von PC/SiR/BDP/ZnB für Temperaturen unterhalb von 750 K ist diese Resonanz ebenfalls von höchster Intensität, sodass die erreichten Temperaturen in der Pyrolysezone mit diesem Temperaturbereich des thermischen Abbaus korreliert werden kann.

Das ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der losen Kruste in Abbildung 4-37 zeigt ausschließlich die Resonanzen bei 140 ppm und 130 ppm des aromatischen Chars. Die erreichten Temperaturen in dieser Zone des Brandrückstands entsprechen also Temperaturen von mehr als 790 K bei thermischer Belastung.

4.2.4.2 ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente am Brandrückstand von PC/SiR/BDP/ZnB

Abbildung 4-38 zeigt die ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Brandrückstände von PC/SiR/BDP nach Cone-Calorimeter-Versuchen. In Analogie zu den ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren sind auch hier im Vergleich zu den Spektren der Proben nach thermischer Belastung keine zusätzlichen Resonanzen zu erkennen. Die Abbauprodukte in der festen Phase nach Brandtests und thermischer Belastung sind also vergleichbar.

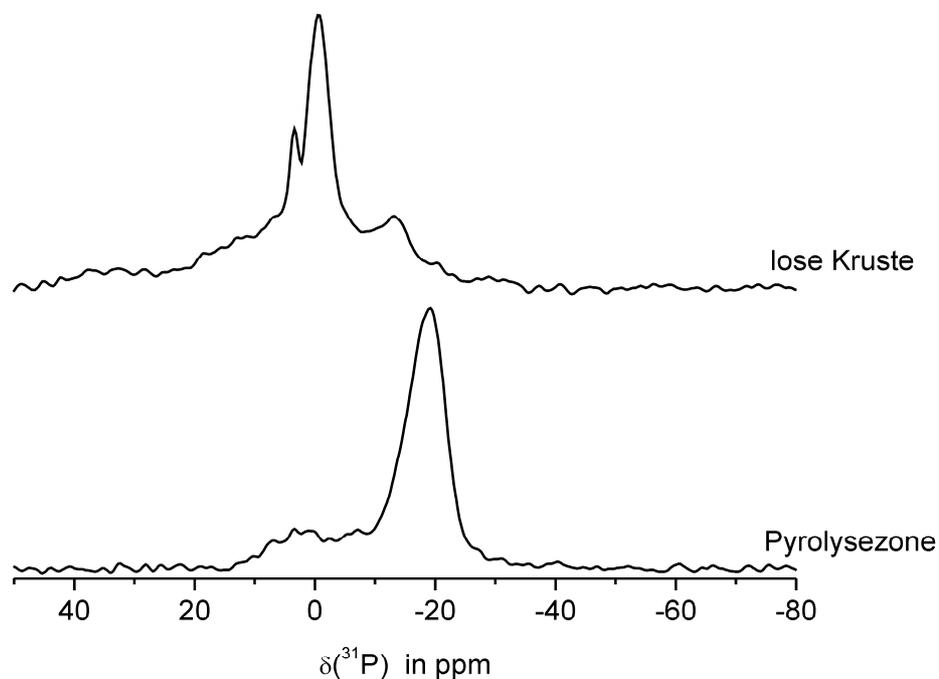


Abbildung 4-38: ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren des Brandrückstands von PC/SiR/BDP/ZnB nach Cone-Calorimeter Versuchen (oben: lose Kruste, unten: Pyrolysezone).

In dem ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der Pyrolysezone ist, wie auch schon für das System PC/SiR/BDP beobachtet, die den intakten BDP-Strukturen zugeordnete Resonanz dominierend. Im Unterschied zum System PC/SiR/BDP (Abbildung 4-21) tritt jedoch bereits im Spektrum der Pyrolysezone das breite Orthophosphat-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0 ppm auf. Dieses ist in Übereinstimmung mit den ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Rückstände des

Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung, da die Orthophosphat-Resonanz bereits bei Maximaltemperaturen ab 710 K beobachtet wird.

In dem ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der losen Kruste (Abbildung 4-38 oben) sind deutlich die Phosphonat-Resonanzen bei 35 ppm und 15 ppm, die Orthophosphat-Resonanz bei 0 ppm und die Resonanz bei -12 ppm zu erkennen. Wie schon für das System PC/SiR/BDP beobachtet, fehlt im Vergleich zu den Rückständen nach thermischer Belastung die Orthophosphat-Resonanz bei -2 ppm in dem Spektrum der losen Kruste. Die Resonanz bei 3,4 ppm, welche bereits in Kapitel 4.2.2.2 dem $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ zugeordnet wurde, ist ebenfalls in den Spektren der losen Kruste nachweisbar. Unter thermischer Belastung wird $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ bei Maximaltemperaturen von mehr als 790 K gebildet. In Übereinstimmung mit den ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren zeigen also auch die ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren, dass die erreichten Temperaturen in der losen Kruste des Brandrückstands Temperaturen von mehr als 790 K unter thermischer Belastung entsprechen.

4.2.4.3 ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Experimente am Brandrückstand von PC/SiR/BDP/ZnB

Die ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Spektren von PC/SiR/BDP/ZnB nach Cone-Calorimeter-Versuchen sind in Abbildung 4-39 dargestellt. Sowohl im Spektrum der Pyrolysezone als auch im Spektrum der losen Kruste sind ausschließlich BO_3 - und BO_4 -Resonanzen erkennbar.

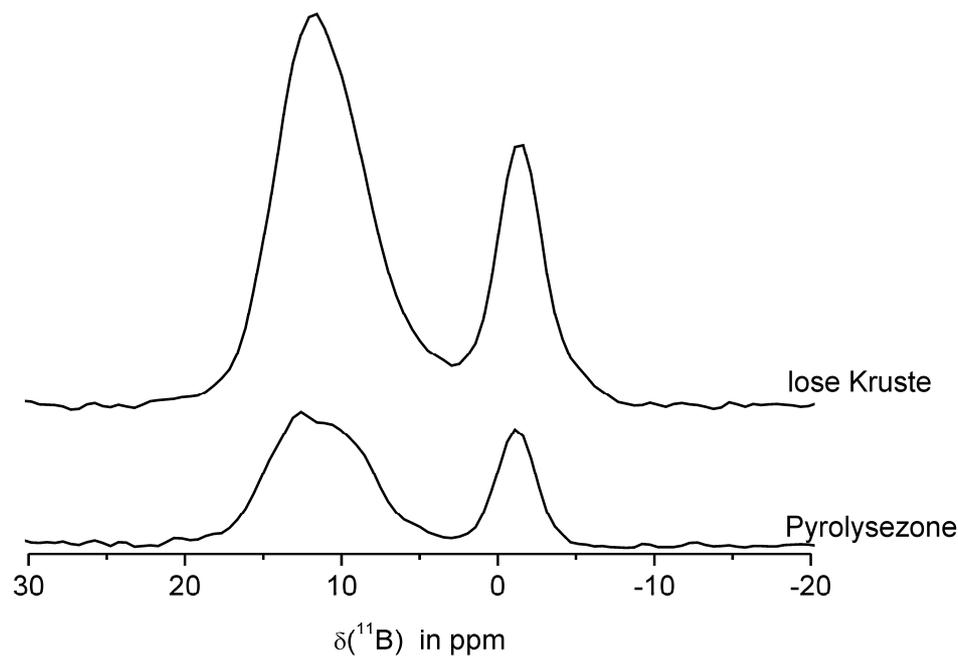


Abbildung 4-39: ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Spektren des Brandrückstands von PC/SiR/BDP/ZnB nach Cone-Calorimeter Versuchen (oben: lose Kruste, unten: Pyrolysezone).

Das anhand quantitativer ^{11}B -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren bestimmte BO_3/BO_4 -Verhältnis der Pyrolysezone beträgt 55/45. Dieses Verhältnis wurde ebenfalls für Proben nach thermischer Belastung bei Maximaltemperaturen von 710 K bis 750 K beobachtet (Abbildung 4-30). Auch die ^{11}B -NMR-Spektren deuten also auf Temperaturen von unter 750 K in der Pyrolysezone.

Das BO_3/BO_4 -Verhältnis in der losen Kruste ist zugunsten der BO_3 -Einheiten auf 60/40 verschoben. Proben nach thermischer Belastung zeigen ein solches Verhältnis bei Maximaltemperaturen von mehr als 750 K. Eine genauere Einschränkung des Temperaturbereichs ist anhand der ^{11}B -NMR-Spektren nicht möglich, die ^{13}C - und ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren zeigen jedoch, dass in der losen Kruste des Brandrückstands Temperaturen von mehr als 790 K erreicht werden.

4.3 Die Rolle des Siliconacrylat-Kautschuks in flammgeschützten Polycarbonat Systemen

Die Kombination von PC mit Silicon-Derivaten führt zu vermehrter Charbildung und verminderter Rauchbildung während eines Brandes, wie Untersuchungen an PC-Dimethylsiloxan-Blockcopolymeren^{136,137} und binären PC/Silicon-Systemen¹³⁸ zeigten. In diesen Arbeiten wurde postuliert, dass der Verbleib des Silicons in der festen Phase durch eine Kettenbildung zwischen Dimethylsiloxan-Einheiten und der Bisphenol-A-Einheit des PC während des Brandes induziert wird. Durch diesen Verbleib des Silicons in der festen Phase könnte schließlich ein Silicatnetzwerk gebildet werden, welches stabilisierend auf den Char wirken könnte. Strukturuntersuchungen an festen Brandrückständen zur Untermauerung dieser Postulate wurden jedoch nicht durchgeführt.

Auch in den untersuchten Systemen PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB sind solche Reaktionen zwischen PC und SiR sowie die Silicatnetzwerk-Bildung zur Stabilisierung des Chars vorstellbar. Deshalb wird zunächst der thermische Abbau des SiR in beiden Systemen mittels ²⁹Si-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie und ¹H-²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektroskopie verfolgt und mit dem Abbau des reinen SiR verglichen. Um die Vergleichbarkeit der thermischen Abbauprodukte des SiR mit den Abbauprodukten des SiR nach einem Brand zu gewährleisten, werden ebenfalls Brandrückstände nach Cone-Calorimeter-Experimenten untersucht.

Da der Verbleib des SiR in der festen Phase während des thermischen Abbaus in den vorliegenden Systemen nicht nur durch Reaktion des SiR mit PC, sondern auch durch Reaktion mit den organischen Bestandteilen des BDP verursacht werden kann, werden zusätzlich die binären Systeme PC/SiR und BDP/SiR untersucht.

Weiterführende Festkörper-NMR-Experimente an festen Rückständen nach thermischer Belastung bei Temperaturen von 850 K sollen schließlich zeigen, ob Siliciumphosphate, Borat-Silicat-Netzwerke oder aber reine Silicatnetzwerke gebildet werden, welche zur Stabilisierung des Chars dienen könnten.

4.3.1 Thermischer Abbau des SiR in PC/BDP/ZnB und PC/SiR/BDP/ZnB

4.3.1.1 ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie und ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie an PC/SiR/BDP

Abbildung 4-40 oben zeigt die ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen. Die Resonanz geringer Linienbreite bei einer chemischen Verschiebung von -23 ppm wird dem PDMS, der Hauptkomponente des eingesetzten SiR, zugeordnet^{139,140}. Die Signalintensität des PDMS nimmt mit steigender Maximaltemperatur kontinuierlich ab, bis PDMS bei Temperaturen von mehr als 750 K schließlich vollständig abgebaut ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem literaturbekannten, thermischen Abbau von reinem PDMS^{84,85}, der zur Bildung von cyclischen Tri- und Tetrameren von Dimethylsiloxan-Einheiten führt. Diese flüchtigen Verbindungen gehen vollständig in die Gasphase über und werden somit nicht von der Festkörper-NMR-Spektroskopie erfasst. In Übereinstimmung mit den ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren (Kapitel 4.1.2.1) wird dieser Abbau des PDMS dem ersten Hauptabbauschritt der TG-Messung zugeordnet.

Die ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung in Abbildung 4-40 unten zeigen jedoch ein etwas anderes Bild. Die Signalintensität in diesen Spektren nimmt mit steigender Maximaltemperatur zu, was auf eine Reaktion des PDMS mit anderen Bestandteilen des flammgeschützten Polymersystems hindeutet. Im Verlauf des thermischen Abbaus werden dabei nacheinander in den NMR-Spektren drei Signalgruppen bei einer chemischen Verschiebung von -10 ppm, -60 ppm und -100 ppm erkennbar. Diese Signalgruppen werden gemäß der Nomenklatur D-, T- und Q-Gruppen zugeordnet^{100,141}, wobei D, T und Q die Anzahl der an das Siliciumatom gebundenen Sauerstoffatome angeben. Der charakteristische chemische Verschiebungsbereich ist für D-Gruppen zwischen -5 ppm und -23 ppm, für T-Gruppen zwischen -40 ppm und -70 ppm und für Q-Gruppen zwischen -90 ppm und -120 ppm einzuordnen^{141,142}.

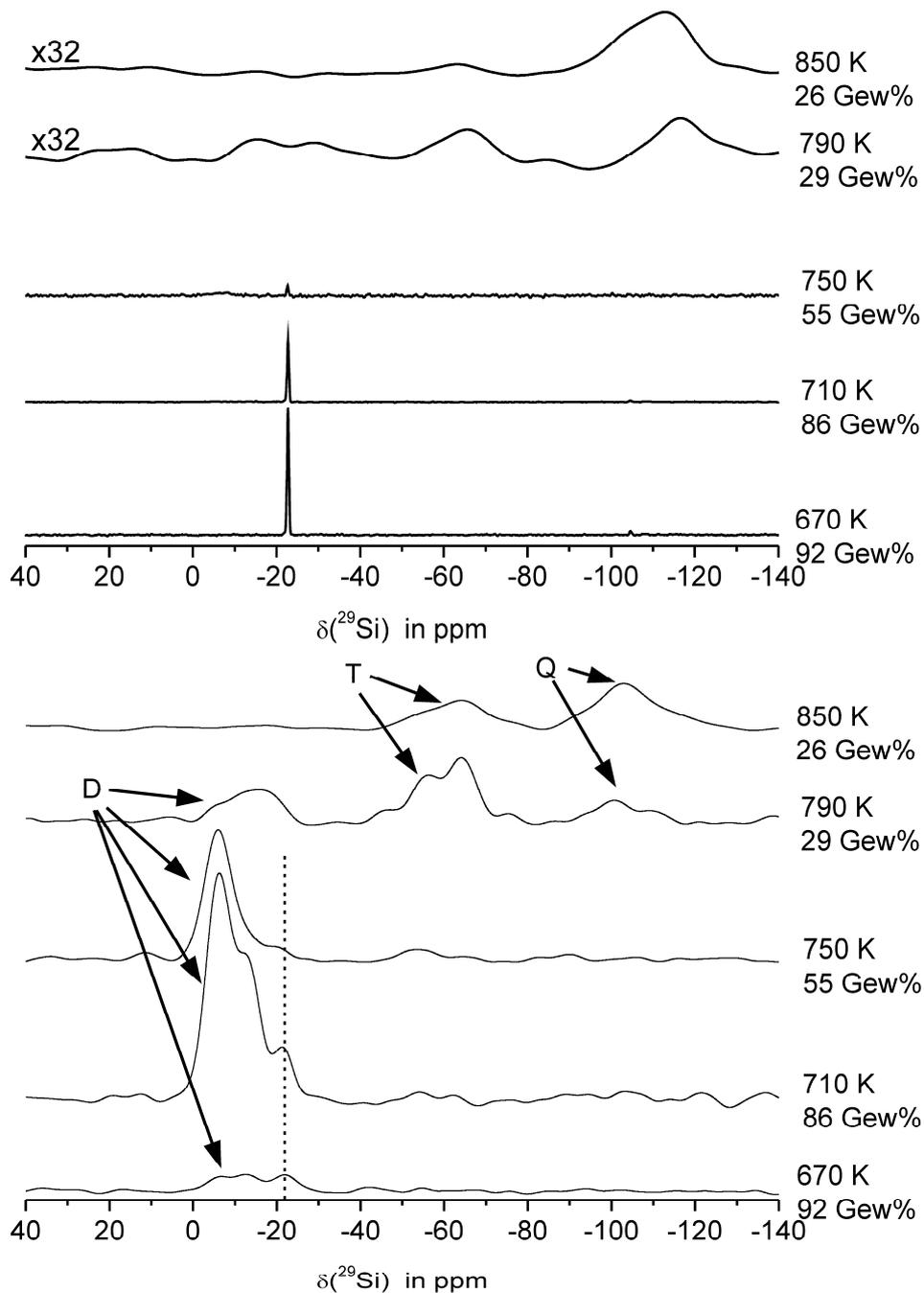


Abbildung 4-40: Oben: ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung. Die Spektren von Probe-790K und Probe-850K sind 32fach vergrößert und stärker gefiltert. Unten: ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung. Die Spektren (Integrale) wurden auf die Probeneinwaage normiert.

Die Unterschiede zwischen den ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren und den ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren für Rückstände nach thermischer Belastung bei

Maximaltemperaturen bis zu 750 K werden durch die Anregung mittels Kreuzpolarisationstechnik erzeugt. Die Resonanz des PDMS bei einer chemischen Verschiebung von -23 ppm (Linie in Abbildung 4-40 unten) ist nur von geringer Intensität, da die hohe Mobilität der PDMS-Ketten zu einer ineffektiven ^1H - ^{29}Si -Kreuzpolarisation führt. Der dennoch in den ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren erkennbare Signalanteil bei -23 ppm repräsentiert immobilere Bereiche des PDMS.

Auf der anderen Seite führt die ^1H - ^{29}Si -Kreuzpolarisation zu einer Signalverstärkung der ^{29}Si -Resonanzen bei -13 ppm und -6 ppm, sodass diese in den ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren dominieren, obwohl sie in den ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren aufgrund des S/N-Verhältnisses nicht erkennbar sind. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von -13 ppm ist in den ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren von Probe-670K und Probe-710K zu erkennen. Diese Resonanz wird gemäß Literatur¹⁴³ einer Dimethylsiloxan-Einheit zugeordnet, welche über ein Sauerstoffatom an eine Bisphenol-A-Einheit gebunden ist (Abbildung 4-41, oben). Die Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -6 ppm wird einer Dimethylsiloxan-Einheit zugeordnet, welche an zwei Phenylgruppen gebunden ist¹⁴⁴ (Abbildung 4-41, unten). Letztere Dimethylsiloxan-Einheiten sind vor allem in den ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der Probe-710K und der Probe-750K dominierend. Die Bestätigung dieser Struktureinheiten wird in Kapitel 4.3.3 behandelt.

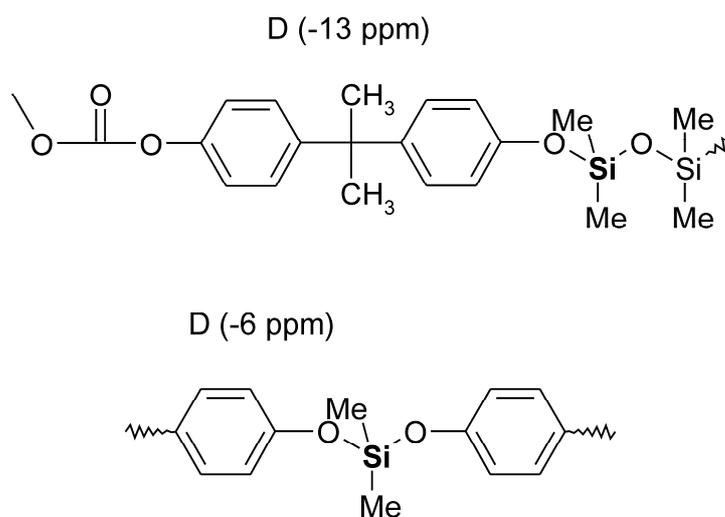


Abbildung 4-41: Strukturzuordnung der intermediären D-Gruppen-Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von -13 ppm (oben) und -6 ppm (unten). Das zugeordnete Siliciumatom ist fett dargestellt.

Neben der Bildung der gasförmigen cyclischen Tri- und Tetramere von Dimethylsiloxan-Einheiten kann auch die beginnende Bildung der intermediären D-Gruppen (Resonanzen bei -13 ppm und -6 ppm) dem ersten Hauptabbauschritt (TG-Messungen) zugeordnet werden.

Mit steigender thermischer Belastung, also mit erhöhter Maximaltemperatur, sind deutliche Veränderungen in den ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren zu erkennen. Die intermediären D-Gruppen-Resonanzen sind in ihrer Intensität stark vermindert, während zusätzlich T- und Q-Gruppen gebildet werden. So sind in dem ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum der Probe-790K deutlich zwei Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von -55 ppm und -64 ppm zu erkennen, welche T_2 - und T_4 -Struktureinheiten gemäß Abbildung 4-42 oben zugeordnet werden. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an Q-Gruppen in den ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren und in den ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren weiter zu. Die anhand der Resonanzen bei -100 ppm und -110 ppm identifizierten Q_3 - und Q_4 -Struktureinheiten sind in Abbildung 4-42 unten dargestellt. Diese Q-Gruppen stellen die Struktureinheiten eines Silicatnetzwerks dar; der Kondensationsgrad nimmt also mit steigender thermischer Belastung zu und führt zur Bildung eines amorphen Silicatnetzwerks.

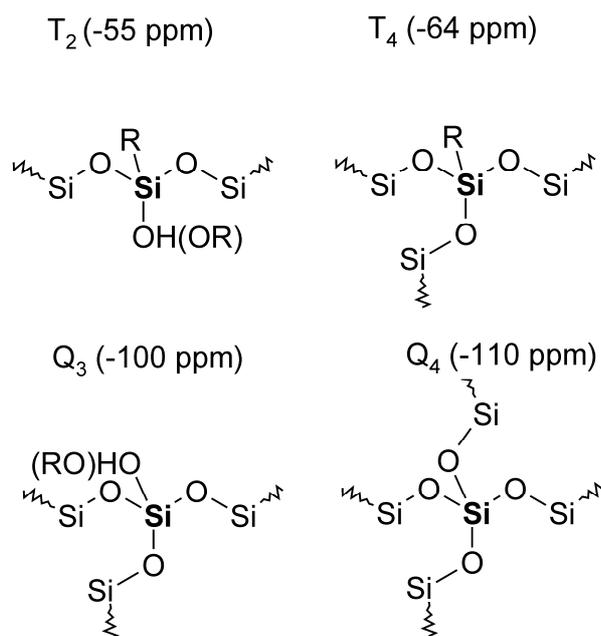


Abbildung 4-42: Strukturzuordnung T- (oben) und Q-Gruppen-Resonanzen (unten). Das zugeordnete Siliciumatom ist fett dargestellt.

Aufgrund der ^1H - ^{29}Si -Kreuzpolarisationstechnik werden die Q_3/Q_4 -Intensitätsverhältnisse verfälscht. Die Kreuzpolarisation bewirkt eine Verstärkung der Resonanzen, welche Siliciumatome repräsentieren, die Protonen in ihrer Umgebung aufweisen. Aufgrund der Silanol-Funktion der Q_3 -Gruppe wird diese Resonanz also in Ihrer Intensität erhöht. In den ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren werden jedoch die wirklichen Intensitätsverhältnisse zwischen Q_3 - und Q_4 -Strukturen wiedergegeben.

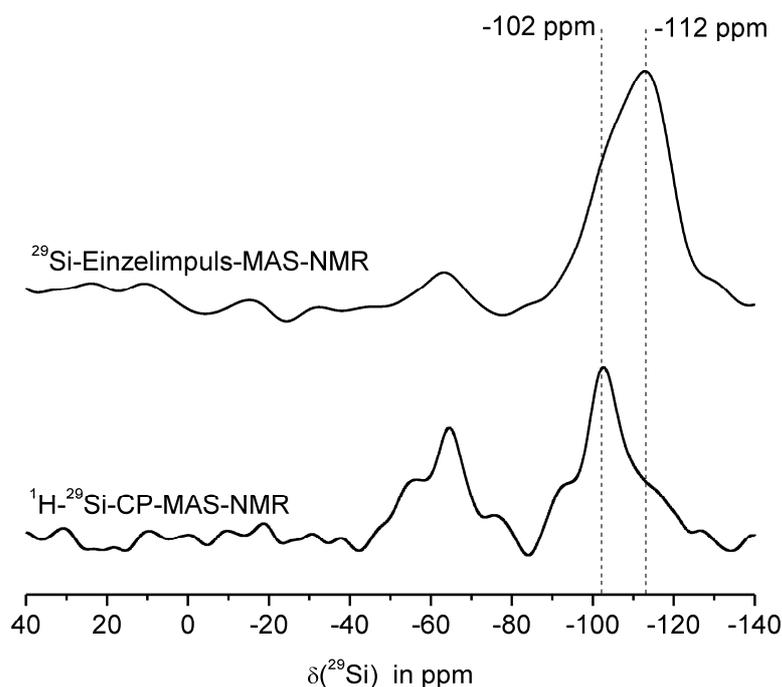


Abbildung 4-43: ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR- (oben) und ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (unten) der Probe-850K im Vergleich.

Abbildung 4-43 zeigt deshalb den Vergleich des ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrums mit dem ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum der Probe-850K. In dem ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum ist das Signalmaximum für den Verschiebungsbereich der Q-Gruppen bei -102 ppm zu erkennen, also der Q_3 -Struktureinheiten. Im ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum zeigt sich jedoch deutlich das Signalmaximum bei einer chemischen Verschiebung von -112 ppm, dem Bereich der Q_4 -Struktureinheiten. In der Probe-850K dominieren also die Q_4 -Struktureinheiten. Außerdem wird deutlich, dass der Anteil an T-Gruppen in dieser Probe deutlich geringer ist, als es im ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum erscheint. Das Silicatnetzwerk

besteht also zum größten Teil aus Q₄-Struktureinheiten, Q₃- und T-Strukturen machen nur einen geringen Anteil aus.

4.3.1.2 ²⁹Si-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie und ¹H-²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektroskopie an PC/SiR/BDP/ZnB

Abbildung 4-44 zeigt die ²⁹Si-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren (oben) und die ¹H-²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektren (unten) der festen Rückstände des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung für verschiedene Maximaltemperaturen. Der thermische Abbau des PDMS in diesem System verläuft, wie zuvor für das System PC/SiR/BDP beschrieben, über die Bildung von T- und Q-Gruppen gemäß Abbildung 4-42. Ob in diesem System ein reines Silicatnetzwerk oder aber ein gemischtes Borat-Silicatnetzwerk wie in Borosilicat-Gläsern^{145,146} gebildet wird, kann anhand der chemischen Verschiebung der Q-Struktureinheiten nicht geklärt werden. Zur Unterscheidung zwischen reinem Silicatnetzwerk und Borat-Silicatnetzwerk sei an dieser Stelle auf Kapitel 4.3.5.2 verwiesen.

In den festen Rückständen des Systems PC/SiR/BDP/ZnB sind ebenfalls die in Abbildung 4-41 dargestellten D-Gruppen nachweisbar. Die Intensitätsverhältnisse der D-Gruppen-Resonanzen in den ¹H-²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektren zeigen allerdings im Vergleich zum System PC/SiR/BDP ein zu niedrigeren Temperaturen verschobenes Abbauverhalten des PDMS. So ist die ²⁹Si-Signallinienform der Probe-710K_{ZnB} vergleichbar mit derjenigen der Probe-750K (Abbildung 4-40). Außerdem führt die thermische Belastung bei Temperaturen von 750 K in dem System PC/SiR/BDP/ZnB im Vergleich zu PC/SiR/BDP zu einer erhöhten Bildung von T-Gruppen. Nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 850 K sind für das System PC/SiR/BDP/ZnB, im Gegensatz zum System ohne ZnB, sowohl im ¹H-²⁹Si-CP-MAS-NMR- als auch im ²⁹Si-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum keine T-Gruppen mehr zu erkennen. Auch die Signalintensität der PDMS-Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -23 ppm ist im Vergleich zum System PC/SiR/BDP stark vermindert, wie Abbildung 4-45 anhand der ²⁹Si-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der Probe-670K und der Probe-670K_{ZnB} zeigt.

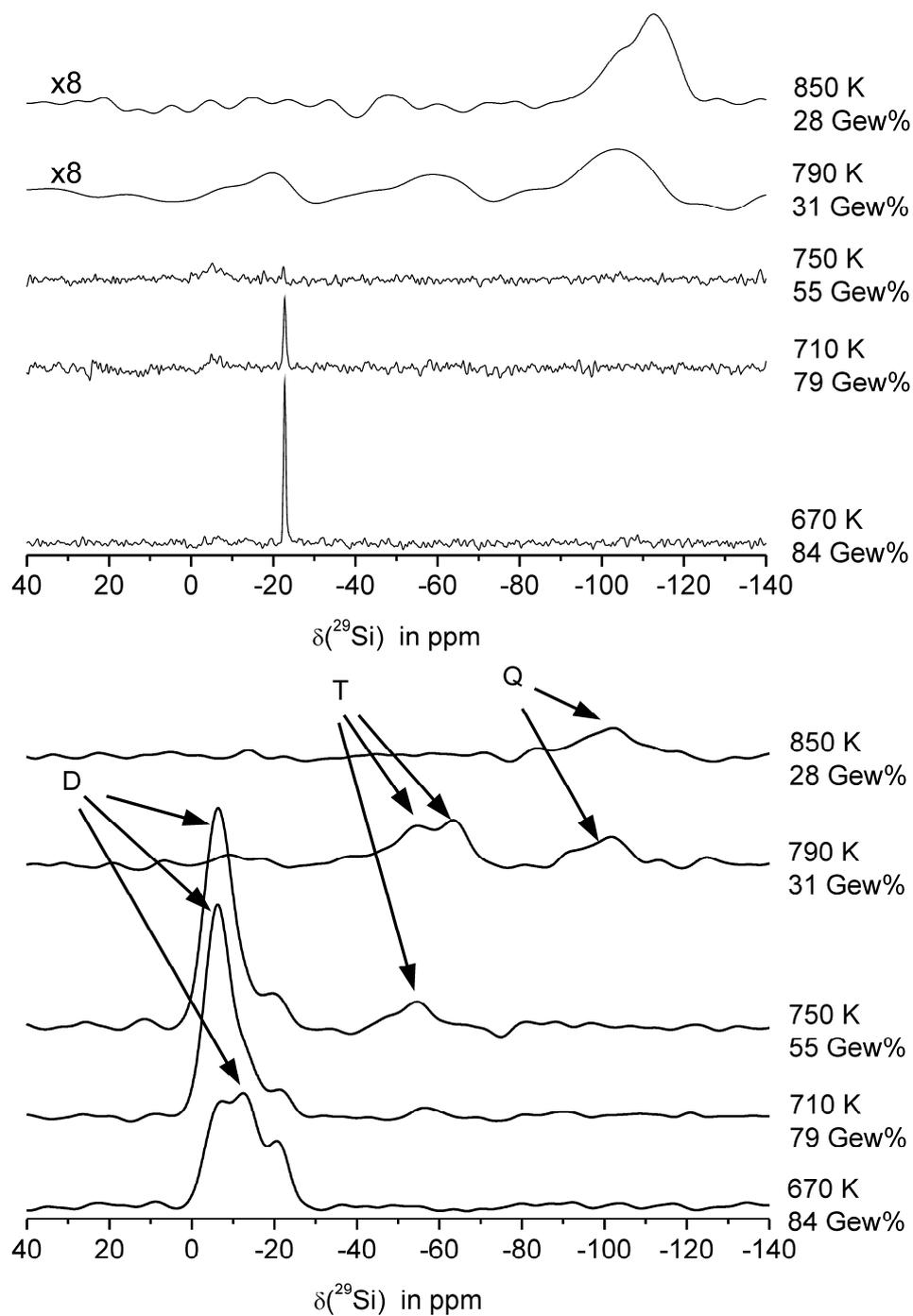


Abbildung 4-44: Oben ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände von PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung. Die Spektren von Probe-790K und Probe-850K sind 8fach vergrößert und stärker gefiltert. Unten: ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der festen Rückstände von PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung. Die Spektren (Integrale) wurden auf die Probeneinwaage normiert.

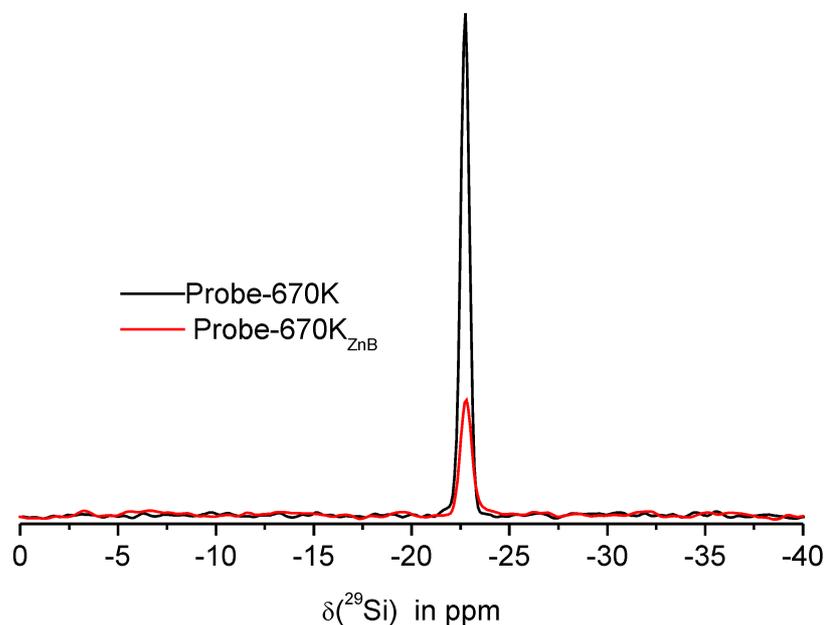


Abbildung 4-45: ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren von Probe-670K (schwarz) und Probe-670K_{ZnB} (rot). Die Spektren wurden auf die gleiche Einwaage und gleiche Anzahl von Akkumulationen normiert.

Der thermische Abbau des PDMS in den Systemen PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB verläuft also prinzipiell gleich, ist jedoch im System mit ZnB zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Ein Grund hierfür könnte eine durch das Kristallwasser des eingesetzten ZnB bewirkte Hydrolyse des PDMS sein.

4.3.2 Reagiert Polydimethylsiloxan mit Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) oder Polycarbonat?

4.3.2.1 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Zur weiteren Charakterisierung und Bestätigung der in Probe-710K enthaltenen D-Struktureinheiten wurden MALDI-TOF-Massenspektrometrie-Experimente zur Endgruppenbestimmung^{147,148} des enthaltenen PDMS durchgeführt.

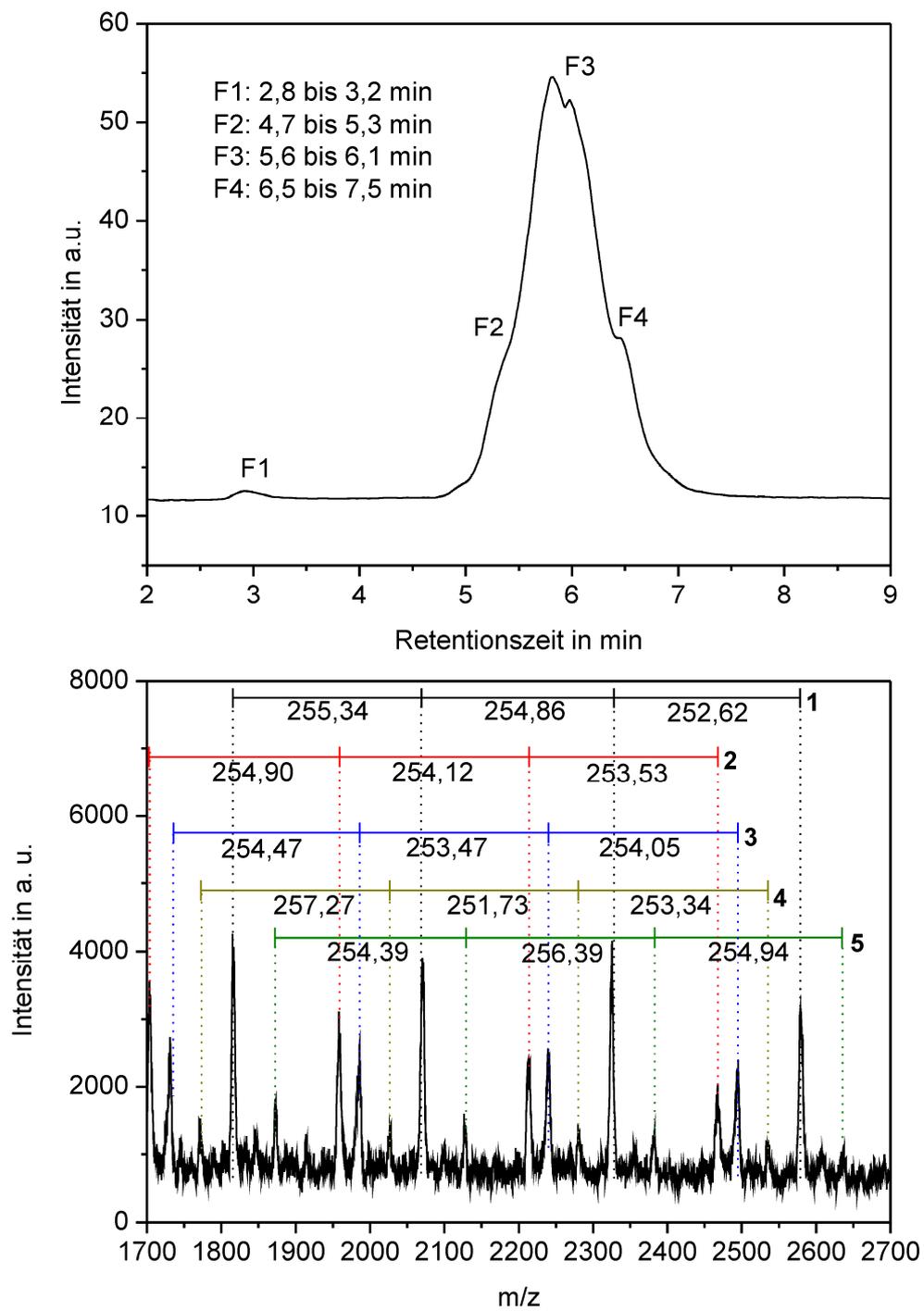


Abbildung 4-46: LAC-Chromatogramm der Probe-710K mit einem 1:1-Gemisch (V/V) aus Tetrahydrofuran und *n*-Hexan als Eluent (oben) und MALDI-TOF-Massenspektrum der Fraktion F3 (unten). die fünf verschiedenen PC-Abbaureihen (Nummern 1-5) sind farblich gekennzeichnet, die eingezeichneten Massedifferenzen von ~ 254 m/z entsprechen einer Wiederholeinheit des PC.

Trotz vorheriger Auftrennung des festen Rückstandes mittels LAC in vier Fraktionen (Abbildung 4-46 oben) sind in allen Fraktionen nur Polycarbonat-Strukturen nachweisbar.

Die Untersuchung der Probe-710K mittels SEC (Chromatogramm nicht dargestellt) zeigt, dass das Material mit einer Polydispersität von etwa 7,0 extrem breit verteilt ist, wodurch, neben der Heterogenität der Probe, die Schwierigkeiten bei den Untersuchungen mittels MALDI-TOF-MS begründet sind.

Eine Abtrennung des PDMS und seiner Abbauprodukte von der Hauptkomponente PC war also nicht erfolgreich. Abbildung 4-46 unten zeigt dieses exemplarisch anhand des Massenspektrums der Fraktion 3, welches deutlich fünf verschiedene PC-Abbaureihen zeigt (Nummern **1-5**). Die gekennzeichneten Massedifferenzen von ~ 254 m/z entsprechen einer Wiederholeinheit des PC. Aufgrund der thermischen Belastung und der somit erzeugten Komplexität des Polymersystems sowohl hinsichtlich chemischer als auch molekularer Heterogenität und der Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten des PC ist es jedoch nicht möglich, bestimmte Struktur motive den fünf Abbaureihen des PC zuzuordnen. Nur unter der Prämisse, dass es sich um reine Polycarbonat-Ketten handelt, kann eine Kettenlänge bestehend aus sechs (1703 m/z) bis zu 10 (2578 m/z) Wiederholeinheiten bestimmt werden.

Aus den Verschiebungen der einzelnen Abbaureihen des PC zueinander können aufgrund der hohen Halbwertsbreiten von 5 m/z bis 7 m/z keine genauen Massedifferenzen berechnet werden. Zudem ist aus den oben genannten Gründen auch hier keine genaue Zuordnung von Strukturen möglich. Auch wenn man diese Ungenauigkeiten außer acht lässt, können aus den Differenzen der Reihen **1** bis **5** lediglich die Massen 45 m/z (Differenz Reihen **1**↔**4**; $-\text{CHO}_2^+$) und 103 m/z (Differenz Reihen **4**↔**5**; C_8H_7^+) der Extrusion von CO_2 und der Abspaltung von $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$ zugeordnet werden.

Dividiert man die Massen der Reihen **1** bis **5** durch die Masse der Wiederholeinheit des PC, erhält man die Massen der Endgruppen der fünf Abbaureihen von 35 m/z (**1**), 177 m/z (**2**), 205 m/z (**3**), 245 m/z (**4**) und 92 m/z (**5**). Eine Strukturzuordnung ist allerdings aufgrund der Komplexität der thermisch belasteten Probe und der hohen Halbwertsbreiten der Signale nicht möglich. So kann beispielsweise nicht unterschieden werden, ob anhand der Masse von 92 m/z eine $\text{HO-Si}(\text{Me}_2)\text{-O}$ -Einheit

oder eine Benzyleinheit als Endgruppe identifiziert werden kann. Zudem könnten auch beide Strukturen als Endgruppen vorliegen, und somit ein Kombinationssignal bei dieser Massezahl erzeugen.

4.3.2.2 ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR- und ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektroskopie an SiR nach thermischer Belastung

Die Acrylatkomponenten PBA und PMMA könnten ebenfalls unter thermischer Belastung mit dem PDMS reagieren und somit zur Bildung von intermediären D-Struktureinheiten führen. Dieses ist vorstellbar, da gemäß TG-Messungen sowohl der thermische Abbau der Acrylatkomponenten, als auch der Abbau des PDMS innerhalb des ersten Hauptabbauschritts des Polymersystems stattfinden. Deshalb wurde zusätzlich eine Probe des reinen SiR thermisch belastet.

Abbildung 4-47 zeigt die resultierenden ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR- und ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren des thermisch belasteten SiR im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Alle Spektren des thermisch belasteten SiR zeigen ausschließlich die PDMS-Resonanz bei -23 ppm. Zusätzliche D-Gruppen Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von -6 ppm und -13 ppm sind nicht erkennbar. Die intermediären D-Struktureinheiten in den flammgeschützten Polymersystemen PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB werden also nicht durch Reaktion des PDMS mit den Acrylatkomponenten erzeugt. Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass die cyclischen Tri- und Tetramere aus Dimethylsiloxan-Einheiten vollständig in die Gasphase übergehen. Die chemische Verschiebung des cyclischen Trimers ist gemäß Literatur bei -9 ppm¹⁰⁰, die des Tetramers bei -20 ppm¹⁰⁰. In diesen Bereichen sind jedoch keine Resonanzen erkennbar. Somit kommen nur die Bestandteile PC und BDP als mögliche Reaktionspartner des PDMS während thermischer Belastung in Frage. Welche dieser Komponenten zur Bildung der intermediären D-Struktureinheiten gemäß Abbildung 4-41 führt, wird anhand thermisch belasteter Proben der binären Systeme PC/SiR und BDP/SiR in den folgenden Kapiteln diskutiert.

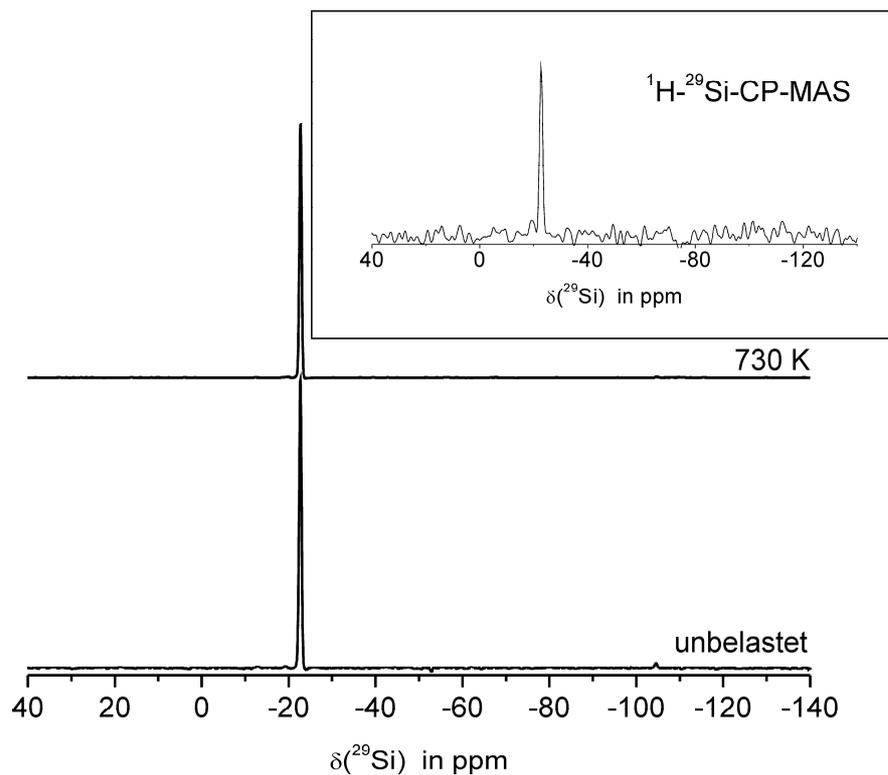


Abbildung 4-47: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Siliconacrylat-Kautschuk unbelastet (unten) und nach thermischer Belastung bei 730 K (oben). Der Einschub zeigt das $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des thermisch belasteten SiR.

4.3.2.3 Das binäre System PC/SiR nach thermischer Belastung

Zur Identifizierung derjenigen D-Struktureinheiten (gemäß Abbildung 4-42), welche durch Reaktion von PC mit dem PDMS entstehen, wurde ein binäres 1:1-Gemisch (Massenanteile) von PC/SiR thermisch belastet. Der feste Rückstand wurde mittels $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht.

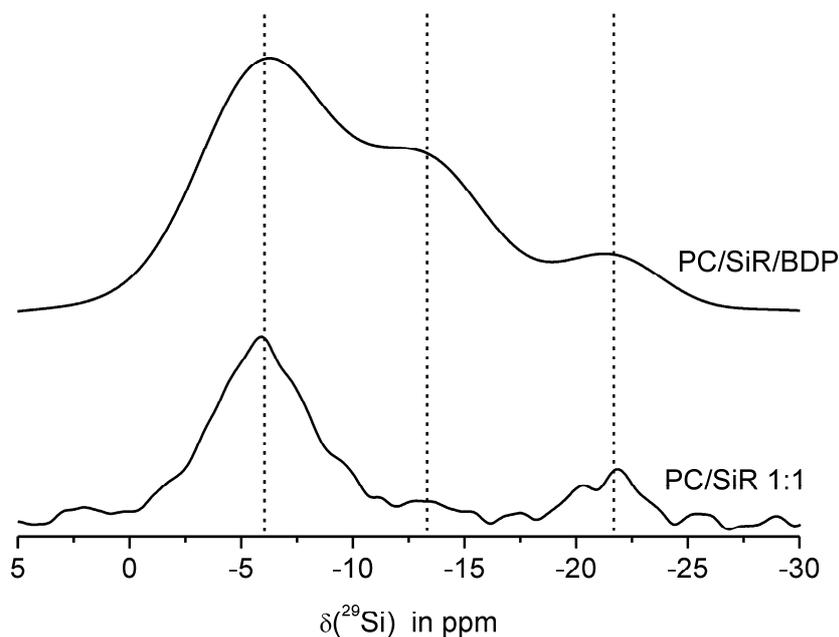


Abbildung 4-48: ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren des binären Systems PC/SiR (unten) und des flammgeschützten Systems PC/SiR/BDP (oben) nach thermischer Belastung bei 710 K. Die senkrechten Linien dienen zur Kennzeichnung der Resonanzen der D-Struktureinheiten bei -6 ppm, -13 ppm und -23 ppm.

Abbildung 4-48 zeigt die ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der Systeme PC/SiR und PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei 710 K. Sowohl im NMR-Spektrum des binären Systems PC/SiR als auch im NMR-Spektrum des flammgeschützten Systems PC/SiR/BDP ist die bereits diskutierte Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -6 ppm zu erkennen. Das zugrundeliegende Strukturmotiv, eine Dimethylsiloxan-Einheit, die an zwei Phenylgruppen gebunden ist (Abbildung 4-41, unten), wird also durch Reaktion des PC mit dem PDMS erzeugt.

Die Resonanz bei -13 ppm, die einer an Bisphenol-A gebundenen Dimethylsiloxan-Einheit zugeordnet wurde (Abbildung 4-41 oben), ist jedoch nicht in dem ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum des thermisch belasteten Systems PC/SiR zu erkennen. Ein Grund hierfür könnte die zu hohe Temperatur während der thermischen Belastung des binären PC/SiR-Gemisches sein. Für die thermische Belastung des PC/SiR-Gemisches wurde die Maximaltemperatur gewählt, bei der im flammgeschützten System PC/SiR/BDP der größte Anteil an intermediären D-Strukturen beobachtet wurde. Ein Vergleich der Rückstandsmassen von PC/SiR mit 74 Gew% und PC/SiR/BDP mit

86 Gew% zeigt jedoch, dass der Abbau des binären Systems deutlich weiter fortgeschritten ist. Es ist also durchaus vorstellbar, dass das Maximum an gebildeten intermediären D-Struktureinheiten bereits überschritten wurde und somit an Bisphenol-A gebundene Dimethylsiloxan-Einheiten bereits wieder abgebaut wurden. Zur Überprüfung sind deshalb die thermische Belastung des PC/SiR-Gemisches bei niedrigeren Maximaltemperaturen im Bereich von 650 K bis 690 K und daran anschließende ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Experimente geplant.

4.3.2.4 Das binäre System BDP/SiR nach thermischer Belastung

Zur Identifizierung derjenigen D-Struktureinheiten (gemäß Abbildung 4-42), welche durch Reaktion von BDP mit dem PDMS entstehen, wurde ein binäres 1:3-Gemisch (Massenanteile) von BDP/SiR thermisch belastet. Die resultierenden festen Rückstände dieses Systems waren jedoch trotz Reduzierung des BDP-Anteils viskos, sodass statt der ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie die Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie vorgezogen wurde. Deshalb wurde zunächst eine bereits mit ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersuchte Probe (Probe-670K_{ZnB}) in CDCl_3 gelöst und mittels ^{29}Si -ig-NMR-Spektroskopie untersucht, um zu überprüfen, ob mit dieser Methode alle in den Rückständen enthaltenen D-Struktureinheiten erfasst werden können.

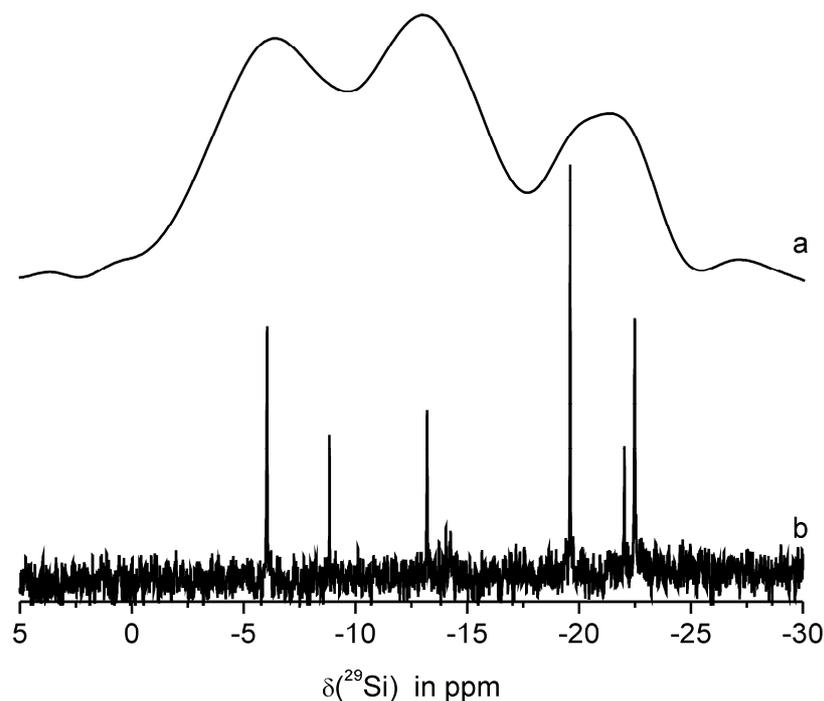


Abbildung 4-49: Vergleich des ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrums mit dem ^{29}Si -ig-NMR-Spektrum der Probe-670K_{ZNB}.

Abbildung 4-49 zeigt das ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR- und das ^{29}Si -ig-NMR-Spektrum von Probe-670K_{ZNB}. In beiden NMR-Spektren sind die bereits in Kapitel 4.3.1.2 diskutierten Resonanzen bei -6 ppm, -13 ppm und -23 ppm zu erkennen. Die thermischen Abbauprodukte des PDMS, die an zwei Phenylringe gebundenen Dimethylsiloxan-Einheiten und die an Bisphenol-A gebundenen Dimethylsiloxan-Einheiten, können also wie das PDMS mit CDCl_3 erfolgreich in Lösung gebracht werden. Aufgrund der geringeren Linienbreiten in der Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie und der somit erhöhten spektralen Auflösung ist im ^{29}Si -ig-NMR-Spektrum eine weitere Resonanz bei -9 ppm sichtbar. In der Literatur wird diese Resonanz einer an eine Phenylgruppe gebundene Dimethylsiloxan-Einheit zugeordnet¹⁴⁹ (Abbildung 4-50).

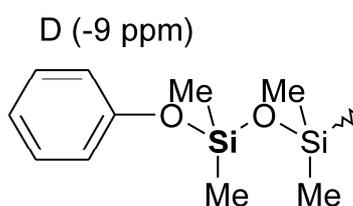


Abbildung 4-50: Strukturzuordnung der D-Resonanz bei -9 ppm. Das zugeordnete Siliciumatom ist fett dargestellt.

Auch die Resonanz des cyclischen Trimers aus Dimethylsiloxan-Einheiten, welches im Verlauf des thermischen Abbaus gebildet wird, liegt bei einer chemischen Verschiebung von -9 ppm. Wie aber bereits für den thermischen Abbau des reinen SiR diskutiert, geht dieses Abbauprodukt vollständig in die Gasphase über und liegt somit nicht im festen Rückstand vor.

Zusätzlich führt die geringere Linienbreite in dem ^{29}Si -ig-NMR-Spektrum zu einer verbesserten Auflösung im chemischen Verschiebungsbereich zwischen -19 ppm und -23 ppm. Diese Signale werden durch das Ausgangsmaterial PDMS und seine Kettenfragmente^{139,140} nach thermischer Belastung erzeugt.

Die thermischen Abbauprodukte des PDMS, also die intermediären D-Struktureinheiten, können erfolgreich mit CDCl_3 in Lösung gebracht werden und somit mittels Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie in den Rückständen nachgewiesen werden. Deshalb ist davon auszugehen, dass Flüssigkeits-NMR-Experimente auch zum Nachweis dieser intermediären D-Struktureinheiten an den thermischen Abbauprodukten des binären Systems BDP/SiR geeignet sind.

Insgesamt wurden vier Rückstände des binären Systems BDP/SiR nach thermischer Belastung bei Maximaltemperaturen im Bereich von 610 K bis 710 K mittels ^{29}Si -ig-NMR-Spektroskopie untersucht. Stellvertretend für alle Proben ist in Abbildung 4-51 das ^{29}Si -ig-NMR-Spektrum des Systems nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 670 K dargestellt. In diesem Spektrum sind alle im Verlauf des thermischen Abbaus detektierbaren intermediären D-Struktureinheiten zu erkennen.

Wie schon für das System PC/SiR/BDP/ZnB beobachtet, ist auch im ^{29}Si -ig-NMR-Spektrum des binären Systems BDP/SiR nach thermischer Belastung eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von -9 ppm zu erkennen. Das thermische Abbauprodukt, eine an eine Phenylgruppe gebundene Dimethylsiloxan-Einheit (Abbildung 4-50), wird also durch Reaktion des BDP mit dem PDMS gebildet.

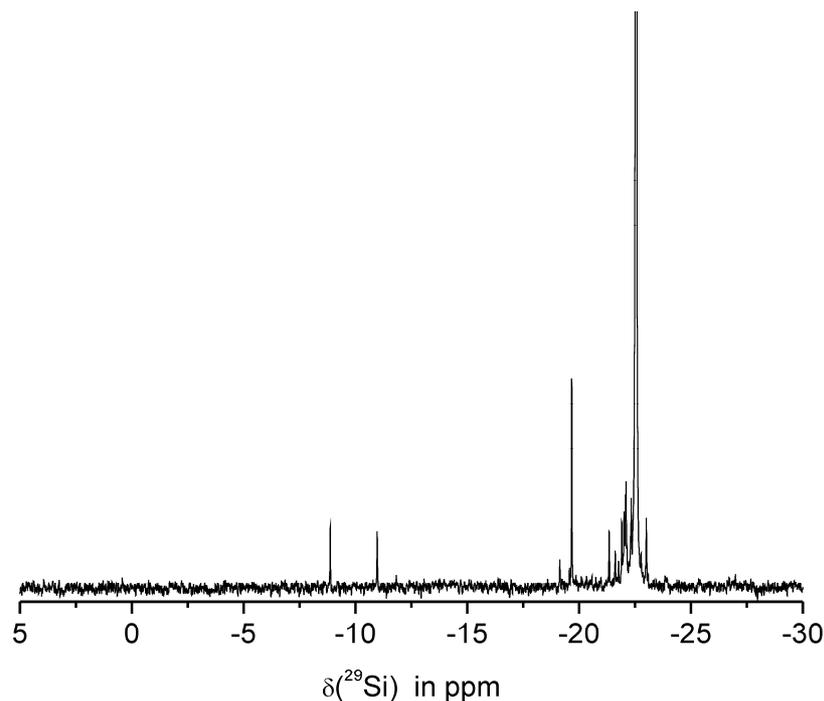


Abbildung 4-51: ^{29}Si -ig-NMR-Spektrum des Systems BDP/SiR (Masseverhältnis 1:3) nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 670 K. Als Lösemittel wurde CDCl_3 verwendet.

Zusätzlich ist in dem ^{29}Si -ig-NMR-Spektrum des binären Systems BDP/SiR eine Resonanz bei -11 ppm zu erkennen. Gemäß Literatur wird dieses Signal einer Dimethylsiloxan-Einheit mit einer Hydroxyl-Endgruppe zugeordnet¹⁵⁰ (Abbildung 4-52). Diese Struktureinheit scheint jedoch für den effektiven Flammenschutz in den untersuchten Polymersystemen PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB keine Rolle zu spielen, da sie in den thermischen Abbauprodukten dieser flammgeschützten Systeme nicht beobachtet wurde.

Die zahlreichen Signale im chemischen Verschiebungsbereich von -19 ppm bis -23 ppm werden dem Ausgangsmaterial PDMS und den durch thermische Belastung entstehenden Kettenfragmenten des PDMS zugeordnet.

D (-11 ppm)

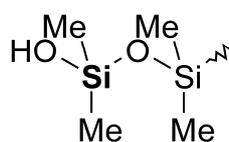


Abbildung 4-52: Strukturzuordnung der D-Resonanz bei -11 ppm. Das zugeordnete Siliciumatom ist fett dargestellt.

4.3.3 Bildung von Siliciumphosphaten in PC/SiR/BDP durch thermische Belastung

4.3.3.1 ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Experiment an Probe-850K

Abbildung 4-53 zeigt nochmals das ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum des Rückstands von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei 850 K. Zur Verdeutlichung der chemischen Verschiebung der in dieser Probe nachgewiesenen Siliciumdiphosphate (siehe Kapitel 4.1.2) ist zusätzlich die Vergrößerung des Spektrums im Bereich von -50 ppm bis -140 ppm dargestellt. In dieser Vergrößerung sind deutlich zwei Signale geringer Linienbreite bei -46,9 ppm und -54,6 ppm erkennbar. Systematische ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente an unterschiedlichen Modifikationen von Siliciumdiphosphaten¹¹⁶ zeigen, dass diese chemischen Verschiebungen für die monokline oder tetragonale Modifikation beobachtet werden..

Wie bereits anhand der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente gezeigt (Kapitel 4.1.4.6), besteht die Resonanz bei -12 ppm aus zwei Komponenten; einer Komponente, die wahrscheinlich in den Char eingebaut ist und einer zweiten Komponente in nahezu protonenfreier Umgebung. Diese zweite Komponente könnte aufgrund der chemischen Verschiebung ebenfalls auf eine Phosphat-Silicat-Verbindung deuten. Poly(siliciumphosphate) zeigen ebenfalls in ihren ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von -10 ppm bis -20 ppm, die einer $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_2(\text{OSi})$ -Struktureinheit zugeordnet wird¹⁵¹. Zwar kann dieser Bereich der chemischen Verschiebung auch auf Diphosphate deuten, diese Zuordnung ließ sich jedoch bereits anhand des ^{31}P -DQ-MAS-NMR-Spektrums (Kapitel 4.1.4.3) ausschließen. Zum Nachweis von P-O-Si-Strukturmotiven wurden deshalb $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-Experimente an Probe-850K durchgeführt.

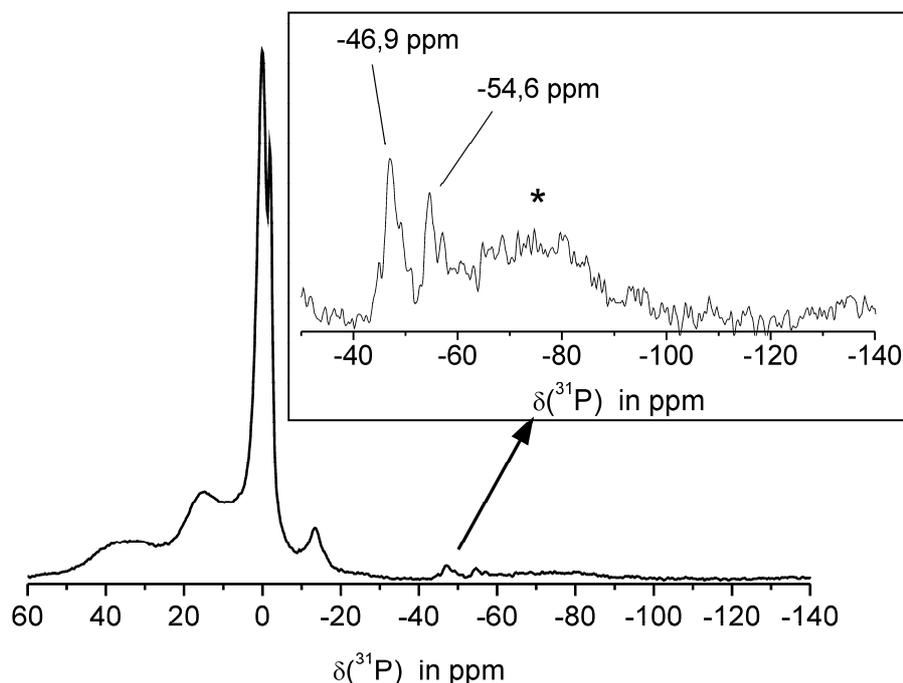


Abbildung 4-53: ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum des Rückstands von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 850 K. Die Vergrößerung zeigt den chemischen Verschiebungsbereich der Siliciumdiphosphate SiP_2O_7 . Der Stern kennzeichnet ein durch die Verwendung von MAS erzeugtes Probenrotationsseitenband.

4.3.3.2 $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment an Siliciumorthophosphat

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, dient das REDOR-Experiment prinzipiell zur Bestimmung von Abständen (z.B. zwischen ^{31}P und ^1H in Kapitel 4.1.4.6). Die Variante des $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiments ist jedoch aufwändiger, da das NMR-spektroskopisch zugängliche ^{29}Si -Isotop eine geringe natürliche Häufigkeit von 4,9% besitzt. Diese geringe natürliche Häufigkeit führt zu sehr kleinen Intensitäten in den resultierenden REDOR-Differenzspektren (ΔS). Für ein isoliertes ^{31}P - ^{29}Si -Zweispinsystem würde die maximale Dephasierung lediglich 4,9% betragen. Deshalb ist für $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente ein extrem gutes S/N-Verhältnis notwendig; solche Messungen sind somit sehr zeitaufwändig. Um zu testen, ob solche geringen Unterschiede detektiert werden können, wurde zunächst eine Referenzprobe mittels $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Diese Referenz-

probe, bestehend aus einem Gemisch aus Siliciumorthophosphat, Siliciumdiphosphat, Siliciumhydrogenphosphat und Quarz, wurde eigens für diesen Zweck präpariert. Die Darstellung und das Pulverdiffraktogramm dieses Gemisches sind im Anhang in den Kapiteln A-4 und A-2 angegeben.

In den resultierenden $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren (Abbildung 4-54) können Siliciumorthophosphat, Siliciumdiphosphat und Siliciumhydrogenphosphat gemäß Literatur^{116,152} den jeweiligen chemischen Verschiebungen -44,5 ppm, -54 ppm und -31 ppm zugeordnet werden. Die zusätzliche Resonanz bei 0 ppm ist dem Edukt Orthophosphorsäure zuzuordnen.

Abbildung 4-54 zeigt die resultierenden $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren für unterschiedliche Evolutionszeiten zwischen 0,2 ms (oben links) und 26,2 ms (unten rechts). In den Differenzspektren ΔS ist deutlich zu erkennen, dass die Differenzsignalintensitäten der Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von -31 ppm und -44,5 ppm, also der Resonanzen von Siliciumhydrogenphosphat und Siliciumorthophosphat, mit steigender Evolutionszeit zunehmen. Die Zunahme der Differenzsignalintensität der Siliciumorthophosphat-Resonanz ist mit Werten von 1%, 13%, 22% und 46% (der Signalintensität des S_0 -Signals) systematisch. Die Differenzsignalintensitäten sind deutlich größer, als es die natürliche Häufigkeit des ^{29}Si -Isotops erwarten lässt. Der Grund dafür liegt in der Kristallstruktur von Siliciumorthophosphaten¹⁵³. Jeder ^{29}Si -Kern ist von vier Phosphateinheiten umgeben und trägt somit zur Dipolwechselwirkung zu vier ^{31}P -Kernen bei, wenn lediglich die erste Koordinationssphäre beobachtet wird. Unter Berücksichtigung weiterer Koordinationssphären - die in diesen Experimenten ausgenutzte ^{31}P - ^{29}Si -Dipolwechselwirkung wirkt durch den Raum - ist somit die bedeutend stärkere Dephasierung von 46% für lange Evolutionszeiten wie 26,6 ms zu erklären. Dieses $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment kann also ebenfalls auf den festen Rückstand des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 850 K angewendet werden.

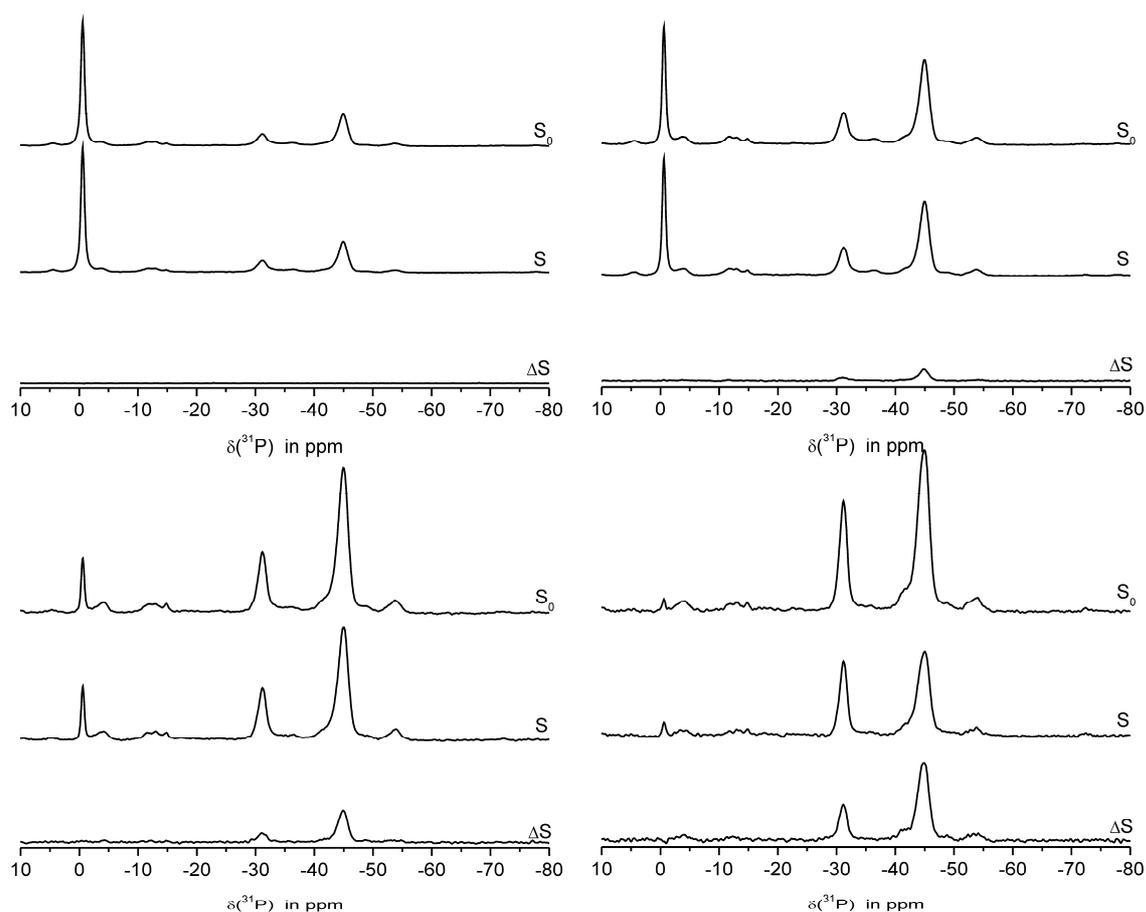


Abbildung 4-54: $^{31}\text{P}\{-^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren an der Referenzprobe Siliciumorthophosphat für die Evolutionszeiten, 0,2 ms (oben links), 3,6 ms (oben rechts), 9,2 ms (unten links) und 26,2 ms (unten links). Gezeigt sind jeweils die Referenzspektren S_0 , die Spektren unter Wiedereinkopplung der ^{31}P - ^{29}Si -Dipolwechselwirkung S und die Differenzspektren $\Delta S = S_0 - S$.

4.3.3.3 $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment an Probe-850K

Das erfolgreich getestete $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment liefert für Probe-850K jedoch keine eindeutigen Ergebnisse. Die resultierenden $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren (S_0 , S und ΔS) für eine sehr lange Evolutionszeit von 9,6 ms sind in Abbildung 4-55 dargestellt. Zwar zeigt das Signal bei -12 ppm eine Intensitätsabnahme (S und ΔS Spektren), diese ist jedoch zu gering, um eindeutig auf eine räumliche Nähe zwischen Phosphor- und Siliciumatomen zu schließen. Zudem können die Signale des Siliciumdiphosphats bei einer chemischen Verschiebung von -46,9 ppm und -54,6 ppm aufgrund ihrer geringen Intensität und

dem resultierenden S/N mit dem $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment nicht erfasst werden.

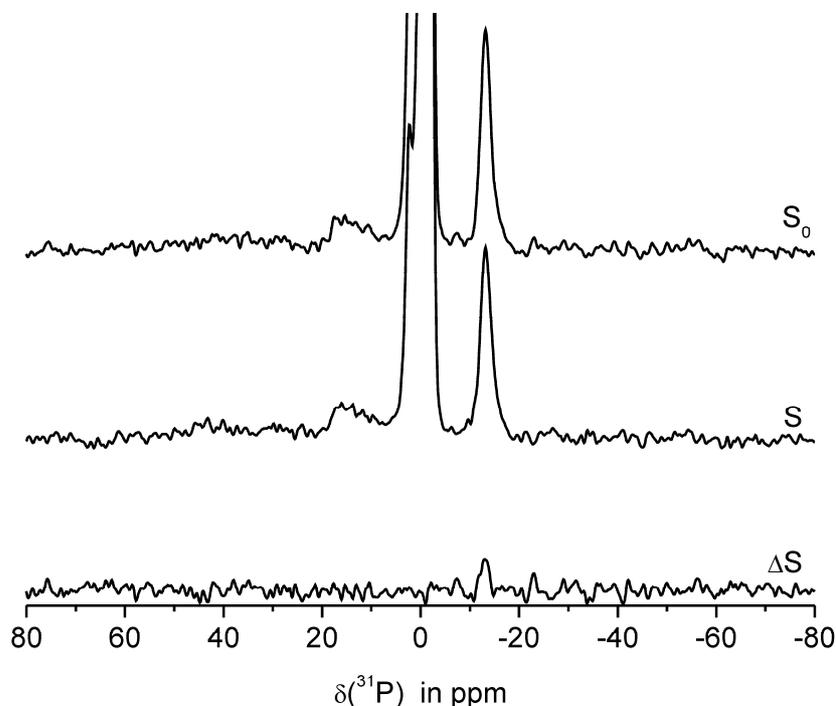


Abbildung 4-55: $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren S_0 , S und ΔS der Probe-850K bei einer Evolutionszeit von 9,6 ms. Zur Verdeutlichung der Dephasierung der Resonanz bei -12 ppm sind die NMR-Spektren stark vergrößert und das Orthophosphat-Signal bei 0 ppm somit abgeschnitten.

4.3.4 Bildung eines reinen Silicatnetzwerks oder eines gemischten Borat-Silicatnetzwerks in PC/SiR/BDP/ZnB

Der thermische Abbau des Systems PC/SiR/BDP führt zur Bildung eines amorphen Boratnetzwerks (Kapitel 4.2) und amorpher Silicatstrukturen. Diese Netzwerke können räumlich getrennt voneinander vorliegen, es besteht aber auch die Möglichkeit der Bildung eines gemischten Borat-Silicatnetzwerks. Zur Untersuchung der räumlichen Nähe zwischen BO_3 - und BO_4 -Struktureinheiten einerseits und der Silicatmatrix andererseits dient das $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment. Auch diese Variante des REDOR-MAS-NMR-Experiments (siehe Kapitel 4.3.3.2) ist aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des ^{29}Si -Isotops von 4,9% aufwändiger, da ebenfalls ein extrem gutes S/N-Verhältnis benötigt wird. Als Referenzprobe für das $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment wurde das Mineral Danburit verwendet.

4.3.4.1 $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektroskopie an der Referenzprobe

Danburit

Das Mineral Danburit ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) besteht aus einem Diborat-Disilicat-Netzwerk¹⁵⁴. Jede BO_4 -Einheit ist dabei mit drei Silicateinheiten und einer weiteren BO_4 -Einheit verknüpft. Das Pulverdiffraktogramm dieser Probe ist im Anhang Kapitel A-2 dargestellt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von Danburit weist eine einzelne Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von $-1,4$ ppm auf¹³³. Diese Resonanz zeigt bei Durchführung eines $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiments (Abbildung 4-56) einen deutlichen REDOR-Effekt. Für die Evolutionszeiten von 1 ms, 2,6 ms und 7,6 ms steigt die Differenzsignalintensität mit 2%, 9% und 18% systematisch an. Im Vergleich zur natürlichen Häufigkeit des ^{29}Si -Isotops von 4,9% ist die maximale Differenzsignalintensität mit 18% größer. Dieses ist dadurch zu erklären, dass jeder ^{29}Si -Kern in der Probe von drei ^{11}B -Kernen umgeben ist. Ein ^{29}Si -Kern führt also zur Wiedereinkopplung der ^{11}B - ^{29}Si -Dipolwechselwirkung an drei ^{11}B -Kernen und somit zu einer größeren Differenzsignalintensität. Neben dieser ersten Koordinationssphäre müssen auch weiter entfernt liegende ^{11}B -Atome berücksichtigt werden, sodass in Danburit auch eine größere Differenzsignalintensität als $3 \times 4,9\% = 14,7\%$ erreicht wird. Das REDOR-Experiment wurde also erfolgreich getestet und ist somit auf den Rückstand des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung anwendbar.

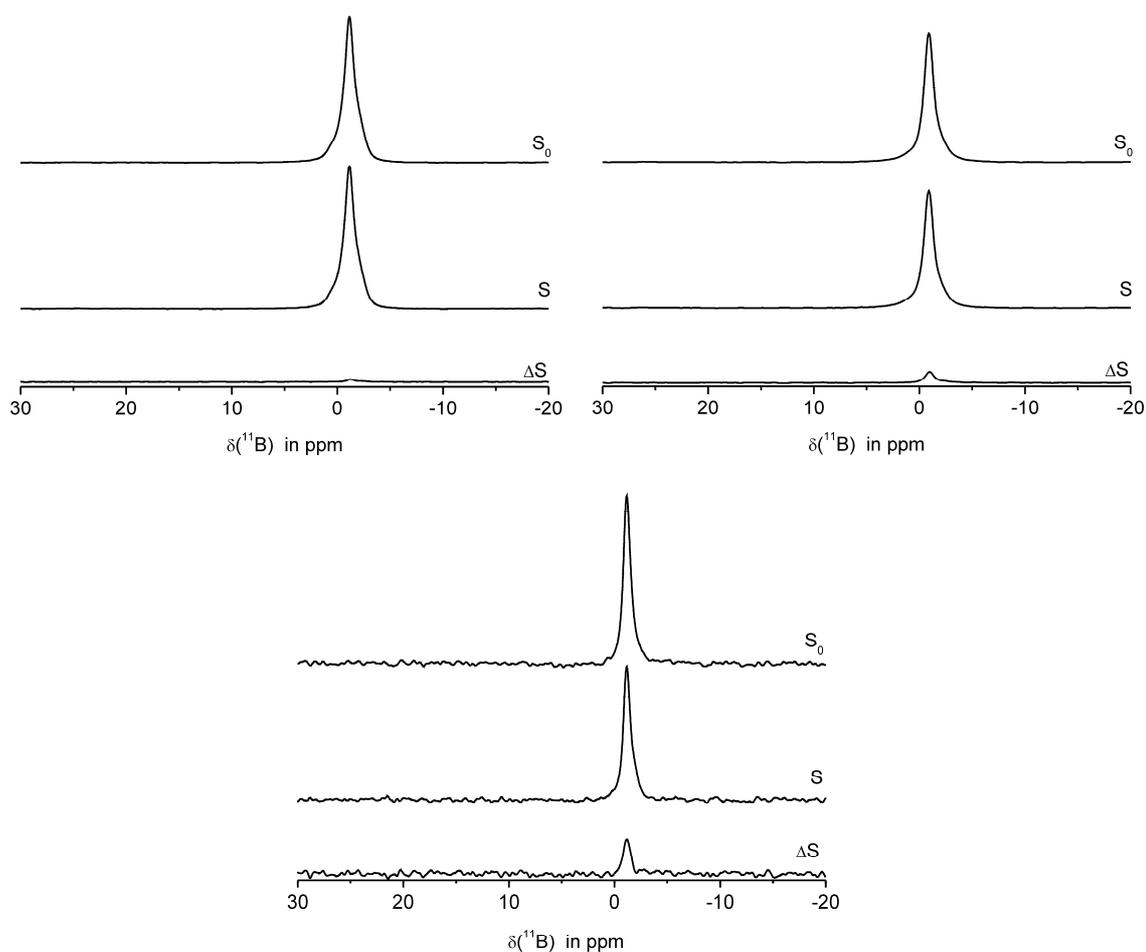


Abbildung 4-56: $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren von Danburit für die Evolutionszeiten 1 ms (links oben), 2,6 ms (rechts oben) und 7,6 ms (Mitte unten). Gezeigt sind jeweils die Referenzspektren S_0 , die Spektren unter Wiedereinkopplung der ^{11}B - ^{29}Si -Dipolwechselwirkung S und die Differenzspektren $\Delta S = S_0 - S$.

4.3.4.2 $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektroskopie an Probe-850K_{ZnB}

Nach dem erfolgreichen Test des $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiments an Danburit wurde dieses Experiment ebenfalls an dem System PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung bei 850 K (Probe-850K_{ZnB}) durchgeführt. Abbildung 4-57 zeigt die resultierenden $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren für die Evolutionszeiten von 2,2 ms und 7,6 ms.

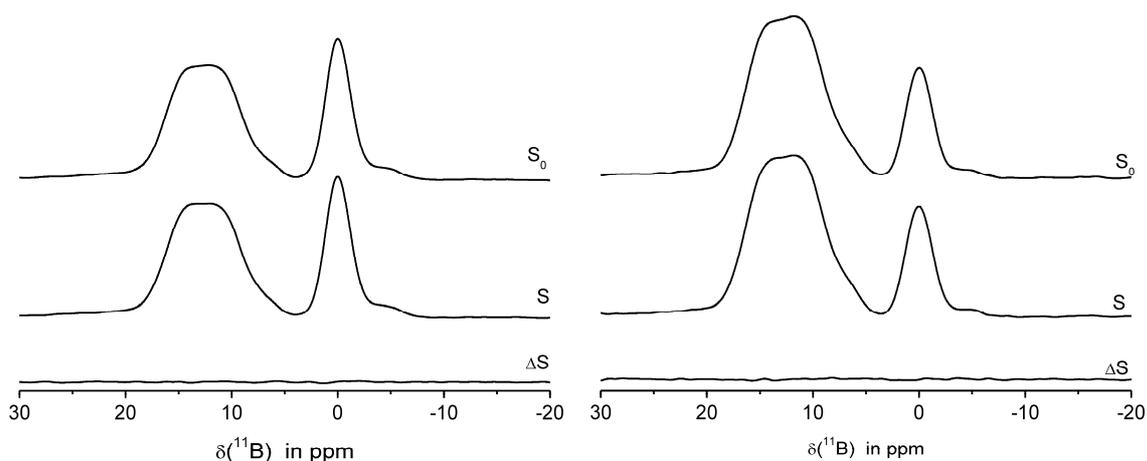


Abbildung 4-57: $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektren des System PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 850 K (Probe-850K_{ZnB}) für die Evolutionszeiten von 2,2 ms (links) und 7,6 ms (rechts). Gezeigt sind jeweils die Referenzspektren S_0 , die Spektren unter Wiedereinkopplung der ^{11}B - ^{29}Si -Dipolwechselwirkung S und die Differenzspektren $\Delta S = S_0 - S$.

Für beide Evolutionszeiten ist deutlich zu erkennen, dass das Referenzspektrum S_0 mit dem Spektrum unter Wiedereinkopplung der ^{11}B - ^{29}Si -Dipolwechselwirkung S identisch ist. Im resultierenden Differenzspektrum ΔS ist somit kein Signal erkennbar. Daraus lässt sich schließen, dass der Hauptanteil der amorphen Borat- und Silicatnetzwerke räumlich getrennt voneinander vorliegen, und somit unter thermischer Belastung kein gemischtes Borat-Silicatnetzwerk gebildet wird.

Grenzflächeneffekte, d.h. ein Teil des Boratnetzwerks liegt in Nachbarschaft zu einem Teil des Silicatnetzwerks, können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Solche Grenzflächen würden nur einen Bruchteil der Gesamtintensität in den ^{11}B -MAS-NMR-Spektren ausmachen. Von diesem sehr geringen Anteil der Gesamtintensität würde durch Einkopplung der ^{11}B - ^{29}Si -Dipolwechselwirkung während eines $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiments ein Anteil von 4,9% bis 19,6% (Borat von vier Siliciumatomen umgeben und umgekehrt) abnehmen. Dieser Anteil wäre so gering, dass er in den resultierenden Differenzspektren nicht vom elektronisch bedingten Rauschen unterschieden werden kann.

4.3.5 Cone-Calorimeter: Brandrückstände

Zum Vergleich der thermischen Abbauprodukte des SiR mit den Abbauprodukten während eines Brandes wurden Rückstände nach Cone-Calorimeter-Versuchen mittels ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR- und ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Probenmenge der Pyrolysezone von PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB war jedoch zu gering, um aussagekräftige ^{29}Si -NMR-Spektren zu erhalten. Deshalb werden im Folgenden lediglich die ^{29}Si -NMR-Spektren der losen Kruste diskutiert.

4.3.5.1 Brandrückstand von PC/SiR/BDP

Abbildung 4-58 zeigt das ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR- und das ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum der losen Kruste des Brandrückstands von PC/SiR/BDP.

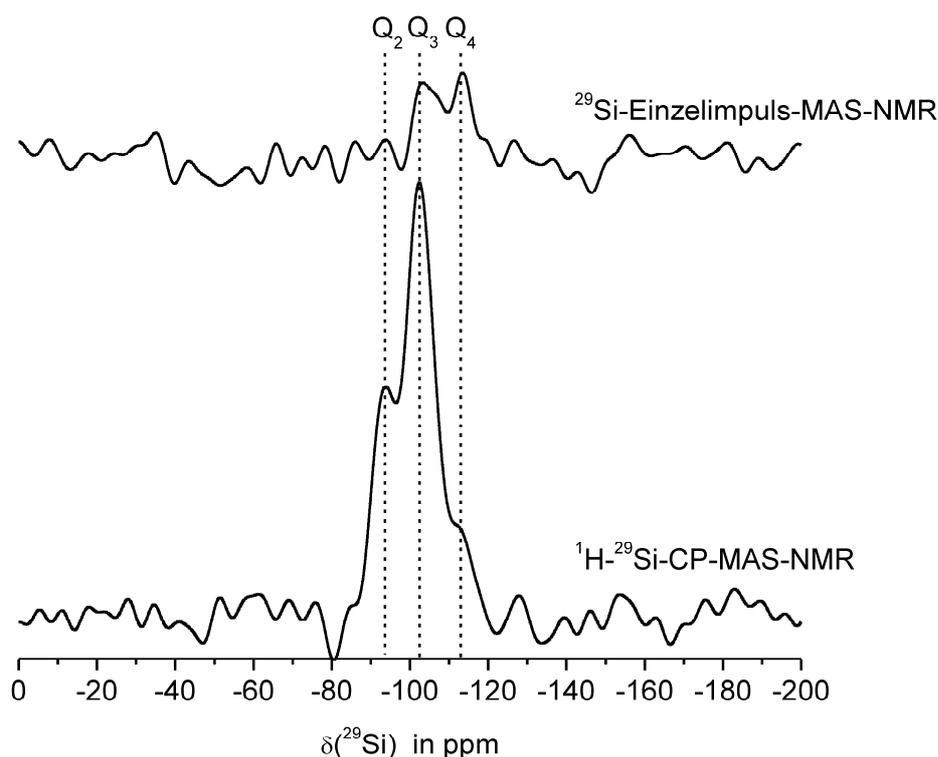


Abbildung 4-58: ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR- (oben) und ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (unten) der losen Kruste des Brandrückstands von PC/SiR/BDP.

Das ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum (oben) zeigt Q_3 - und Q_4 -Einheiten (Abbildung 4-42) als dominierende Struktureinheiten. Dieses ist vergleichbar mit den

^{29}S -Einzelimpuls-MAS-NMR-Ergebnissen der thermischen Abbauprodukte des SiR in PC/SiR/BDP für Temperaturen von 850 K. Das ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4-58 unten) zeigt jedoch, dass in der losen Kruste zusätzlich Q_2 -Struktureinheiten^{141,144} (Abbildung 4-59) gebildet werden. T-Gruppen sind im Gegensatz zu dem ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum dieses Systems nach thermischer Belastung bei 850 K nicht mehr erkennbar.

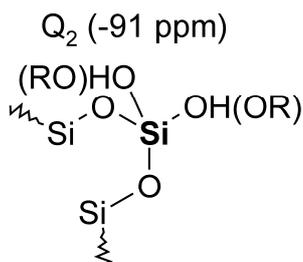


Abbildung 4-59: Strukturzuordnung der Q_2 - Resonanz bei -91 ppm. Das zugeordnete Siliciumatom ist fett dargestellt.

4.3.5.2 Brandrückstand von PC/SiR/BDP/ZnB

Das ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR- und das ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum der losen Kruste des Brandrückstands von PC/SiR/BDP/ZnB sind in Abbildung 4-60 dargestellt.

Das ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4-60, oben) der losen Kruste von PC/SiR/BDP/ZnB zeigt Q_3 - und Q_4 -Einheiten als dominierende Strukturen. Auch für dieses System sind die Abbauprodukte in der losen Kruste mit den Abbauprodukten nach thermischer Belastung bei Temperaturen von 850 K vergleichbar. Ein Vergleich der ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren der losen Kruste (Abbildung 4-60, unten) und der Probe-850K_{ZnB} (thermische Belastung) zeigt jedoch Unterschiede. Wie zuvor für die lose Kruste des Systems PC/SiR/BDP beschrieben, sind ebenfalls Q_2 -Strukturen nachweisbar. Zusätzlich sind jedoch im ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum der losen Kruste von PC/SiR/BDP/ZnB Resonanzen von T_4 -Gruppen (-64 ppm) und PDMS-Ketten (-20 ppm) zu erkennen. Diese Struktureinheiten könnten eventuell, bedingt durch eine nicht vollständige manuelle Separation der losen Kruste, von der darunterliegenden Pyrolysezone stammen.

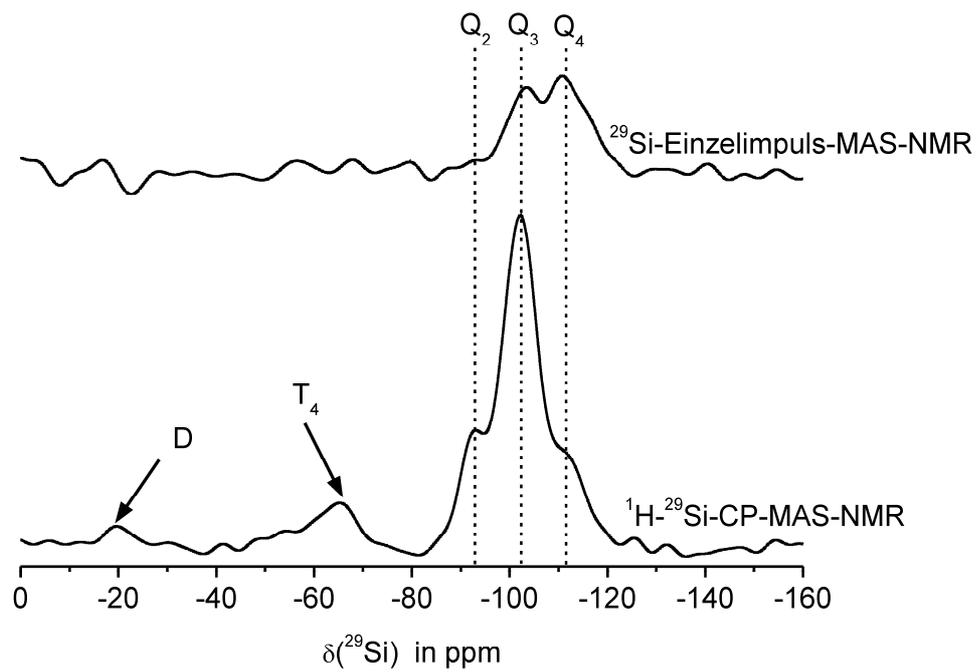


Abbildung 4-60: ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR- (oben) und ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum (unten) der losen Kruste des Brandrückstands von PC/SiR/BDP/ZnB.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Strukturuntersuchungen an flammgeschützten Polycarbonat/Silikonacrylat-Kautschuk-Systemen (PC/SiR) nach thermischer Belastung durchgeführt. Neben einer Charakterisierung der thermischen Abbauprodukte der Polymere und des Flammschutzmittels in Abhängigkeit von der Temperatur ist es gelungen, die Produkte zu identifizieren, die durch Reaktion der verschiedenen Komponenten des flammgeschützten Polymersystems entstehen und welche die besondere thermische Stabilität von Polymersystem und Char ausmachen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Nutzung der Festkörper-NMR-Spektroskopie, da diese Methode es ermöglicht, sowohl amorphe als auch kristalline Strukturen zu untersuchen. Dabei wurden neben einfachen Impulsfolgen vor allem weiterführende Festkörper-NMR-Experimente eingesetzt.

System PC/SiR/BDP

An dem System PC/SiR/BDP wurden der Einfluss des Flammschutzmittels BDP auf den thermischen Abbauprozess des PC sowie die Ursachen für die besondere thermische Stabilität dieses Systems untersucht. TG-Messungen zeigen für dieses System zwei Abbaustufen. Die erste Stufe wird durch den Abbau des SiR verursacht, der zweiten Stufe wird der Abbau von PC und BDP zugeordnet.

Zur Identifizierung von Abbauprodukten in den Rückständen nach thermischer Belastung wurden zunächst Einzelimpuls-MAS-NMR-Techniken genutzt.

Der thermische Abbau des PC sowie der organischen Bestandteile des BDP führt unter Freisetzung von CO₂, Methan, Phenol und seinen Derivaten sowie Bisphenol-A in der festen Phase zur Ausbildung eines Chars, der aus kondensierten Aromaten besteht.

Der Abbau des BDP in diesem System verläuft zunächst über die Bildung von intermediären Phosphatspezies in der festen Phase. ¹H-³¹P-CP-HETCOR-MAS-NMR-Experimente konnten zeigen, dass es sich hierbei um gemischte Phosphatester vom Typ (Ar)₂RPO₄ und ArR₂PO₄ handelt (Ar: Arylrest und R: Alkylrest). Mit steigender thermischer Belastung werden zunehmend amorphe Phosphonate und

Orthophosphate gebildet. Der Anteil von anorganischen Orthophosphaten ist mit 15% nur gering.

^{13}C - und ^{31}P -Einzelimpuls-MAS-NMR-Untersuchungen an Brandrückständen von PC/SiR/BDP zeigen, dass die lose Kruste ebenfalls aus Char und den amorphen Phosphonaten und Orthophosphaten besteht.

Die amorphen Phosphonate und Orthophosphate werden in den aromatischen Char eingebaut, wie weiterführende ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente zeigen konnten. Dabei ist der P-H-Abstand der Phosphonate mit $0,25\pm 0,01$ nm und $0,26\pm 0,01$ nm deutlich kürzer als derjenige der in einer protonenhaltigen Umgebung vorliegenden Orthophosphate ($0,30\pm 0,05$ nm und $0,45\pm 0,03$ nm). Zudem liegt eine der Orthophosphat Spezies (Resonanz bei -2 ppm) in einer protonenfreien Umgebung vor. Die Ausbildung signifikanter Anteile von P-O-P-Strukturen, d.h. kondensierter Phosphonate und Phosphate, konnte durch ein ^{31}P -DQ-MAS-NMR-Experiment ausgeschlossen werden. Die Ausbildung eines effektiv schützenden Phosphat- bzw. Phosphonatnetzwerks zur Stabilisierung des Chars findet also in diesem System nicht statt. Die Stabilität des Chars, und daraus folgend die Stabilität der losen Kruste von Brandrückständen, wird somit durch den Einbau der thermischen Abbauprodukte, d.h. der Phosphonate und Orthophosphate, in den Char verursacht.

System PC/SiR/BDP/ZnB

In PC/ABS-Systemen²⁵ führt die Kombination von BDP mit ZnB als Flammschutzmittel unter thermischer Belastung zur Ausbildung einer anorganischen Barriere und bietet somit einen effektiveren Flammschutz als BDP allein. Deshalb wurde auch das System PC/SiR mit dem kombinierten Flammschutzmittel BDP/ZnB mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie an Rückständen nach thermischer Belastung untersucht. Neben der Grundcharakterisierung der thermischen Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur wurde der Schwerpunkt vor allem auf die Identifizierung von Abbauprodukten gelegt, die eine thermisch induzierte Reaktion zwischen BDP und ZnB belegen.

In den Rückständen von PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung können dieselben Abbauprodukte von PC und BDP wie für das System ohne ZnB

nachgewiesen werden. Auch hier ist die Charbildung zu beobachten. Der Abbau von BDP führt über intermediäre Phosphatester vom Typ $(Ar)_2RPO_4$ und ArR_2PO_4 zur Bildung von amorphen Phosphonaten und Phosphaten. Auch hier ist der Anteil anorganischer Orthophosphate gering, jedoch wird zusätzlich $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ gebildet.

Die ^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Spektren der thermischen Abbauprodukte zeigen einen bevorzugten Verbleib der Borverbindungen in der festen Phase. Das ursprüngliche BO_3/BO_4 -Verhältnis verschiebt sich mit steigender thermischer Belastung in Richtung BO_3 , zudem steigt die Amorphie der BO_3 - und BO_4 -Strukturen. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente zeigen, dass nur etwa 10% der BO_3 - und BO_4 -Strukturen Protonen in ihrer Umgebung aufweisen. Der Hauptanteil bildet somit ein protonenfreies, amorphes Boratnetzwerk.

Vergleichende Untersuchungen an Brandrückständen von PC/SiR/BDP/ZnB zeigen, dass in der losen Kruste ebenfalls zusätzlich $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ vorhanden ist. Auch hier verbleiben die Borverbindungen in der festen Phase und das BO_3/BO_4 -Verhältnis verschiebt sich in Richtung BO_3 .

Neben der Bildung von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ führt die Reaktion von BDP mit ZnB auch zur Bildung von B-O-P-Strukturmotiven, wie weiterführende $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR- und $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-MAS-NMR-Experimente zeigen konnten. Der Anteil dieser Reaktionsprodukte zwischen BDP und ZnB ist allerdings viel geringer als für das System PC/ABS/BDP/ZnB beobachtet, weshalb hier keine effektive, anorganische Schutzschicht auf dem Char bzw. der losen Kruste gebildet wird. Dieses erklärt auch, dass in den TG-Messungen keine vermehrte Rückstandsbildung während der thermischen Belastung beobachtet werden konnte.

Der Abbau des SiR in PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB

Der thermische Abbau der SiR-Komponente, d.h. des Hauptbestandteils PDMS in den Systemen PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB wurde mittels ^{29}Si -Einzelimpuls-MAS-NMR- und ^1H - ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie verfolgt. Diese Untersuchungen ermöglichten erstmals ein detailliertes Bild des thermischen Abbaus von SiR in der festen Phase.

Der Abbau von reinem PDMS⁸⁵ und reinem SiR verläuft über die Bildung von cyclischen Tri- und Tetrameren aus Dimethylsiloxan-Einheiten, die in die Gasphase übergehen. In den festen Rückständen liegen verkürzte PDMS-Ketten vor.

In den flammgeschützten Polymersystemen PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB nimmt der thermische Abbau des SiR einen anderen Verlauf. Zu Beginn findet ebenfalls die Freisetzung cyclischer Tri- und Tetramere aus Dimethylsiloxan-Einheiten statt. Mit steigender thermischer Belastung werden zusätzliche D-Gruppen gebildet. Diese D-Gruppen sind einer an zwei Phenylringe gebundenen Dimethylsiloxan-Einheit (Monomer), einer an einen Phenylring gebundenen Dimethylsiloxan-Einheit (Kettenendgruppe) und einer an Bisphenol-A gebundenen Dimethylsiloxan-Einheit (Kettenendgruppe) zuzuordnen. Diese zusätzlichen D-Gruppen entstehen durch Reaktion von PDMS mit PC und BDP, wie vergleichende Festkörper- und Flüssigkeits-NMR-Experimente an thermischen Abbauprodukten der binären Systeme PC/SiR und BDP/SiR zeigen konnten.

Steigt die thermische Belastung weiter, werden zunehmend höherkondensierte T-Strukturen gebildet, während die D-Strukturen abgebaut werden, was schließlich zur Bildung von Q-Gruppen führt. Der thermische Abbau von PDMS führt also in der festen Phase zur Bildung eines amorphen Silicatnetzwerks. Dieses amorphe Silicatnetzwerk konnte ebenfalls in der losen Kruste der Brandrückstände beider Systeme nachgewiesen werden.

Zudem wird in den Rückständen von PC/SiR/BDP nach hoher thermischer Belastung ein geringer Anteil von Siliciumdiphosphat (SiP_2O_7) gebildet, der auf eine Reaktion des BDP mit PDMS (bzw. zwischen deren Abbauprodukten) hinweist. Der Anteil dieser Siliciumphosphate ist jedoch zu gering zur Ausbildung einer effektiv wirkenden, anorganischen Schutzschicht auf dem Char.

Der thermische Abbau von PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB verläuft zwar prinzipiell gleich, jedoch führt die Anwesenheit von ZnB zu einer Hydrolyse von PDMS durch das Kristallwasser des ZnB und somit zu einem früher einsetzenden Abbau des PDMS. Weiterhin konnte die Bildung signifikanter Mengen eines gemischten Borat-Silicatnetzwerks für das System PC/SiR/BDP/ZnB mittels $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden. Borat- und Silicatnetzwerk liegen also getrennt voneinander vor.

6 Experimenteller Teil

6.1 Vorbemerkungen

Die NMR-Messungen erfolgten an einem DMX 400 und einem Avance 600 Spektrometer der Firma Bruker (Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Deutschland). Beide Spektrometer sind mit einem widebore Kryomagneten (Helium/Stickstoff Kühlung) ausgestattet. Die Magnetfeldstärken im homogenen Bereich des Kryomagneten betragen 9,4 T (DMX 400) und 14,1 T (Avance 600). Die Messdaten wurden mit der Software Topspin2.0 und Topspin2.1 erfasst und anschließend mit Origin 7.5™ weiterverarbeitet und dargestellt. Für sämtliche NMR-Experimente wurden kommerziell erhältliche Probenköpfe der Firma Bruker eingesetzt. Alle NMR-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Alle Festkörper-NMR-Messungen wurden mit der Technik der Probenrotation im magischen Winkel durchgeführt. Der magische Winkel wurde an Kaliumbromid eingestellt. Die Probenrotationsfrequenz wurde, je nach Experiment, individuell gewählt.

Die chemische Verschiebung der NMR Signale wurde gegen sekundäre Standardsubstanzen auf anerkannte Flüssigkeitsstandards referenziert. Die Werte sind in Tabelle 6-1 angegeben. Sofern nicht anders vermerkt, wurden diese sekundären Standardsubstanzen ebenfalls zur Impulswinkelbestimmung während des Aufsetzens der unterschiedlichen NMR-Experimente verwendet.

Tabelle 6-1 Chemische Verschiebung der verwendeten NMR-Standards

Isotop	Sekundärer Standard	δ_{Standard} in ppm	Flüssigkeitsstandard
^1H	Adamantan ¹⁵⁵	1,78	Tetramethylsilan
^{11}B	Borphosphat ¹²⁶	-4,1	$\text{BF}_3(\text{OEt})_2$
^{13}C	Glycin (Carboxyl-Kohlenstoff) ¹⁵⁶	176,4	Tetramethylsilan
^{15}N	Ammoniumchlorid (NH_4Cl) ¹¹⁷	-352,9	Nitromethan
^{29}Si	Festkörper NMR: Q_8M_8 (Q-Gruppe) ¹⁵⁷	-109,36	Tetramethylsilan
	Flüssigkeits NMR: D_4 ¹⁰⁰	-19,71	
^{31}P	Hydroxylapatit ¹⁵⁸	2,3	85 Gew% H_3PO_4

Für die Festkörper-NMR-Messungen wurden die Proben in kommerziell erhältliche MAS-Rotoren der Firma Rototech (Griesheim, Deutschland) gefüllt und manuell verdichtet. Die Rotoren hatten einen Außendurchmesser von 2,5 mm, 4 mm bzw. 7 mm. Der Rotor besteht aus Zirkonia, die Verschlusskappe für 7 mm und 4 mm Rotoren aus Kel-F® (Polychlortrifluorethylen) und für 2,5 mm Rotoren aus Vespel® (Polyimid). Bei zu geringer vorliegender Materialmenge wurde der verbleibende Rotorraum mit PTFE-Band gefüllt, wobei die Probe in der Rotormitte platziert wurde. Für die Flüssigkeits-NMR-Messungen wurde D_1 -Chloroform als Lösemittel verwendet. Die gelösten Proben wurden in kommerziellen 10 mm NMR-Röhrchen aus Glas vermessen.

6.2 Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente

Das Einzelimpuls-Experiment kann zur quantitativen Bestimmung von einzelnen Spezies des betrachteten Kernes (z. B. ^{13}C) dienen, wenn die Wiederholzeit d_1 während der Einzelexperimente so gewählt wird, dass auch für die Resonanz mit der längsten Relaxationszeit T_1 die Formel $d_1 = 5T_1$ gilt, um die vollen Signalintensitäten ($\sim 99,9\%$) zu detektieren (Relaxation siehe Kapitel 2.1.1.2).

Für Kernsorten mit einem Kernspin von $I = 1/2$ wird die maximale Signalintensität bei einem Drehwinkel von $\alpha = 90^\circ$ erreicht. Da α gemäß Gleichung 6-1 von der Impulslänge τ_p als auch von dessen Leistung B_1 abhängig ist, kann der 90° -Drehwinkel bei konstant gehaltener Impulsleistung durch Variation der Impulslänge experimentell bestimmt werden.

$$\alpha = \gamma B_1 \tau_p \quad \text{Gleichung 6-1}$$

Für Einzelimpuls-MAS-NMR-Messungen sollten üblicherweise 90° -Impulslängen zwischen $2\ \mu\text{s}$ und $5\ \mu\text{s}$ verwendet werden. Die Einstellung der 90° -Impulslängen erfolgt, sofern in den experimentellen Parametern nicht gesondert angegeben, an den in Tabelle 6-1 beschriebenen Referenzsubstanzen. Die Bestimmung der 90° -Impulslänge von X-Kernen (^{13}C , ^{29}Si und ^{31}P) erfolgt über ein modifiziertes ^1H -X-CP-MAS-NMR-Experiment (sogenanntes $\text{cp}90$ -Experiment), um die langen T_1 -Zeiten der X-Kerne zu umgehen und durch die kürzere T_1 -Zeit der ^1H -Kerne ersetzen zu können, sowie um eine erhöhte Signalintensität zu erzielen (siehe Kapitel 2.2.1). Da Kel-F Kunststoff ein Signal in den ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren erzeugt, wurden die ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente zusätzlich an leeren Rotoren durchgeführt. Das resultierende Hintergrundsignal wurde von sämtlichen ^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren abgezogen.

^{13}C -Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP mit und ohne

ZnB

Magnetfeldstärke	9,4 T
^{13}C -Anregungsfrequenz	100,6 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz

Rotor	4 mm
90° ¹³ C-Impulslänge	4,25 µs
Relaxationsintervall	100 s
Proben-Rotationsfrequenz	13 kHz
¹ H-Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	256

²⁹Si-Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP mit und ohne ZnB sowie an reinem SiR und PC/SiR

Magnetfeldstärke	9,4 T
²⁹ Si-Anregungsfrequenz	79,46 MHz
Probenkopf	Doppelresonanz und Tripelresonanz
Rotor	7 mm
90° ²⁹ Si-Impulslänge	8 µs / 6 µs
Relaxationsintervall	180 s
Proben-Rotationsfrequenz	6,5 kHz
¹ H-Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	256

²⁹Si-ig-NMR-Experiment an PC/SiR/BDP/ZnB und BDP/SiR

Magnetfeldstärke	9,4 T
²⁹ Si-Anregungsfrequenz	79,46 MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Durchmesser NMR-Röhrchen	10 mm
90° ²⁹ Si-Impulslänge	11 µs
Relaxationsintervall	90 s
¹ H-Entkopplungsverfahren	WALTZ-16
Anzahl der Akkumulationen	bis zu 1024
Lösemittel	D ₁ -Chloroform

³¹P-Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP mit und ohne ZnB

Magnetfeldstärke	9,4 T
³¹ P-Anregungsfrequenz	161,9 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
90° ³¹ P-Impulslänge	3,7 μs
Relaxationsintervall	600 s
Proben-Rotationsfrequenz	13 kHz
¹ H-Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	64

Für die Bestimmung des optimalen Drehwinkels für Quadrupolkerne (hier ¹¹B mit $I = 3/2$) wird der 90°-Drehwinkel an einer Substanz mit kleiner quadrupolarer Konstante (z.B. BPO₄) wie zuvor beschrieben bestimmt. Die geringe quadrupolare Konstante bewirkt, dass sich die Quadrupolkerne etwa wie $I = 3/2$ Kerne verhalten, sodass das Signal maximaler Amplitude bei einem Drehwinkel von 90° vorliegt. Um trotz unterschiedlicher quadrupolarer Konstanten der Spezies innerhalb einer Probe eine gleichmäßige lineare Anregung aller Quadrupolspezies zu gewährleisten, wird aus der bestimmten 90°-Impulslänge t_{90° die experimentelle Impulslänge τ_P gemäß Gleichung 6-2 berechnet.

$$\tau_P = \frac{t_{90^\circ}}{I + \frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

Für $I = 3/2$ Kerne wie ¹¹B gilt also $\tau_P = \frac{t_{90^\circ}}{2}$ als maximal wählbare Impulslänge zur Anregung der Quadrupolspezies¹⁵⁹.

Das Hintergrundsignal in ¹¹B-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren, welches durch den Bornitrid-Stator im Probenkopf erzeugt wird, wurde in Analogie zu den ¹³C-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren durch Aufnahme von ¹¹B-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren an einem leeren Rotor eliminiert.

¹¹B-Einzelimpuls-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP/ZnB

Magnetfeldstärke	14,1 T
¹¹ B-Anregungsfrequenz	192,5 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
Selektive ¹¹ B-Impulslänge	2,5 µs
Relaxationsintervall	120 s
Proben-Rotationsfrequenz	12,5 kHz
¹ H-Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	256

Die quantitative Auswertung (siehe Kapitel 4.2.2.3) erfolgte an den resultierenden ¹¹B-Einzelimpuls-MAS-NMR-Spektren. Zur Fehlerbetrachtung wurden alternative Auswertemethoden unter Berücksichtigung von unterschiedlicher Filterung und Basislinienkorrektur genutzt. Aus den resultierenden Abweichungen der jeweiligen Anteile von BO₃⁻, BO₄ und B-O-P wurden die Fehlerbalken für Abbildung 4-30 berechnet.

6.3 Kreuzpolarisations-Experimente

¹H-²⁹Si-CP-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP mit und ohne ZnB sowie reinem SiR und PC/SiR

Magnetfeldstärke	9,4 T
²⁹ Si-Anregungsfrequenz	79,46 MHz
¹ H-Anregungsfrequenz	400,14 MHz
Probenkopf	Doppelresonanz und Tripelresonanz
Rotor	7 mm
90° ¹ H-Impulslänge	4,75 µs
Kontakt-Impulslänge	2 ms
Relaxationsintervall	3 s
Proben-Rotationsfrequenz	6,5 kHz
¹ H-Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	12288

¹H-³¹P-CP-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP mit und ohne ZnB

Magnetfeldstärke	9,4 T
³¹ P-Anregungsfrequenz	161,9 MHz
¹ H-Anregungsfrequenz	400,14 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
90° ¹ H-Impulslänge	2,75 µs
Kontakt-Impulslänge	4 ms
Relaxationsintervall	3 s
Proben-Rotationsfrequenz	13 kHz
¹ H-Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	1024

^1H - ^{15}N -CP-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP

Magnetfeldstärke	9,4 T
^{15}N -Anregungsfrequenz	60,82 MHz
^1H -Anregungsfrequenz	400,14 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
90° ^1H -Impulslänge	2,75 μs
Kontakt-Impulslänge	4 ms und 8 ms
Relaxationsintervall	2 s
Proben-Rotationsfrequenz	10 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	81920

6.4 Probenrotationssynchrone Spin-Echo-NMR-

Experimente

Für die ^{11}B -probenrotationssynchronen Spin-Echo-NMR-Experimente wurde für den ersten Impuls eine Impulslänge von $\tau_P = t_{90^\circ}/2$, für den Refokussierungsimpuls eine Länge von $\tau_{P,180^\circ} = t_{180^\circ}/2$ gewählt. Auch hier wurde das Signal, welches durch den Bornitrid-Stator erzeugt wird, durch Messen eines leeren Rotors und Differenzbildung der Spektren eliminiert.

^{11}B -rs-Echo-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP/ZnB

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{11}B -Anregungsfrequenz	192,5 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
Selektive ^{11}B -Impulslänge	5 μs
Relaxationsintervall	120 s
Proben-Rotationsfrequenz	12,5 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	256

6.5 NMR-Experiment mit unterbrochener Entkopplung

^1H - ^{13}C -CP-MAS-NMR-Experimente unter Ausnutzung der ^1H - ^{13}C -Dipol- kopplung an PC/SiR/BDP

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{13}C -Anregungsfrequenz	150,86 MHz
^1H -Anregungsfrequenz	600,10 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	2,5 mm
90° ^1H -Impulslänge	4,75 μs
180° ^{13}C -Impulslänge	6,14 μs
Kontakt-Impulslänge	1 ms
Relaxationsintervall	3 s
Proben-Rotationsfrequenz	16,5 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	12288

6.6 Doppelquanten-NMR-Experimente

Die Doppelquanten-Impulssequenz ist eine 2-D-NMR-Methode. Da in den gemessenen Proben jedoch nur geringe Anteile an Diphosphaten und höherkondensierten Phosphaten vorhanden sind, wurde dieses Verfahren modifiziert, um etwaige Messzeiten von mehreren Wochen zu umgehen. Die Inkrementierung erfolgte probenrotationssynchron, jedoch wurde lediglich ein Inkrement in der F1-Dimension gemessen. Durch Fouriertransformation dieses Inkrements erhält man das 1D-Doppelquanten-MAS-NMR-Spektrum, welches nur diejenigen Resonanzen zeigt, die eine ^{31}P - ^{31}P -Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfahren.

^{31}P -Doppelquanten-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{31}P -Anregungsfrequenz	242,97 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
90° ^{31}P -Impulslänge	3,1 μs
Doppelquanten-Anregungssequenz	BABA-4
Relaxationsintervall	10 s
Proben-Rotationsfrequenz	12,5 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	8192

Dieses Experiment wurde an einem Phosphatzement, bestehend aus Ortho- Di- und Metaphosphaten aufgesetzt¹⁶⁰. Da die Doppelquantenanregung über vier Probenrotationsperioden (BABA-4, 32 μs) für diese Probe das maximale Doppelquantensignal erzeugte, wurde diese Sequenz ebenfalls für das System PC/SiR/BDP verwendet.

6.7 CP-HETCOR-MAS-NMR-Experimente

^1H - ^{31}P -CP-HETCOR-MAS-NMR-Experimente mit ^1H -Echo-Selektion an PC/SiR/BDP

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{31}P Anregungsfrequenz	242,97 MHz
^1H Anregungsfrequenz	600,10 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
90° ^1H Impulslänge	4 μs
180° ^1H Impulslänge	8 μs
Kontakt-Impulslänge	250 μs
Relaxationsintervall	2 s
Proben-Rotationsfrequenz	12,5 kHz
^1H Entkopplungsverfahren	TPPM
Inkrementierung	160 μs , doppelt rotorsynchron
Anzahl der t_1 Inkremente	100
Anzahl der Akkumulationen	3072 pro Inkrement

Die ^1H -Echo-Selektion erfolgte vor der Kreuzpolarisation zwischen ^1H - und ^{31}P -Kernen.

6.8 REDOR-MAS-NMR-Experimente

Innerhalb eines Rotors werden nicht alle Spins der dephasierenden Kernsorte einem exakten 180° Impuls ausgesetzt, da während eines Impulses B_1 -Feldinhomogenitäten entstehen, was in der endlichen Ausdehnung der Spule um den Rotor begründet ist. Um diese Feldinhomogenität und somit ein resultierendes falsches Dephasierungsverhalten zu unterdrücken, wird der Rotor nur zu einem Drittel gefüllt, wobei die Probe in der Mitte des Rotors platziert wird¹⁶¹. Der verbleibende Rotorraum wurde mit Teflonband (Polytetrafluorethylen-Band) gefüllt. Die 180° -Impulslängen wurden mit dem jeweils verwendeten REDOR-Impulsprogramm feinjustiert.

Die reflektierten Impulsleistungen wurden während des Aufsetzens der REDOR-MAS-NMR-Experimente mit einem Oszilloskop (Digital Phosphor Oszilloscope, 500 MHz, 5 GS/s, Tektronix) überprüft.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experiment an PC/SiR/BDP

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{31}P -Anregungsfrequenz	242,97 MHz
^1H -Anregungsfrequenz	600,10 MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Rotor	2,5 mm
90° ^{31}P -Impulslänge	5 μs
180° ^{31}P -Impulslänge	11 μs
180° ^1H -Impulslänge	7,25 μs
Relaxationsintervall	5 s
Proben-Rotationsfrequenz	27 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	bis zu 6144 für die längste Echozeit
Echozeiten in Rotorperioden	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 31, 51, 71, 91
Echozeiten in ms	0,074; 0,148; 0,222; 0,296; 0,370; 0,444; 0,518; 0,592; 0,666; 0,740; 0,814; 1,185; 1,925; 2,666; 3,407

^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -CP-REDOR-MAS-NMR-Experiment an PC/SiR/BDP

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{13}C -Anregungsfrequenz	150,86 MHz
^1H -Anregungsfrequenz	600,10 MHz
^{31}P -Anregungsfrequenz	242,97 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
Kontakt-Impulslänge	1 ms
90° ^1H -Impulslänge	3 μs
90° ^{13}C -Impulslänge	4 μs
180° ^{13}C -Impulslänge	8 μs
180° ^{31}P -Impulslänge	7,5 μs
Relaxationsintervall	2 s
Proben-Rotationsfrequenz	12,5 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	bis zu 20480 für die längste Echozeit
Echozeiten in Rotorperioden	1, 15, 25, 33, 49, 99, 149, 199, 249, 299, 349
Echozeiten in ms	0,16; 1,28; 2,08; 2,72; 4; 8; 12; 16; 20; 24; 28

Dieses Experiment wurde an *L*-Serin-*o*-Phosphat (Lewis-Struktur in Abbildung 6-1) aufgesetzt

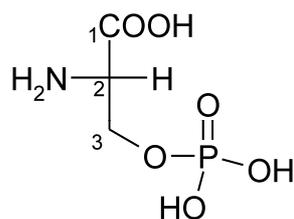


Abbildung 6-1: Lewisstruktur von *L*-Serin-*o*-phosphat

$^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP/ZnB

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{11}B -Anregungsfrequenz	192,57 MHz
^{31}P -Anregungsfrequenz	242,97 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
Selektive ^{11}B 90° -Impulslänge	3 μs
Selektive ^{11}B 180° -Impulslänge	6 μs
180° ^{31}P -Impulslänge	7,5 μs
Relaxationsintervall	30 s
Proben-Rotationsfrequenz	12,5 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	bis zu 1536 für die längste Echozeit
Echozeiten in Rotorperioden	1, 5, 7, 9, 19, 49, 299
Echozeiten in ms	0,16; 0,48; 0,64; 0,80; 1,6; 4; 24

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP/ZnB

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{11}B -Anregungsfrequenz	192,57 MHz
^1H -Anregungsfrequenz	600,10 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
Selektive ^{11}B 90° -Impulslänge	3 μs
Selektive ^{11}B 180° -Impulslänge	6 μs
180° ^1H -Impulslänge	7,5 μs
Relaxationsintervall	30 s
Proben-Rotationsfrequenz	12,5 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	bis zu 1536 für die längste Echozeit
Echozeiten in Rotorperioden	1, 5, 15, 35, 99, 199
Echozeiten in ms	0,16; 0,48; 1,28; 2,88; 8; 16

Dieses Experiment wurde an Zinkborat (XRD-Daten im Anhang) aufgesetzt.

$^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP/ZnB und**Danburit**

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{11}B -Anregungsfrequenz	192,57 MHz
^{29}Si -Anregungsfrequenz	119,19 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
Selektive ^{11}B 90° -Impulslänge	3 μs
Selektive ^{11}B 180° -Impulslänge	6 μs
180° ^{29}Si -Impulslänge	10,5 μs
Relaxationsintervall	120 s (15 s)
Proben-Rotationsfrequenz	10 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	bis zu 2304 für die längste Echozeit
Echozeiten in Rotorperioden	21, 31, 75 (9, 17, 25, 29, 35, 45, 55, 75)
Echozeiten in ms	2,2; 3,2; 7,6 (1; 1,8; 2,6; 3; 3,6; 4,6; 5,6; 7,6)

Dieses Experiment wurde an Danburit, einem Borsilicat, (XRD-Daten im Anhang Kapitel A-2) aufgesetzt. Die experimentellen Parameter für Danburit sind in der obigen Tabelle, sofern abweichend, jeweils in Klammern angegeben.

$^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente an PC/SiR/BDP und

Siliciumorthophosphat

Magnetfeldstärke	14,1 T
^{31}P -Anregungsfrequenz	242,97 MHz
^{29}Si -Anregungsfrequenz	119,19 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
90° ^{31}P -Impulslänge	5 μs
180° ^{31}P -Impulslänge	12,5 μs
180° ^{29}Si -Impulslänge	9,5 μs
Relaxationsintervall	5 s
Proben-Rotationsfrequenz	10 kHz
^1H -Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	bis zu 35840 für die längste Echozeit
Echozeiten in Rotorperioden	35, 75, 95 (1, 5, 11, 15, 21, 25, 35, 41, 45, 51, 55, 61, 65, 71, 75, 81, 91, 101, 131, 161, 261)
Echozeiten in ms	3,6; 7,6; 9,6 (0,2; 0,6; 1,2; 1,6; 2,2; 2,6; 3,6; 4,2; 4,6; 5,2; 5,6; 6,2; 6,6; 7,2; 7,6; 8,2; 9,2; 10,2; 13,2; 16,2; 26,2)

Dieses Experiment wurde an einem zuvor frisch hergestellten Gemisch aus Siliciumorthophosphat und Siliciumhydrogenphosphat aufgesetzt. Die Probenpräparation sowie die XRD-Daten dieses Gemisches befinden sich im Anhang Kapitel A-2. Die experimentellen Parameter für die Referenzsubstanz sind, sofern abweichend, in Klammern angegeben.

6.9 TRAPDOR-MAS-NMR-Experimente

Für das TRAPDOR-MAS-NMR-Experiment wurde die Variante gewählt, in welcher für die Evolutionszeit **bis** zum Echoimpuls auf dem S-Spin Kanal ein kontinuierlicher Impuls auf dem I-Spin Kanal eingestrahlt wird. Eine Einstrahlung auf dem I-Spin Kanal für die gesamte Echozeit oder für die Evolutionszeit **nach** dem Echoimpuls auf dem S-Spin Kanal führte zu keiner Verstärkung der Dephasierung⁴³. Die reflektierten Impulsleistungen wurden während des Aufsetzens der TRAPDOR-NMR-Experimente mit einem Oszilloskop (Digital Phosphor Oszilloscope, 500 MHz, 5 GS/s, Tektronix) überprüft. Aufgrund der langen Impulse auf dem I-Spin Kanal wurden auch die reflektierten Impulsleistungen während der gesamten Experimente am System PC/SiR/BDP/ZnB überwacht.

³¹P{¹¹B}-TRAPDOR-MAS-NMR-Experiment an PC/SiR/BDP/ZnB

Magnetfeldstärke	14,1 T
³¹ P-Anregungsfrequenz	242,97 MHz
¹¹ B-Anregungsfrequenz	192,57 MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4 mm
90° ³¹ P-Impulslänge	5,5 µs
180° ³¹ P-Impulslänge	11 µs
Relaxationsintervall	10 s
Proben-Rotationsfrequenz	12,5 kHz
¹ H-Entkopplungsverfahren	ohne Entkopplung
Anzahl der Akkumulationen	bis zu 12288 für die längste Echozeit
Echozeiten in Rotorperioden	1, 19
Echozeiten in ms	0,16; 1,6

6.10 IR-Spektroskopie

Die ATR-FT-IR-Messungen der Rückstände von PC/SiR/BDP und PC/SiR/BDP/ZnB nach unterbrochenen TG-Messungen, sowie an den Rückständen von PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung im Rohrofen wurden innerhalb der AG Flammenschutz von Polymeren (Fachgruppe VI.3, BAM) durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem Nicolet 6700 FT-IR-Spektrometer (Thermo Fisher Scientific, Deutschland) mit einer Smart Orbit Single Reflection Diamant-ATR-Einrichtung. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommen.

Die ATR-FT-IR-Messungen für die Rückstände des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung im Rohrofen wurden an einem FT-IR-Spektrometer IFS66v der Firma Bruker (Ettlingen, Deutschland) unter Verwendung einer Golden-Gate-Diamant-ATR-Einrichtung durchgeführt. Die Zahl der Akkumulationen betrug für jedes Spektrum 500. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Diese Messungen erfolgten in der AG Optische Spektroskopie der Fachgruppe I.4 (Prozessanalytik) an der BAM.

6.11 Massenspektrometrie

Die Adsorptionschromatographie (LAC) wurde an einem HP 1090 Gerät (Hewlett Packard, Palo Alto, USA), ausgestattet mit einer Silicasäule (100Å Porenweite, 5µm Partikelgröße) und einem Verdampfungs-Lichtstreuendetektor (ELSD), durchgeführt. Als Eluent wurde ein Gemisch aus THF und *n*-Hexan im Verhältnis von 1:1 mit einer Flussrate von 0,5 ml/min verwendet. Insgesamt wurden 20 µl Probenlösung auf die Säule gegeben. Die Einwaage betrug dabei 1,5 mg pro 1 ml THF.

Die anschließende Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Autoflex III MALDI-TOF-Massenspektrometer der Firma Bruker Daltonik GmbH (Bremen, Deutschland). Die Ionen wurden durch Laserdesorption bei einer Wellenlänge von 356 nm (Smartbeam TM Laser) gebildet und als positive Ionen detektiert. Bis zu 4000 Laserschüsse wurden für jedes Spektrum gemittelt. Als Matrix wurde eine Mischung aus Tetrahexylammoniumchlorid und Silbertrifluoracetat (THAC/AgTFAc) verwendet.

Diese Messungen erfolgten in der AG Polymeranalytik der Fachgruppe I.3 (Strukturanalytik, Polymeranalytik) an der BAM.

7 Literatur

1. J. Steinfeld, Energy Futures and Green Chemistry: Competing for Carbon. *Sustainability Science* **2006**, 1(1), 123-126.
2. K. Aleklett; M. Höök; K. Jakobsson; M. Lardelli; S. Snowden; B. Söderbergh, The Peak of the Oil Age - Analyzing the World Oil Production Reference Scenario in World Energy Outlook 2008. *Energy Policy* **2010**, 38(3), 1398-1414.
3. L. Maugeri, Science and Industry: Oil: Never Cry Wolf - Why the Petroleum Age is Far from Over. *Science* **2004**, 304(5674), 1114-1115.
4. H. G. Elias, *Anwendungen von Polymeren*. 6. Auflage; Wiley VCH: Weinheim, 2003; Vol. 4.
5. J. Falbe; M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*. 9. Auflage; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990; Vol. 3, p 2398-2403.
6. S. Bourbigot; M. LeBras; R. Delobel, Carbonization Mechanism Resulting from Intumescence Association with the Ammonium Polyphosphate-pentaerythriol Fire Retardant System. *Carbon* **1993**, 31(8), 1219-1230.
7. A. F. Grand; C. A. Wilkie, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. 1st ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 2000.
8. J. Troitzsch, *Plastic Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing and Approval*. 3. Auflage; Carl Hanser Verlag: München, 2004.
9. R. E. Lyon; M. E. Janssens, In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed.; H. F. Mark, Ed. Wiley: 2004.

10. S. Bourbigot; M. LeBras; S. Duquesne; M. Rochery, Recent Advances for Intumescent Polymers. *Macromolecular Materials and Engineering* **2004**, 289(6), 499-511.
11. M. Jimenez; S. Duquesne; S. Bourbigot, Intumescent Fire Protective Coating: Toward a Better Understanding of their Mechanism of Action. *Thermochimica Acta* **2006**, 449(1-2), 16-26.
12. B. Schartel; M. Bartholmai; U. Knoll, Some Comments on the Main Fire Retardancy Mechanisms in Polymer Nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, 17(9-10), 772-777.
13. C. Jäger, NMR Investigation of the Structure of Glasses: Conventional MAS NMR Experiments. In *Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics*, H. Bach; D. Krause, Eds. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1999; pp 197-206.
14. H. Eckert, Structural Characterization of Noncrystalline Solids and Glasses Using Solid State NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1992**, 24(3), 159-293.
15. K. Schmidt-Rohr; H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press: London, 1994.
16. J. Innes; A. Innes, Flame Retardants for Polycarbonate - New and Classical Solutions. *Plastics, Additives and Compounding* **2006**, 8(1), 26-29.
17. J. Green, A Review of Phosphorus- Containing Flame Retardants. *Journal of Fire Sciences* **1996**, 14(5), 353-366.
18. S. V. Levchik; E. D. Weil, A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants. *Journal of Fire Sciences* **2006**, 24(5), 345-364.

19. S. V. Levchik; E. D. Weil, Overview of Recent Developments in the Flame Retardancy of Polycarbonates. *Polymer International* **2005**, 54(7), 981-998.
20. S. V. Levchik; E. D. Weil, Flame Retardants in Commercial Use or in Advanced Development in Polycarbonates and Polycarbonate Blends. *Journal of Fire Sciences* **2006**, 24(2), 137-151.
21. M. Iji; S. Serizawa, Silicone Derivatives as New Flame Retardants for Aromatic Thermoplastics Used in Electronic Devices. *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, 9(10-11), 593-600.
22. P. G. Pape; D. J. Romenesko, The Role of Silicone Powders in Reducing the Heat Release Rate and Evolution of Smoke in Flame Retardant Thermoplastics. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **1997**, 3(3), 225-232.
23. B. Perret; B. Scharrel, The Effect of Different Impact Modifiers in Halogen-free Flame Retarded Polycarbonate Blends - II. Fire Behaviour. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94(12), 2204-2212.
24. N. Yamamoto; A. Yanagase; M. Itoh High Impact Graft Copolymers and Resin Compositions. EP 0 430 134 B1, 26.11.1990, 1991.
25. M. A. Fichera. Festkörper-NMR-Untersuchungen an thermischen Abbauprodukten von flammgeschützten Polymeren. Doktorarbeit, BAM, Berlin, 2008.
26. K. H. Pawlowski. Wirkungsmechanismen von Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) als Flammenschutzmittel in Polycarbonat /Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat. Doktorarbeit, BAM, Berlin, 2008.
27. F. Bloch; W. W. Hansen; M. Packard, Nuclear Induction. *Physical Review* **1946**, 69(3-4), 127.

28. E. M. Purcell; H. C. Torrey; R. V. Pound, Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review* **1946**, 69(1-2), 37.
29. B. G. Malmström, *Nobel Lectures in Chemistry 1991 - 1995*. World Scientific Publishing Co.: Singapore, 1997.
30. P. C. Lauterbur, All Science is Interdisciplinary - From Magnetic Moments to Molecules to Men. In *Les Prix Nobel 2003*, Nobelstiftelsen, Ed. Almqvist & Wiksell [u.a.]: Stockholm, 2003; pp 245-251.
31. P. Mansfield, Snap-Shot MRI. In *Les Prix Nobel 2003*, Nobelstiftelsen, Ed. Almqvist & Wiksell [u.a.]: Stockholm, 2003; pp 266-283.
32. M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. 1st ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Southampton, UK, 2001.
33. H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. zweite Auflage; VCH: Weinheim, 1992.
34. R. R. Ernst, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. The Universities Press: Belfast, 1986.
35. D. Canet, *NMR-Konzepte und Methoden*. 1. Auflage; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
36. M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. 1st ed.; Blackwell Publishing Ltd.: Oxford, 2004.
37. D. M. Grant, Chemical Shift Tensors. In *Encyclopedia of Nuclear magnetic Resonance*, D. M. Grant; R. K. Harris, Eds. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1995; Vol. 2, pp 1298-1321.

38. R. E. Wasylshen, Dipolar and Indirect Coupling Tensors in Solids. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M. Grant; R. K. Harris, Eds. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1996; Vol. 3, pp 1685-1695.
39. A. J. Vega, Quadrupolar Nuclei in Solids. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M. Grant; R. K. Harris, Eds. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1996; Vol. 6, pp 3869-3889.
40. S. E. Ashbrook; M. J. Duer, Structural Information from Quadrupolar Nuclei in Solid State NMR. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2006**, 28A(3), 183-248.
41. P. P. Man, Quadrupolar Interactions. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M. Grant; R. K. Harris, Eds. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1996; Vol. 6, pp 3838-3848.
42. A. Jerschow, From Nuclear Structure to the Quadrupolar NMR Interaction and High-Resolution Spectroscopy. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2005**, 46(1), 63-78.
43. M. E. Smith; E. R. H. van Eck, Recent Advances in Experimental Solid State NMR Methodology for Half-integer Spin Quadrupolar Nuclei. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1999**, 34(2), 159-201.
44. D. L. Laws; H.-M. L. Bitter; A. Jerschow, Solid-State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41(17), 3096-3129.
45. E. R. Andrew, Magic Angle Spinning in Solid State NMR Spectroscopy. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1981**, 299, 505-520.
46. I. J. Lowe, Free Induction Decays of Rotating Solids. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2, 285-287.

-
47. A. E. Bennett; C. M. Rienstra; M. Auger; K. V. Lakshmi; R. G. Griffin, Heteronuclear Decoupling in Rotating Solids. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 103(16), 6951-6958.
 48. A. J. Shaka; J. Keeler; T. Frenkiel; R. Freeman, An Improved Sequence for Broadband Decoupling: WALTZ-16. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1983**, 52(2), 335-338.
 49. R. Freeman; H. D. W. Hill; R. Kaptein, Proton-decoupled NMR. Spectra of Carbon-13 With the Nuclear Overhauser Effect Suppressed. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1972**, 7(3), 327-329.
 50. S. R. Hartmann; E. L. Hahn, Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Physical Review* **1962**, 128(5), 2042.
 51. R. L. Cook; C. H. Langford; R. Yamdagni; C. M. Preston, A Modified Cross-Polarization Magic Angle Spinning ^{13}C NMR Procedure for the Study of Humic Materials. *Analytical Chemistry* **1996**, 68(22), 3979-3986.
 52. G. E. Balimann; C. J. Groombridge; R. K. Harris; K. J. Packer; B. J. Say; S. F. Tanner; W. Derbyshire; B. C. Gerstein; J. E. Page, Chemical Applications of High-Resolution ^{13}C NMR Spectra for Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1981**, 299(1452), 643-663.
 53. R. K. Harris; K. J. Packer; B. J. Say, Recent Advances in NMR Techniques for the Study of Synthetic Polymers. *Die Makromolekulare Chemie* **1981**, 4(S19811), 117-127.
 54. A. A. Maudsley; R. R. Ernst, Indirect Detection of Magnetic Resonance by Heteronuclear Two-dimensional Spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **1977**, 50(3), 368-372.

55. P. Caravatti; L. Braunschweiler; R. R. Ernst, Heteronuclear Correlation Spectroscopy in Rotating Solids. *Chemical Physics Letters* **1983**, 100(4), 305-310.
56. K. Schmidt-Rohr; J. Clauss; H. W. Spiess, Correlation of Structure, Mobility, and Morphological Information in Heterogeneous Polymer Materials by Two-dimensional Wideline-separation NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **1992**, 25(12), 3273-3277.
57. D. E. Demco; S. Hafner; H. W. Spiess, Rotation-Synchronized Homonuclear Dipolar Decoupling. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, 116(1), 36-45.
58. O. W. Sørensen; M. Rance; R. R. Ernst, Z-Filters for Purging Phase- or Multiplet-distorted Spectra. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1984**, 56(3), 527-534.
59. B. Hu; Q. Wang; O. Lafon; J. Trébosc; F. Deng; J. P. Amoureux, Robust and Efficient Spin-locked Symmetry-based Double-quantum Homonuclear Dipolar Recoupling for Probing ¹H-¹H Proximity in the Solid-state. *Journal of Magnetic Resonance* **2009**, 198(1), 41-48.
60. T. Gullion; J. Schaefer, Rotational-echo Double-resonance NMR. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1989**, 81(1), 196-200.
61. T. Gullion, Introduction to Rotational-Echo Double-Resonance NMR. *Concepts Magn. Reson.* **1998**, 10(5), 277-289.
62. G. H. McCallum; J. M. Robertson; G. A. Sim, Crystal Structure of L-Serine Phosphate. *Nature* **1959**, 184(4702), 1863-1864.
63. Y. Pan; T. Gullion; J. Schaefer, Determination of C-N Internuclear Distances by Rotational-echo Double-Resonance NMR of Solids. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1990**, 90(2), 330-340.

-
64. M. Bertmer; H. Eckert, Dephasing of Spin Echoes by Multiple Heteronuclear Dipolar Interactions in Rotational Echo Double Resonance NMR Experiments. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1999**, 15(3), 139-152.
65. M. Bak; J. T. Rasmussen; N. C. Nielsen, SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance* **2000**, 147(2), 296-330.
66. E. R. H. van Eck; R. Janssen; W. E. J. R. Maas; W. S. Veeman, A Novel Application of Nuclear Spin-echo Double-resonance to Aluminophosphates and Aluminosilicates. *Chemical Physics Letters* **1990**, 174(5), 428-432.
67. C. P. Grey; W. S. Veeman; A. J. Vega, Rotational Echo $^{14}\text{N}/^{13}\text{C}/^1\text{H}$ Triple Resonance Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: A Probe of ^{13}C - ^{14}N Internuclear Distances. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98(10), 7711-7724.
68. M. Kalwei; H. Koller, Quantitative Comparison of REAPDOR and TRAPDOR Experiments by Numerical Simulations and Determination of H-Al Distances in Zeolites. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2002**, 21(3-4), 145-157.
69. M. Otto, *Analytische Chemie*. 1. Auflage; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.
70. R. Kellner; J.-M. Mermet; M. Otto; H. M. Widmer, *Analytical Chemistry*. 1st; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
71. M. Karas; D. Bachmann; F. Hillenkamp, Influence of the Wavelength in High-irradiance Ultraviolet Laser Desorption Mass Spectrometry of Organic Molecules. *Analytical Chemistry* **1985**, 57(14), 2935-2939.
72. K. Tanaka; H. Waki; Y. Ido; S. Akita; Y. Yoshida; T. Yoshida; T. Matsuo, Protein and Polymer Analyses up to m/z 100 000 by Laser Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1988**, 2(8), 151-153.

73. J. E. Quintiere, *Principles of Fire Behavior*. 1st ed.; Delmar: Albany, 1998.
74. R. E. Lyon, Heat Release Kinetics. *Fire and Materials* **2000**, 24(4), 179-186.
75. A. Davis; J. H. Golden, Stability of Polycarbonate. *Polymer Reviews* **1969**, 3(1), 49-68.
76. B. N. Jang; C. A. Wilkie, A TGA/FTIR and Mass Spectral Study on the Thermal Degradation of Bisphenol A Polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 86(3), 419-430.
77. G. Montaudo; S. Carroccio; C. Puglisi, Thermal and Themoxidative Degradation Processes in Poly(bisphenol a carbonate). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2002**, 64(2), 229-247.
78. A. S. Politou; C. Morterra; M. J. D. Low, Infrared Studies of Carbons. XII The Formation of Chars from Polycarbonate. *Carbon* **1990**, 28(4), 529-538.
79. S. Hamdani; C. Longuet; D. Perrin; J.-M. Lopez-cuesta; F. Ganachaud, Flame Retardancy of Silicone-based Materials. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94(4), 465-495.
80. G. Camino; S. M. Lomakin; M. Lazzari, Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer* **2001**, 42(6), 2395-2402.
81. T. S. Radhakrishnan, New Method for Evaluation of Kinetic Parameters and Mechanism of Degradation from Pyrolysis–GC Studies: Thermal Degradation of Polydimethylsiloxanes. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73(3), 441-450.
82. T. H. Thomas; T. C. Kendrick, Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. I. Thermal Degradation in Controlled Atmospheres. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1969**, 7(3), 537-549.

83. T. H. Thomas; T. C. Kendrick, Thermal Analysis of Polysiloxanes. II. Thermal Vacuum Degradation of Polysiloxanes with Different Substituents on Silicon and in the Main Siloxane Chain. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1970**, 8(10), 1823-1830.
84. N. Grassie; I. G. MacFarlane, The Thermal Degradation of Polysiloxanes-I Poly(dimethyl siloxane). *European Polymer Journal* **1978**, 14(11), 875-884.
85. G. Camino; S. M. Lomakin; M. Laguard, Thermal Polydimethylsiloxane Degradation. Part 2. The Degradation Mechanisms. *Polymer* **2002**, 43(7), 2011-2015.
86. R. G. Heal, Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, P. J. Haines, Ed. Poyal Society of Chemistry: Cambridge, 2002; pp 10-54.
87. V. Babrauskas, *The Cone Calorimeter in Heat Release in Fires*. Elsevier Science Publishers Ltd.: Amsterdam, 1992.
88. V. Babrauskas, Designing Products for Fire Performance: The State of the Art of Test Methods and Fire Models. *Fire Safety Journal* **1995**, 24(3), 299-312.
89. E. Pikacz; H. Seefeldt; B. Schartel; U. Braun; A. Karrasch; C. Jäger, Flame Retardancy in PC/Silicone Rubber Blends Using BDP and Additional Additives. In *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, M. Lewin, Ed. BCC: Wellesley, 2009; Vol. 20, pp 236-246.
90. L. C. Thomas, *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*. 1st ed.; Heyden and Son Ltd.; London, 1974.
91. A. I. Balabanovich, Poly(butylene terephthalate) Fire Retarded by Bisphenol A Bis(diphenyl phosphate). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, 72(2), 229-233.

92. H. Nagai, Infrared Spectra of Stereoregular Poly(methyl methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science* **1963**, 7(5), 1697-1714.
93. N. Pekel; O. Güven, Fourier Transform Infrared–Photoacoustic Spectroscopy of Poly (*n*-butyl methacrylate) Adsorbed from Solution on Alumina. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69(8), 1669-1674.
94. P. Bajaj; S. K. Varshney; A. Misra, Block Copolymers of Polystyrene and Poly(dimethyl siloxane). I. Synthesis and Characterization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1980**, 18(1), 295-309.
95. N. Grassie; J. R. MacCallum, Thermal and Photochemical Degradation of Poly(*n*-butyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964**, 2(2), 983-1000.
96. J. R. MacCallum, The Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, 83(1), 137-147.
97. M. Hesse; H. Meiner; B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 4th; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1991.
98. K. S. Annakutty; K. Kishore, Flame Retardant Polyphosphate Esters: 1. Condensation Polymers of Bisphenols with Aryl Phosphodichlorates: Synthesis, Characterization and Thermal Studies. *Polymer* **1988**, 29(4), 756-761.
99. J. Schaefer; E. O. Stejskal; R. Buchdahl, Magic-Angle ¹³C NMR Analysis of Motion in Solid Glassy Polymers. *Macromolecules* **1977**, 10(2), 384-405.
100. G. Engelhardt; H. Jancke; M. Mägi; T. Pehk; E. Lippmaa, Über die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR chemischen Verschiebungen einiger linearer, verzweigter und cyclischer Methylsiloxan-Verbindungen. *Journal of Organometallic Chemistry* **1971**, 28(3), 293-300.

-
101. J. Mao; X. Fang; Y. Lan; A. Schimmelmann; M. Mastalerz; L. Xu; K. Schmidt-Rohr, Chemical and Nanometer-scale Structure of Kerogen and its Change During Thermal Maturation Investigated by Advanced Solid-state ^{13}C NMR Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, 74(7), 2110-2127.
102. J. D. Mao; K. Schmidt-Rohr, Accurate Quantification of Aromaticity and Nonprotonated Aromatic Carbon Fraction in Natural Organic Matter by ^{13}C Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. *Environmental Science & Technology* **2004**, 38(9), 2680-2684.
103. H.-O. Kalinowski; S. Berger; S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*. 1. Auflage; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1984.
104. G. C. Levy; J. D. Cargioli, ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance of Organophosphorus Compounds: Triphenyl Phosphite and Triphenyl Phosphate. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1970**, (24), 1663-1663.
105. K. H. Pawlowski; B. Schartel; M. A. Fichera; C. Jäger, Flame Retardancy Mechanisms of Bisphenol A Bis(diphenyl phosphate) in Combination with Zinc Borate in Bisphenol A Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene Blends. *Thermochimica Acta* **2010**, 498(1-2), 92-99.
106. J. W. Gilman; S. M. Lomakin; T. Kashiwagi; D. L. VanderHart; V. Nagy, Characterization of Flame-retarded Polymer Combustion Chars by Solid-state ^{13}C and ^{29}Si NMR and EPR. *Fire and Materials* **1998**, 22(2), 61-67.
107. D. G. Gorenstein, Non-biological Aspects of Phosphorus-31 NMR Spectroscopy. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1984**, 16, 1-98.
108. J. R. Van Wazer; C. F. Callis; J. N. Shoolery; R. C. Jones, Principles of Phosphorus Chemistry. II. Nuclear Magnetic Resonance Measurements. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78(22), 5715-5726.

109. M. M. Crutchfield; C. H. Dungan; J. H. Letcher; V. Mark; J. R. VanWazer, *P³¹ Nuclear Magnetic Resonance*. Interscience Publishers: New York, 1967; Vol. 5.
110. J. R. Van Wazer; C. F. Callis; J. N. Shoolery; R. C. Jones, Principles of Phosphorus Chemistry. II. Nuclear Magnetic Resonance Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78(22), 5715-5726.
111. A. R. Grimmer, ³¹P NMR and π Bond in Solid Phosphorus Compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1978**, 34(9), 941-941.
112. G. L. Turner; K. A. Smith; R. J. Kirkpatrick; E. Oldfieldt, Structure and Cation Effects on Phosphorus-31 NMR Chemical Shifts and Chemical-shift Anisotropies of Orthophosphates. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1986**, 70(3), 408-415.
113. Y. J. Lee; B. Bingol; T. Murakhtina; D. Sebastiani; W. H. Meyer; G. Wegner; H. W. Spiess, High-Resolution Solid-State NMR Studies of Poly(vinyl phosphonic acid) Proton-Conducting Polymer: Molecular Structure and Proton Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111(33), 9711-9721.
114. S. Berger; S. Braun; H. O. Kalinowski, *³¹P-NMR-Spektroskopie*. 1. Auflage; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1993; Vol. Band 3.
115. D. Massiot; F. Fayon; M. Capron; I. King; S. Le Calve; B. Alonso; J. O. Durand; B. Bujoli; Z. H. Gan; G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, 40(1), 70-76.
116. P. Hartmann; C. Jana; J. Vogel; C. Jäger, ³¹P MAS and 2D Exchange NMR of Crystalline Silicon Phosphates. *Chemical Physics Letters* **1996**, 258(1-2), 107-112.
117. S. Berger; S. Braun; H. O. Kalinowski, *¹⁵N-NMR-Spektroskopie*. 1. Auflage; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1992; Vol. Band 2.

-
118. J. P. Yesinowski; H. Eckert, Hydrogen Environments in Calcium Phosphates: ^1H MAS NMR at High Spinning Speeds. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109(21), 6274-6282.
119. J. P. Yesinowski; H. Eckert; G. R. Rossmann, Characterization of Hydrous Species in Minerals by ^1H MAS-NMR. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110(5), 1367-1375.
120. N. Wiberg; A. F. Hollemann; W. E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage; Walter de Gruyter: Berlin, 1995; p 771.
121. G. W. Svetich; C. N. Caughlan, Refinement of the Crystal Structure of Triphenyl Phosphate. *Acta Crystallographica* **1965**, 19(4), 645-650.
122. N. A. Curry; D. W. Jones, Crystal Structure of Brushite, Calcium Hydrogen Orthophosphate Dihydrate: A Neutron-diffraction Investigation. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1971**, 3725-3729.
123. J. Krogh-Moe, Interpretation of the Infra-red Spectra of Boron Oxide and Alkali Borate Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **1965**, 6(2), 46-54.
124. R. J. B. Jakeman; A. K. Cheetham; N. J. Clayden; C. M. Dobson, Phosphorus-31 Magic Angle Spinning NMR Study of the Cation Distribution in $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2$. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107(22), 6249-6252.
125. R. J. B. Jakeman; A. K. Cheetham; N. J. Clayden; C. M. Dobson, A Magic Angle Spinning NMR Study of the Phase Diagram $\text{Ca}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry* **1989**, 78(1), 23-34.
126. M. Zeyer-Düsterer; L. Montagne; G. Palavit; C. Jäger, Combined ^{17}O NMR and ^{11}B - ^{31}P Double Resonance NMR Studies of Sodium Borophosphate Glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2005**, 27(1-2), 50-64.

127. M. Villa; K. R. Carduner; G. Chiodelli, A ^{31}P -NMR Study of Borophosphate Glasses. *Journal of Solid State Chemistry* **1987**, 69(1), 19-23.
128. A. R. Grimmer; D. Müller; G. Gözel; R. Kniep, Multinuclear (^{11}B , ^{31}P) MAS NMR Spectroscopy of Borophosphates. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997**, 357(5), 485-488.
129. H. M. Kriz; P. J. Bray, The ^{11}B Quadrupole Interaction and Nonbridging Oxygens in Crystalline Borates. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1971**, 4(1), 76-84.
130. F. Samyn; S. Bourbigot; S. Duquesne; R. Delobel, Effect of Zinc Borate on the Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate. *Thermochimica Acta* **2007**, 456(2), 134-144.
131. JCPDS-ICDD-International Centre for Diffraction Data: PDF-2 Database (Set 1-5 plus 70-89), PCPDF-Win Version 2.2; 2001.
132. R. K. Brow; D. R. Tallant, Structural Design of Sealing Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 222, 396-406.
133. G. L. Turner; K. A. Smith; R. J. Kirkpatrick; E. Oldfield, Boron-11 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Borate and Borosilicate Minerals and a Borosilicate Glass. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1986**, 67(3), 544-550.
134. R. K. Brow; R. J. Kirkpatrick; G. L. Turner, The Short Range Structure of Sodium Phosphate Glasses I. MAS NMR Studies. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 116(1), 39-45.
135. S. Elbers; W. Strojek; L. Koudelka; H. Eckert, Site Connectivities in Silver Borophosphate Glasses: New Results from ^{11}B ^{31}P and ^{31}P ^{11}B Rotational Echo Double Resonance NMR Spectroscopy. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2005**, 27(1-2), 65-76.

-
136. R. P. Kambour, Flammability Resistance Synergism in BPA Polycarbonate-silicone Block Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26(3), 861-877.
137. R. P. Kambour; H. J. Klopfer; S. A. Smith, Limiting Oxygen Indices of Silicone Block Polymer. *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26(3), 847-859.
138. I. Masatoshi; S. Shin, Silicone Derivatives As New Flame Retardants for Aromatic Thermoplastics Used in Electronic Devices. *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, 9(10-11), 593-600.
139. E. A. Williams; J. D. Cargioli, Silicon-29 NMR Spectroscopy. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. A. Webb, Ed. Academic Press: London, 1979; Vol. 9, pp 221-318.
140. H. Marshmann, ²⁹Si-NMR Spectroscopic Results. In *NMR Basic Principles and Progress*, P. Diehl; E. Fluck; R. Kosfeld, Eds. Springer-Verlag: Heidelberg, 1981; Vol. 17, pp 65-235.
141. K. Albert; E. Bayer, Characterization of Bonded Phases by Solid-state NMR Spectroscopy. *Journal of Chromatography A* **1991**, 544, 345-370.
142. G. Engelhardt; M. Mägi; E. Lippmaa, ²⁹Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Methyl- und Methyl-Phenyl-Siloxanen und ihre Anwendung in der Silikonanalytik. *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, 54(1), 115-122.
143. E. A. Williams; J. D. Cargioli; S. Y. Hobbs, The ¹³C and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance Analysis of Bisphenol A Polycarbonate-Polydimethylsiloxane Block Copolymers. *Macromolecules* **1977**, 10(4), 782-785.
144. G. Engelhardt; R. Radeaglia; H. Jancke; E. Lippmaa; M. Mägi, Zur Interpretation ²⁹Si-NMR-chemischer Verschiebungen. *Organic Magnetic Resonance* **1973**, 5(12), 561-566.

145. S. Sen; Z. Xu; J. F. Stebbins, Temperature Dependent Structural Changes in Borate, Borosilicate and Boroaluminate Liquids: High-Resolution ^{11}B , ^{29}Si and ^{27}Al NMR Studies. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 226(1-2), 29-40.
146. A. Grandjean; M. Malki; V. Montouillout; F. Debruycker; D. Massiot, Electrical Conductivity and ^{11}B NMR Studies of Sodium Borosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354(15-16), 1664-1670.
147. S. Yoshida; S. Yamamoto; T. Takamatsu, Detailed Structural Characterization of Modified Silicone Copolymers by Matrix-assisted Laser Desorption/ionization Time-of-flight Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1998**, 12(9), 535-544.
148. X. M. Liu; E. P. Maziarz; D. J. Heiler; G. L. Grobe, Comparative Studies of Poly(dimethyl siloxanes) Using Automated GPC-MALDI-TOF MS and On-line GPC-ESI-TOF MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2003**, 14(3), 195-202.
149. F. Tronc; L. Lestel; S. Boileau, Polycondensation Using Hydrosilylation: A Tool for Preparing Tailor-made Polysiloxanes with Anchoring Groups. *Polymer* **2000**, 41(13), 5039-5046.
150. E. A. Williams; J. D. Cargioli; R. W. Larochelle, Silicon-29 NMR. Solvent Effects on Chemical Shifts of Silanols and Silylamines. *Journal of Organometallic Chemistry* **1976**, 108(2), 153-158.
151. M. Mizuno; M. Takahashi; Y. Tokuda; T. Yoko, Organic-Inorganic Hybrid Material of Phenyl-Modified Polysilicophosphate Prepared through Nonaqueous Acid-Base Reaction. *Chemistry of Materials* **2006**, 18(8), 2075-2080.
152. I. L. Mudrakovskii; V. M. Mastikhin; V. P. Shmachkova; N. S. Kotsarenko, High-resolution Solid-state ^{29}Si and ^{31}P NMR of Silicon-phosphorous Compounds

- Containing Six-coordinated Silicon. *Chemical Physics Letters* **1985**, 120(4-5), 424-426.
153. D. M. Poojary; R. B. Borade; A. Clearfield, Structural Characterization of Silicon Orthophosphate. *Inorganica Chimica Acta* **1993**, 208(1), 23-29.
154. M. W. Phillips; G. V. Gibbs; P. H. Ribbe, The Crystal Structure of Danburite: A Comparison with Anorthite, Albite, and Reedmergnerite. *American Mineralogist* **1974**, 59(1-2), 79-85.
155. T. M. Duncan, *A Compilation of Chemical Shift Anisotropies*. 1st ed.; The Farragut Press: Chicago, 1990.
156. M. J. Potrzebowski; P. Tekely; Y. Dusausoy, Comment to ¹³C-NMR Studies of α and γ Polymorphs of Glycine. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1998**, 11(3-4), 253-257.
157. G. Engelhardt; D. Zeigan; D. Hoebbel; A. Samoson; E. Lippmaa, Nachweis von Strukturdeformationen in festen siliciumorganischen Käfigverbindungen mit der hochauflösenden ²⁹Si NMR. *Zeitschrift für Chemie* **1982**, 22(8), 314-315.
158. P. Hartmann; C. Jäger; S. Barth; J. Vogel; K. Meyer, Solid State NMR, X-Ray Diffraction, and Infrared Characterization of Local Structure in Heat-Treated Oxyhydroxyapatite Microcrystals: An Analog of the Thermal Decomposition of Hydroxyapatite during Plasma-Spray Procedure. *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, 160(2), 460-468.
159. Z. Trontelj; V. H. Schmidt, Spin-Lattice Relaxation of Al-27 in Thulium Aluminum Garnet. *Physical Review B* **1973**, 7(9), 4145-4153.
160. T. Krahl; R. Gildenhaar; H. Kenning; G. Berger; C. Jäger, Predicting Phase Compositions of Samples in the Ternary System Ca₂KNa(PO₄)₂-Ca₂P₂O₇ Using

- ³¹P MAS NMR. In *International Symposium on Ceramics in Medicine*, S. Kim, Ed. The Korean Society for Biomaterials: Daegu, Korea, 2009; Vol. 22, pp 11-14.
161. K. Nishimura; R. Fu; T. A. Cross, The Effect of RF Inhomogeneity on Heteronuclear Dipolar Recoupling in Solid State NMR: Practical Performance of SFAM and REDOR. *Journal of Magnetic Resonance* **2001**, 152(2), 227-233.
162. E. R. Andrew, Magic Angle Spinning. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, 1st ed.; D. M. Grant; R. K. Harris, Eds. John Wiley and Sons: Chichester, 1996; Vol. 5, pp 2891-2900.
163. D. Neuhaus, Nuclear Overhauser Effect. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, 1st ed.; D. M. Grant; R. K. Harris, Eds. John Wiley and Sons: Chichester, 1996; Vol. 5, pp 3290-3301.
164. H. C. Marsmann, Silicon-29 NMR. In *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M. Grant; R. K. Harris, Eds. John Wiley and Sons: Chichester, 1996; Vol. 7, pp 4386-4389.
165. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner: Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2002; Vol. 3. Auflage.
166. H. Naumer; W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. 1. Auflage; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1986.
167. M. M. Maricq; J. S. Waugh, NMR in Rotating Solids. *The Journal of Chemical Physics* **1979**, 70(7), 3300-3316.
168. G. Klose; L. Trahms; A. Möps, Chemical Shift Anisotropy of ³¹P in Phosphonic Acids and Their Esters. *Chemical Physics Letters* **1985**, 122(6), 545-549.

169. H. Zimmer; G. Singh, Synthesis of Some Triphenylphosphinalkylimines and Mono- and Dialkylaminotriphenylphosphonium Halides. *The Journal of Organic Chemistry* **1963**, 28(2), 483-486.
170. M. Witanowski; L. Stefaniak; G. A. Webb, Nitrogen NMR Spectroscopy. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. A. Webb, Ed. Academic Press: 1982; Vol. Volume 11, Part 2, pp 1-486.

8 Verzeichnis eigener Publikationen

Originalarbeiten

E. Pikacz; H. Seefeldt; B. Schartel; U. Braun; A. Karrasch; C. Jäger. Flame Retardancy in PC / Silicone Rubber Blends Using BDP and Additional Additives. M. Lewin, Ed. In: *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Vol. 20. Wellesley: BCC, 2009. pp. 236-246.

ISBN: 1-59623-509-8

A. Karrasch; E. Wawrzyn; B. Schartel; C. Jäger, Solid-state NMR on Thermal and Fire Residues of Bisphenol A Polycarbonate/Silicone Acrylate Rubber/Bisphenol A Bis(diphenyl phosphate)/ (PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/Zinc Borate (PC/SiR/BDP/ZnB) - I. PC Charring and the Impact of BDP and ZnB. *Polymer Degradation and Stability* **2010**; im Druck (doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.034).

A. Karrasch; E. Wawrzyn; B. Schartel; C. Jäger, Solid-state NMR on Thermal and Fire Residues of Bisphenol A Polycarbonate/Silicone Acrylate Rubber/Bisphenol A Bis(diphenyl phosphate)/ (PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/Zinc Borate (PC/SiR/BDP/ZnB) - II. Influence of SiR. *Polymer Degradation and Stability* **2010**; im Druck (doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.030).

A. Karrasch; C. Jäger; M. Karakawa; F. Nakatsubo; A. Potthast; T. Rosenau, Solid-State NMR Studies of Methyl Celluloses. Part 1: Regioselectively Substituted Celluloses as Standarts for Establishing an NMR Data Basis. *Cellulose* **2009**, 16(1), 129-137.

A. Karrasch; C. Jäger; B. Saake; A. Potthast; T. Rosenau, Solid-State NMR Studies of Methyl Celluloses. Part 2: Determination of Degree of Substitution and O-6 vs. O-2/O-3 Substituent Distribution in Commercial Methyl Cellulose Samples. *Cellulose* **2009**, 16(6), 1159-1166.

Vorträge

A. Karrasch, Flame Retarded Polymers: Characterization of Solid Residues by Solid-State NMR. *Erster Workshop Flammschutz von Polymeren*, Usedom, **08-11 März 2008**.

A. Karrasch, Solid-State NMR Investigations of Flame Retarded Polymers. *Seminar: Festkörper-NMR-Methoden und Anwendungen in der Materialforschung*, Oberjoch, **13-17 Juli 2008**.

A. Karrasch, Flame Retarded PC/SiR Blends: Characterization by Solid-State NMR. *Zweiter Workshop Flammschutz von Polymeren*, Usedom **21-24 März 2009**.

A. Karrasch, Thermal Decomposition of PDMS in Flame Retarded Bisphenol-A Polycarbonate: A Solid-State NMR Investigation. *31. GDCh-Fachgruppentagung Magnetic Resonance Division*, Dresden, **21-24 September 2009**.

Posterbeiträge

A. Karrasch; C. Jäger; E. Pikacz; B. Schartel, Thermal Decomposition of PDMS in Flame Retarded Bisphenol-A Polycarbonate: A Solid-State NMR Investigation. *30. GDCh-Fachgruppentagung Magnetic Resonance Division*, Regensburg, **21-25 September 2008**.

A. Karrasch; C. Jäger; E. Pikacz; B. Schartel, Thermal Decomposition Behaviour of Flame Retarded Bisphenol-A Polycarbonate: A Solid-State NMR Investigation. *Polydays*, Berlin, **01-02 Oktober 2008**.

A. Karrasch; C. Jäger; E. Wawrzyn; B. Schartel; Thermal Decomposition of PDMS in Flame Retarded Bisphenol-A Polycarbonate: A Solid-State NMR Investigation. *12th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM)*, Poznan, **30. August bis 03. September 2009**.

A. Karrasch; C. Jäger; T. Rosenau, Solid-State NMR Studies of Methyl Celluloses: Determination of DS and Substitution Pattern. *The 6th Alpine Conference on Solid-State NMR, Chamonix-Mont Blanc, 13-17 September 2009.*

C. Jäger; A. Karrasch; E. Wawrzyn; B. Schartel, Thermal Decomposition of Flame Retarded Polycarbonate / Silicone Rubber Blends: A Solid-State NMR Investigation. *52nd Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, Snowmass Colorado, 01-05 August 2010*

Anhang

A-1 Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie

J-Kopplung

Neben der Wechselwirkung der Kernspins mit der elektronischen Umgebung gehen auch die Kernspins untereinander eine Wechselwirkung ein. Geschieht diese Wechselwirkung über die Bindungselektronen, bezeichnet man den Vorgang als indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung oder auch *J*-Kopplung³³. Das effektiv wirkende Feld wird dadurch größer oder kleiner als ohne diese Kopplung. In den NMR-Spektren resultiert diese Wechselwirkung in einer Feinaufspaltung der einzelnen Signale. Die Aufspaltung wird an dieser Stelle für ein Zweispinsystem AX (beide Kerne mit einem Kernspin $I = 1/2$) erläutert. Ohne effektive *J*-Kopplung besteht das Spektrum aus den beiden Resonanzsignalen mit den Frequenzen ν_A und ν_X . Mit effektiver *J*-Kopplung spaltet im Falle der betrachteten Kernspins $I = 1/2$ jedes dieser Signale in ein Dublett auf. Dieses Dublett (z.B. von A) resultiert aus den zwei Möglichkeiten der Kopplung. Der mit A koppelnde Kern X kann im α -Zustand sein, die z-Komponente ist also in Richtung des B_0 -Feldes. Im zweiten Fall ist der mit A koppelnde Kern im β -Zustand, die z-Komponente ist dem angelegten B_0 -Feld entgegengesetzt. In einem Fall führt das zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz um einen festen Betrag zu höheren Frequenzen, im anderen Fall zu einer Verschiebung um den gleichen Betrag zu niedrigeren Frequenzen. Dabei ist nicht vorhersagbar, ob der X-Kern im α -Zustand die Frequenz von A zu höheren oder niedrigeren Werten verschiebt. Gleiches gilt für den X-Kern im β -Zustand. Der Abstand zwischen beiden Linien eines Dubletts wird als skalare Kopplungskonstante bezeichnet und üblicherweise in Hertz angegeben, da diese Konstante unabhängig von der angelegten Magnetfeldstärke B_0 ist. Da in einer Probe etwa gleich viele X-Kerne im α - und β -Zustand vorliegen, sind die Intensitäten des Dubletts im Verhältnis 1:1. Ist die chemische Verschiebungsdifferenz beider Kerne jedoch etwa so groß wie die Spin-Spin-Kopplungskonstante *J* (AB-Spinsystem), sind die Intensitäten innerhalb des

Dubletts nicht mehr gleich, ein sogenannter „Dacheffekt“ tritt auf. Die isotrope chemische Verschiebung ist in diesem Fall in der Mitte zwischen den Signalen des Dubletts.

Komplexere Spinsysteme führen ebenfalls zu komplexeren Aufspaltungsmustern, da die Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten mit größerer Zahl der koppelnden Kerne steigt. Die Multiplizität m , also die Zahl der Linien innerhalb eines Multipletts wird gegeben durch

$$m = 2nI + 1, \quad \text{Gleichung A-1}$$

wobei n die Anzahl der koppelnden Nachbarn und I die Spinquantenzahl angibt.

Das Aufspaltungsmuster für $I = 1/2$ Kerne sowie die Intensitätsverhältnisse innerhalb dieses Musters werden durch das *Pascalsche* Dreieck gegeben.

n = 0			1		
n = 1		1		1	
n = 2		1		2	
n = 3		1		3	
.				.	
.				.	
.				.	

Das Kopplungsmuster gibt also die Anzahl der koppelnden Kerne an, wodurch es möglich ist, die chemische Nachbarschaft, also das Spinsystem des betrachteten Kerns zu bestimmen. Für komplexe Spinsysteme ist diese Zuordnung jedoch nicht ohne weiteres möglich, da Spektren höherer Ordnung entstehen, bei denen eine Bestimmung der isotropen chemischen Verschiebung erschwert wird. Deshalb wird bei komplexen Molekülen auch in der Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie das sogenannte Entkopplungsverfahren (siehe Kapitel 2.1.3.4) verwendet, was zu Spektren ohne auftretende Kopplungsmuster führt.

Die J -Kopplung ist aufgrund der geringen Aufspaltung von wenigen Hertz in Festkörper-NMR-Spektren nur in Ausnahmefällen zu beobachten, da hier die Anisotropie der chemischen Verschiebung sowie die Dipol-Dipol Wechselwirkung (siehe Kapitel 2.1.2) zu Linienbreiten von mehreren hundert bis zu einigen tausend Hertz führen kann. Auch die Verwendung der MAS-Technik führt nur in Fällen großer

J -Kopplungskonstanten und geringen Linienbreiten wie z.B. bei der ^{75}As - ^{19}F - J -Kopplung in KAsF_6 ¹⁶² zur einer spektralen Auflösung des J -Kopplungsmusters.

Kern-Overhauser-Effekt

Wird ein X-Kern Spektrum unter Entkopplung eines anderen Kerns (i. Allg. ^1H) aufgenommen, führt das im resultierenden X-Kern-Spektrum zu einer Veränderung der Signalintensitäten. Diese Spektren sind somit nicht mehr quantitativ. Diese Intensitätsveränderung wird durch den Kern-Overhauser-Effekt erklärt^{33,163}. Die Entkopplung führt zur Sättigung der ^1H -Übergänge, wodurch Besetzungsverhältnisse entstehen, die nicht mehr dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Das Spinsystem versucht nun über longitudinale Relaxationsprozesse (bevorzugt über einen dipolaren Mechanismus) in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Während der Relaxation sind ebenfalls Doppelquanten- und Nullquantenübergänge erlaubt. Diese Übergänge beeinflussen die Signalintensitäten des detektieren X-Kerns.

Für Kerne, die über einen rein dipolaren Mechanismus relaxieren und eine kurze Korrelationszeit τ_C aufweisen, wird das resultierende NMR-Signal maximal verstärkt. Dieser Verstärkungsfaktor η_{\max} ist gegeben durch:

$$\eta_{\max} = \frac{\gamma_A}{2\gamma_X} \quad \text{Gleichung A-2}$$

wobei A der entkoppelte Kern und $\gamma_{A,X}$ die gyromagnetischen Verhältnisse von A bzw. X angibt. Für den Fall der Kopplung von ^{13}C - und ^1H -Kernen (Zweispinsystem) ergibt sich so eine maximale Signalverstärkung von $\eta_{\max} = 2$. Kerne mit negativem gyromagnetischen Verhältnis führen zu einem negativen Kern-Overhauser-Effekt. Für ein ^{29}Si - ^1H -Zweispinsystem ist die maximale Signalverstärkung somit $\eta_{\max} = -2,5$ ¹⁶⁴. X-Kerne mit negativem gyromagnetischen Verhältnis, die nicht über einen rein dipolaren Mechanismus relaxieren oder ein langes τ_C aufweisen, zeigen keine maximale Signalverstärkung durch den Kern-Overhauser-Effekt. Dies kann unter Umständen zu einer Auslöschung der Signale führen. Aus diesem Grund werden NMR-Spektren dieser Kernsorten mit einem speziellen Entkopplungsprogramm (siehe Kapitel 2.2.4) aufgenommen.

A-2 Pulverdiffraktometrie

Theorie der *Röntgen*beugung

Das Beugungsphänomen von *Röntgen*strahlung an kristallinen Festkörpern entsteht durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Elektronenhülle der einzelnen Atome.¹⁶⁵

Sind die Atomabstände in einem Kristall (0,01 nm bis 10 nm) im Bereich der Wellenlänge von monochromatischer *Röntgen*strahlung (0,05 nm bis 2 nm), treten Interferenzerscheinungen, also Verstärkung (zwei Wellenberge treffen aufeinander) oder Abschwächung (ein Wellenberg und ein Wellental treffen aufeinander) der Wellenamplitude auf.

Alle Atompositionen von kristallinen Verbindungen sind mittels Netzebenen, bzw. den *Millerschen* Indices h , k und l , beschreibbar. Auf diesen Netzebenen findet die *Röntgen*beugung statt. Durch die periodische, dreidimensionale Anordnung der Atome im Kristall resultieren Netzebenenscharen im Abstand d .

Trifft *Röntgen*strahlung auf ein Atom, werden die Elektronen im Gegensatz zum schweren Atomkern in Schwingung versetzt, sodass ein oszillierender Dipol entsteht. Dieser Dipol gibt seine Energie nicht nur in Richtung der einfallenden Strahlung, sondern auch in Form von Streulicht in alle Raumrichtungen wieder ab. Bei Überlagerung des Streulichts von vielen Atomen muss zusätzlich die Phasenverschiebung der gestreuten Wellen in Abhängigkeit von der Beugungsrichtung berücksichtigt werden. In welcher Richtung, d. h. bei welchem Beugungswinkel θ , Maxima der Streuintensität erwartet werden können, gibt die *Braggsche* Gleichung (Gleichung A-3) wieder, wobei λ die Wellenlänge, θ der Glanzwinkel, n die Beugungsordnung und d der Netzebenenabstand ist.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad \text{Gleichung A-3}$$

Das resultierende Beugungsmuster ist für jede Substanz charakteristisch, sodass mittels *Röntgen*beugungsexperimenten unbekannte Substanzen identifiziert und deren Struktur durch Lokalisierung der Atompositionen aufgeklärt werden können¹⁶⁶. Dabei wird aus dem Glanzwinkel θ der Netzebenenabstand d berechnet, aus welchem anhand

entsprechender Gleichungen für verschiedenen Kristallsysteme die zugehörigen Basisvektoren, d. h. Atompositionen, bestimmt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Pulverdiffraktometrie-Verfahren verwendet. Hierbei wird eine pulverförmige Probe monochromatischer *Röntgenstrahlung* (meistens wird Cu-K α -Strahlung verwendet) ausgesetzt. Dabei nutzt man, dass immer einige der Kristallite in der Probe die richtige Ausrichtung aufweisen und somit die *Braggsche* Gleichung erfüllen.

Die Probe wird unter Erzeugung einer großen Oberfläche in einen kreisförmigen Probenhalter gepresst. Während ein Detektor die Probe erfasst, wird der Probenhalter in verschiedene Reflexionsstellungen gebracht. Detektor und *Röntgenquelle* bewegen sich auf einer Kreisbahn um die Probe, wobei der Winkel der *Röntgenquelle* zur Probe mit der halben Geschwindigkeit geändert wird wie der Winkel zwischen Probe und Detektor.

Das Beugungsmuster wird elektronisch aufgenommen. Die definierte Lage der Reflexe und deren Intensität werden mit bestehenden Referenzdatensätzen aus Datenbanken (wie zum Beispiel der Datenbank des „Joint Committee on Powder Diffraction Standards“, JCPDS¹³¹) verglichen, um die in der Probe enthaltenen kristallinen Substanzen zu identifizieren.

Experimentelle Parameter der Pulverdiffraktometrie

Die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme der Systeme PC/SiR/BDP (Probe-850K) und PC/SiR/BDP/ZnB (Probe-850K_{ZnB}) nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 850 K, sowie der Proben Zinkborat und Danburit erfolgte in der AG Röntgenstrukturanalytik (Fachgruppe I.3) an der BAM. Die Diffraktogramme wurden an einem D 5000 Diffraktometer der Firma Bruker AXS (Karlsruhe, Deutschland) unter Verwendung der *Bragg-Brentano*-Geometrie mit Cu-K α_1 -Strahlung einer Wellenlänge von $\lambda = 0,15406$ nm aufgenommen. Für Danburit und Probe-850K wurde ein Messbereich von $2\theta = 10^\circ$ bis 80° gewählt. Für Probe-850K_{ZnB} wurde ein Messbereich von $2\theta = 10^\circ$ bis 70° gewählt, für Zinkborat ein Messbereich von $2\theta = 5^\circ$ bis 65° . Alle Messungen erfolgten mit einer Schrittweite von $0,020^\circ$ pro Sekunde.

Das Pulverdiffraktogramm des Siliciumorthosphats ($\text{Si}(\text{PO}_4)_4$) wurde mit einem Seifert XRD 3003 TT Gerät (GE Inspection Technologies, Hürth, Deutschland) unter Verwendung der *Bragg-Brentano*-Geometrie aufgenommen. Als Strahlenquelle diente die Analytik-Röntgenröhre DX-Cu 12x0.4-S mit $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ -Strahlung ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). Die Messung erfolgte in einem Bereich von $2\theta = 5^\circ$ bis 64° mit einer Schrittweite von $0,050^\circ$. Die Aufnahme des Diffraktogramms wurde, ebenso wie die Synthese des Siliciumorthosphats, im Arbeitskreis Kemnitz an der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt.

Die Indizierung aller Substanzen erfolgte mit der JCPDS PDF-Datenbank¹³¹ durch Vergleich mit Diffraktogrammen bekannter kristalliner Verbindungen.

Pulverdiffraktogramme

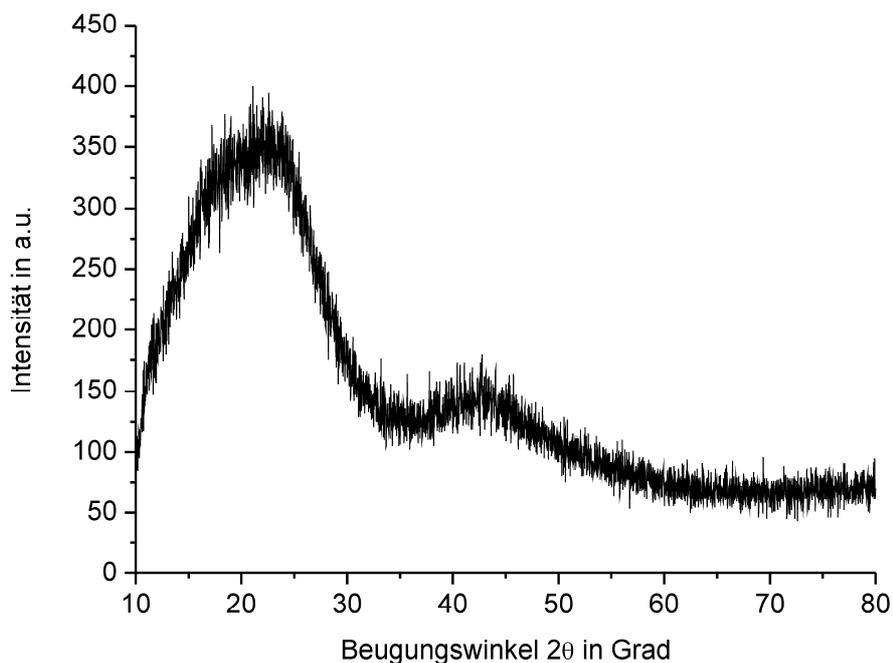


Abbildung A-1: Pulverdiffraktogramm des Systems PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 850 K. Der breite Untergrund wird durch die hohe Amorphie der Probe erzeugt. Reflexe, die auf kristalline Anteile in der Probe deuten, sind nicht erkennbar.

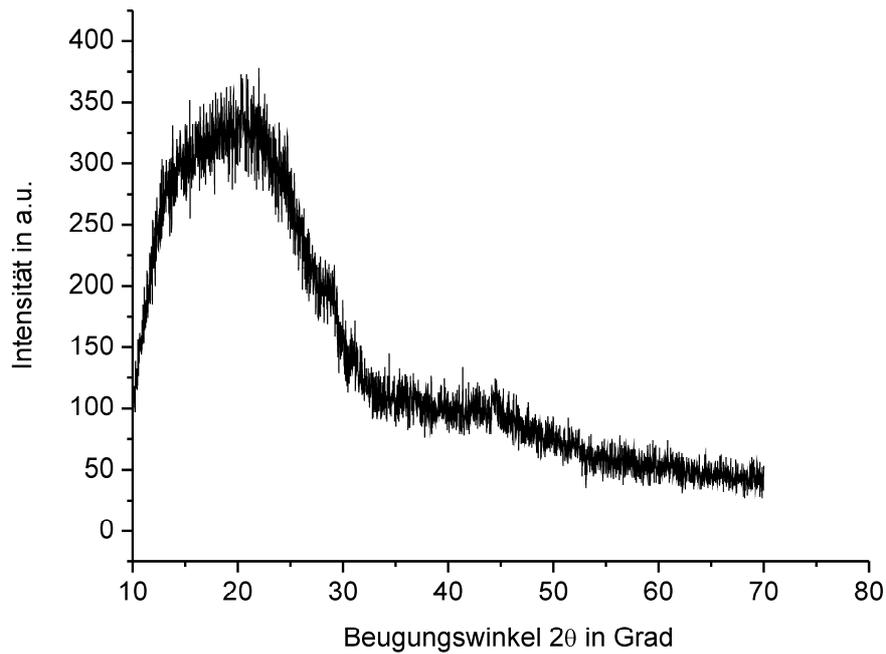


Abbildung A-2: Pulverdiffraktogramm des Systems PC/SiR/BDP/ZnB nach thermischer Belastung bei einer Maximaltemperatur von 850 K. Der breite Untergrund wird durch die hohe Amorphie der Probe erzeugt. Reflexe, die auf kristalline Anteile in der Probe deuten, sind nicht erkennbar.

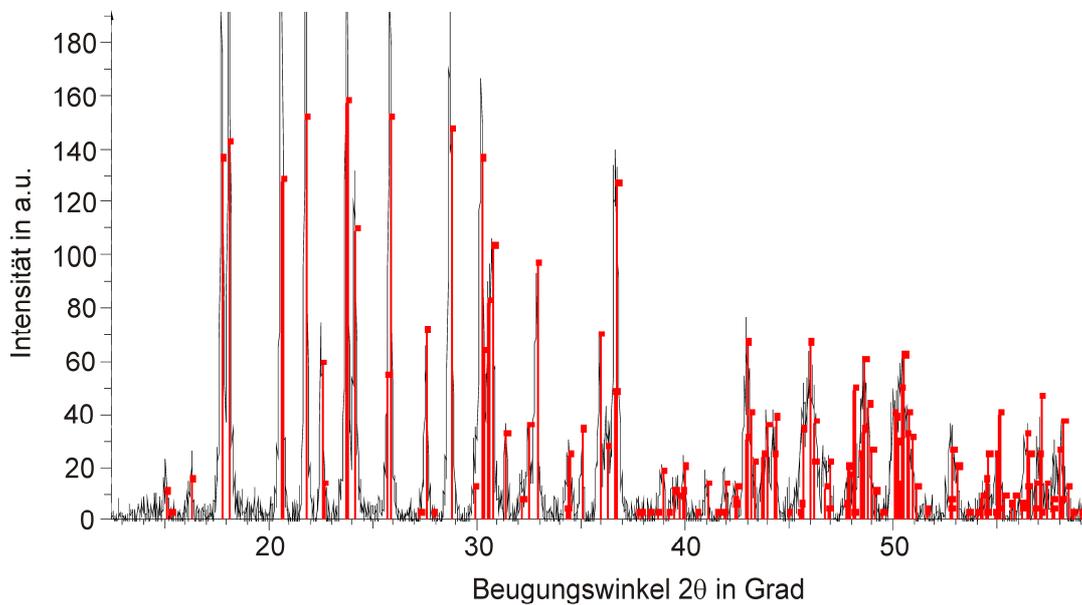


Abbildung A-3: Pulverdiffraktogramm des in den flammgeschützten Polymersystemen verwendeten ZnB (schwarz) und Zuordnung der Kristallstruktur zu ZinkoxidBoratHydrat ($Zn_3B_6O_{12} \cdot 3,5H_2O$) (PDF-Datenbank Nummer 00-035-0433, rote Linien).

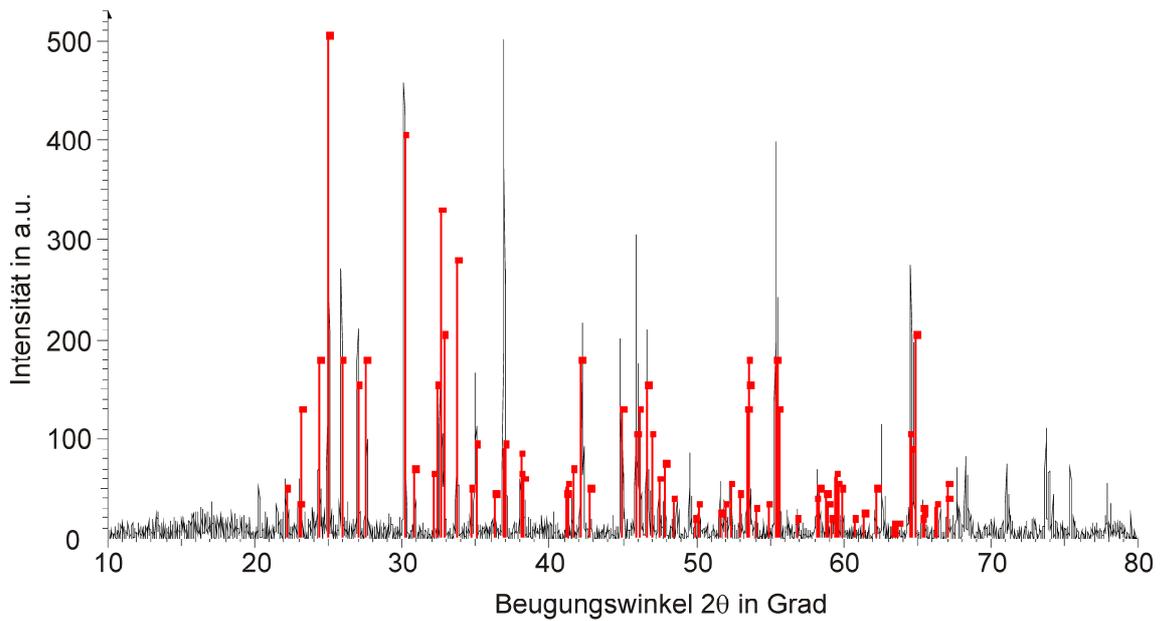


Abbildung A-4: Pulverdiffraktogramm des im Mineralienhandel erworbenen Danburit-Kristalls (schwarz). Die roten Linien geben die Zuordnung des Danburits anhand des PDF-Eintrages von orthorhombischen Danburit ($\text{CaB}_2(\text{SiO}_4)_2$ Nummer 00-029-0304 an.

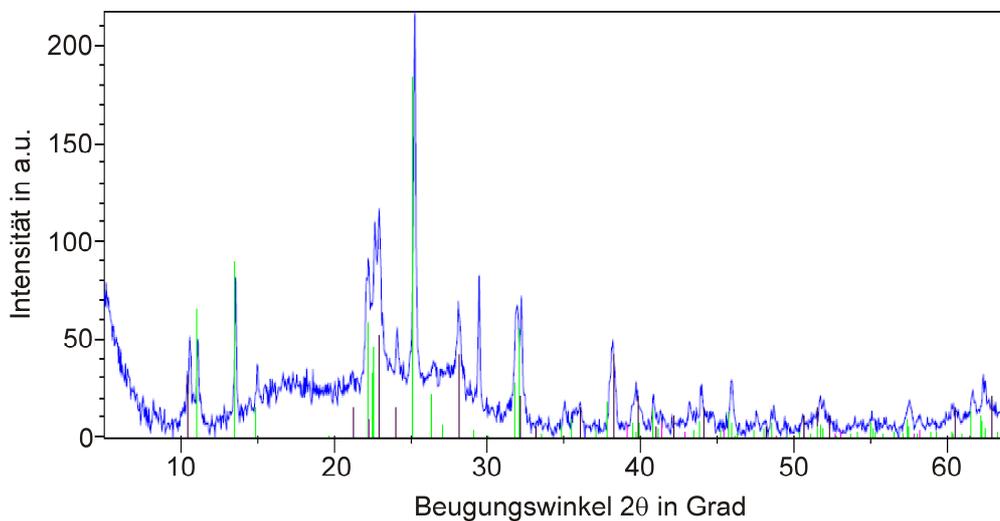


Abbildung A-5: Pulverdiffraktogramm des präparierten Siliciumphosphats (blau) als Referenzsubstanz für $^{31}\text{P}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-MAS-NMR-Experimente. Die Probe besteht aus den kristallinen Phasen Siliciumorthophosphat ($\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$, grüne Linien, PDF-Nummer 00-081-1592) und Siliciumhydrogenphosphat ($\text{SiHP}_3\text{O}_{10}$ schwarze Linien, PDF-Nummer 00-017-574). Zusätzlich sind geringe Mengen Quarz (SiO_2 , rote Linien, PDF-Nummer 00-083-542) in der Probe enthalten.

A-3 Anisotropiebestimmung von Phosphonaten und Phosphaten

Die Anisotropie der chemischen Verschiebung (Gleichung 2-13) wird eigentlich aus der statischen Linienform berechnet. Werden Festkörper-NMR-Spektren aber ohne Probenrotation um den magischen Winkel aufgenommen, kann das zu einer Überlagerung der einzelnen Resonanzen führen. Somit kann die Anisotropie nicht für jede einzelne Resonanz, bzw. Spezies ermittelt werden. In solchen Fällen nutzt man zur Bestimmung der Anisotropie unter MAS-Bedingungen die Analyse der Probenrotationsseitenbänder¹⁶⁷ gemäß Gleichung A-4. In erster Näherung gilt dabei, dass bei gleicher Probenrotationsgeschwindigkeit die Intensität der Seitenbänder umso größer ist, je höher die Anisotropie.

In der Praxis erfolgte die Bestimmung der Anisotropie der chemischen Verschiebung mit Hilfe des Programmpakets DMfit¹¹⁵. Im ersten Schritt wird die Linienform der isotropen Signale mittels Gaußkurven angepasst. Im zweiten Schritt werden zu jeder isotropen Linie die Probenrotationsseitenbanden eingefügt und ebenfalls angepasst. Im dritten Schritt berechnet das Programmpaket aus den Intensitätsverhältnissen zwischen isotroper Linie und Rotationsseitenbanden die Anisotropie der chemischen Verschiebung für jede einzelne Resonanz.

Abbildung A-6 zeigt die resultierende Linienformsimulation für das System PC/SiR/BDP nach thermischer Belastung bei 850 K (Probe-850K). Um die geringen Intensitäten der Probenrotationsseitenbanden (und ihrer Simulationen) besser darstellen zu können, ist lediglich ein Ausschnitt gezeigt, sodass die volle Signalintensität im Bereich der Orthophosphate nicht vollständig abgebildet ist.

Die Seitenbanden der isotropen Signale bei einer chemischen Verschiebung von 35 ppm und 15 ppm (blaue und grüne Linien) sind deutlich zu erkennen. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung dieser Resonanzen ist mit $\delta_{\text{aniso}} = 120$ ppm charakteristisch für Phosphonate^{155,168}. Die Seitenbanden der isotropen Signale bei 0 ppm, -2 ppm und -12 ppm (violette, dunkelgelbe und rosa Linien) sind nicht zu erkennen. Damit sind diese Signale vollkommen isotrop ($\delta_{\text{aniso}} = 0$ ppm). Eine Anisotropie von 0 ppm ist typisch für hochsymmetrische Orthophosphate^{111,112}. Die

breite Komponente des isotropen Signals bei 0 ppm (gelbe Linie), weist deutlich Probenrotationsseitenbanden auf. Die Asymmetrie der chemischen Verschiebung wurde zu $\delta_{\text{aniso}} = 90$ ppm bestimmt. Durch Signalüberlagerung in diesem chemischen Verschiebungsbereich kann jedoch nicht unterscheiden werden, ob es sich um eine Orthophosphat-Spezies in asymmetrischer Umgebung handelt, oder ob sowohl Orthophosphat als auch Phosphonat zu dieser Resonanz beitragen.

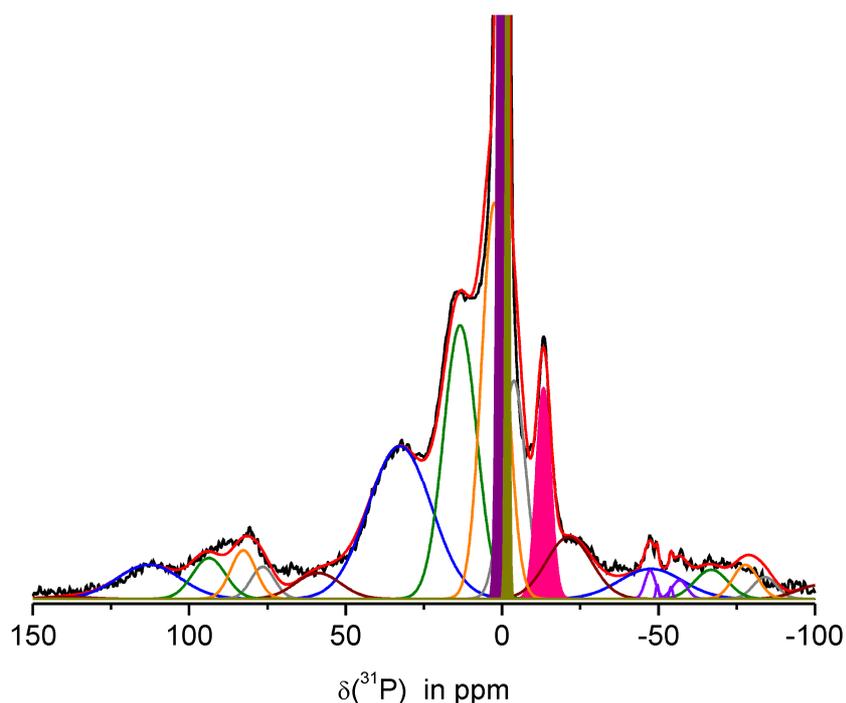


Abbildung A-6: Linienformsimulation zur Bestimmung der Anisotropie der chemischen Verschiebung von Probe-850K mit dem Programmpaket DMfit. Zur besseren Darstellung der Probenrotationsseitenbanden ist nur der Bereich der isotropen Signale und der ersten Probenrotationsseitenbanden dargestellt. Aus dem gleichen Grund ist die Signalintensität der Orthophosphate abgeschnitten. Linien der isotropen Signale und ihre zugehörigen Seitenbanden sind mit der gleichen Farbe gekennzeichnet.

A-4 Darstellung von Siliciumorthophosphat

Die Darstellung des Siliciumorthophosphats $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ erfolgte nach Poojary *et. al.*¹⁵³ durch eine Kondensationsreaktion aus Kieselgel (SiO_2 , Riedel-deHaën) und Orthophosphorsäure (H_3PO_4 , 85%ig, Merck). 2,68 ml H_3PO_4 (46,4 mmol) wurden in einem Platintiegel für 30 Minuten bei 120 °C erwärmt. Zu der heißen Lösung wurde unter Rühren portionsweise insgesamt 1 g SiO_2 (16 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde im Anschluss für 5 Stunden bei 300 °C in einem Ofen erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Rohprodukt dreimal mit je 5 ml Aceton gewaschen. Das Produkt wurde im Anschluss bei 80 °C in Ofen getrocknet. Zur Strukturcharakterisierung wurde ein Pulverdiffraktogramm des weißen, pulverförmigen Produkts aufgenommen (siehe Anhang A-2).

A-5 Murahashi-Reagenz

Das Murahashi-Reagenz¹⁶⁹ (*N,N*-Methylphenylamino-triphenylphosphoniumiodid; Summenformel: $C_{25}H_{23}NPI$, Molmasse 415 g/mol) wurde zur Abschätzung der Nachweisgrenze von Stickstoff anhand des S/N in den 1H - ^{15}N -CP-MAS-NMR-Spektren¹⁷⁰ genutzt. Die Strukturformel ist in Abbildung A-7 dargestellt.

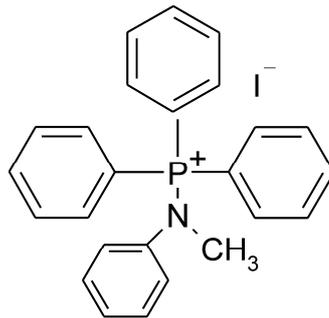


Abbildung A-7: Strukturformel des Murahashi-Reagenzes.

Glossar

2D	zweidimensional
ABS	A crylnitril/ B utadien/ S tyrol Copolymerisat
Ar	A romatensubstituent
ATR	engl. a ttenuated t otal r eflectance abgeschwächte Totalreflexion
BABA	engl. B ack to B ack, Rücken-an-Rücken direkt aufeinanderfolgende Impulse, um 90° phasenverschoben
BDP	B isphenol-A-bis(d iphenyl p hosphat), Flammschutzmittel
C _{arom}	Aromatenkohlenstoffatom
C _{carbox}	Carboxylkohlenstoffatom
Char	graphitartiger Rückstand, kondensierte Aromaten
CP	engl. c ross p olarization, Kreuzpolarisation
CSA	engl. c hemical s hift a nisotropy Anisotropie der chemischen Verschiebung
CT	engl c entral t ransition, Zentralübergang
CW	engl. c ontinuous w ave, kontinuierliches Einstrahlen eines RF-Feldes
DMfit	Simulationsprogramm (Freeware) für NMR-Spektren
DQ	D oppel q uanten
ELSD	engl. e vaporative l ight s cattering d etector Verdampfungs-Lichtstreuendetektor
FID	engl. f ree i nduction d ecay, freier Induktionsabfall
FT	<i>Fourier</i> transformation

h	<i>Plancksches Wirkungsquantum</i> , $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$
\hbar	$\hbar = h/2\pi$
HETCOR	engl. heteronuclear correlation heteronukleare Korellation, Impulssequenz
ig	engl. inverse gated , Impulssequenz
IR	Infrarot
KEL-F®	Polychlortrifluorethylen
LAC	engl. liquid adsorption chromatography Adsorptionschromatographie
lose Kruste	Zone des Brandrückstands (Oberfläche)
MALDI	engl. matrix-assisted laser desorption ionization matrixunterstützte Laserdesorptions Ionisation
MAS	engl. magic angle sample spinning Probenrotation um den magischen Winkel
MS	Massenspektrometrie
NMR	engl. nuclear magnetic resonance magnetische Kernresonanz
PAS	engl. principal axis system molekülgebundenes Koordinatensystem
PBA	Poly(<i>n</i>-butylmethacrylat)
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
Ph	Phenylsubstituent
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen , Teflon®
Pyrolysezone	Zone des Brandrückstands

R	beliebiger organischer R est
REDOR	engl. r otational e cho d ouble r esonance, Impulssequenz
RF	R adiofrequenz
RKS	rotierendes K oordinatensystem
rs	engl r otor- s ynchronized, probenrotationssynchron
S	Spektrum
S ₀	Referenzspektrum
ΔS	Differenzspektrum S ₀ /S
SAN	S tyrol- A crylnitril
SEC	engl. s ize e xclusion c hromatography Größenausschlusschromatographie
SIMPSON	engl. s imulation p rogram for s olid-state N MR spectroscopy Programmpaket (Freeware)
SiR	engl. s ilicon r ubber, Siliconacrylat-Kautschuk
ST	engl. s atellite t ransition, Satellitenübergang
TG	T hermogravimetrie
TOF	engl. t ime o f f light, Flugzeit
TPPM	engl. t wo p ulse p hase m odulation, Entkopplungstechnik
TRAPDOR	t ransfer of p opulation in d ouble r esonance, Impulssequenz
Vespel®	Polyimid
WALTZ	engl. w ideband a lternating-phase l ow-power t echnique for z ero residual splitting, Entkopplungstechnik
ZnB	Z inkborat