

Mario Augusto Fichera

**Festkörper – NMR – Untersuchungen
an thermischen Abbauprodukten
von flammgeschützten Polymeren**

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Impressum

**Festkörper - NMR - Untersuchungen
an thermischen Abbauprodukten
von flammgeschützten Polymeren**

2008

Herausgeber:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2008 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9812072-1-7

**Festkörper – NMR – Untersuchungen
an thermischen Abbauprodukten von
flammgeschützten Polymeren**

Dissertation
zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Mario Augusto Fichera
aus Köln

Würzburg 2007

Eingereicht am: 12. September 2007

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Frau Prof. Dr. Ulrike Holzgrabe

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Christian Jäger

der Dissertation

1. Prüfer: Frau Prof. Dr. Ulrike Holzgrabe

2. Prüfer: Herr Prof. Dr. Christian Jäger

3. Prüfer: Herr PD Dr. Darius Paul Zlotos

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 16. November 2007

*„Man wächst nur, indem man etwas zu Ende bringt
und etwas anderes beginnt. Selbst wenn diese sogenannten
Enden und Anfänge Illusionen sind“*

John Irving aus "Garp und wie er die Welt sah"

Für Barbara, Gianluca und Noah

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von September 2004 bis August 2007 in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin-Adlershof auf Anregung und unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Christian Jäger. Die Themenstellung erfolgte in Kooperation mit Herrn Dr. Bernhard Schartel ebenfalls von der BAM in Berlin-Lichterfelde.

Dem Betreuer dieser Arbeit, Prof. Dr. Christian Jäger, danke ich recht herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die niemals verschlossene Tür und die gewährten Freiräume bei der Bearbeitung des Themas mit zahlreichen Anregungen und kritischen Hinterfragungen der Ergebnisse.

Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Dr. Bernhard Schartel für sein stetes Interesse an den Ergebnissen der Arbeit und deren Diskussion sowie für die Möglichkeit zur Teilnahme an diversen Workshops und internationalen Konferenzen.

Frau Prof. Dr. Ulrike Holzgrabe von der Universität Würzburg danke ich recht herzlich für die Durchführung des Promotionsverfahrens.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen verbliebenen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Fachgruppe I.3 für die gute Zusammenarbeit und angenehme Atmosphäre bedanken. Besonders erwähnen möchte ich Sergey Maltsev. Vielen Dank für eine sehr belebende Zusammenarbeit mit vielen interessanten Diskussionen und für Deine Hilfe bei Problemen aller Art. Ohne Dich hätte die Promotion nur halb so viel Spaß gemacht.

Alf Pawlik und Andrea Karrasch danke ich für die Korrekturdurchsicht sowie für ihre freundschaftliche Unterstützung und die nie endenden Diskussionen.

In tiefer Schuld stehe ich bei Dr. Frank Malz für seine unmittelbare Hilfe bei Problemen mit den NMR-Spektrometern und bedanke mich bei ihm für die sehr gute Zusammenarbeit.

Vielen Dank auch an Dr. Dietmar Pfeifer für seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herr Chemie -Ing. Wolfgang Altenburg danke ich für die tatkräftige Unterstützung beim Umbau der NMR-Spektrometer und beim Suchen verloren gegangener Rotoren.

Dr. Ulrike Braun und Kristin H. Pawlowski danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit, die Herstellung der zu untersuchenden Materialien, die stete Hilfsbereitschaft und Geduld bei den vielen Fragen und Problemen bezüglich Flammenschutzmittel.

Für die gute und interessante interdisziplinäre Zusammenarbeit danke ich Dr. Klaus-Werner Brzezinka, Dr. Franziska Emmerling, Anka Kohl und Dr. Alexander I. Balabanovich, deren Raman-, Röntgenstreuungs- und IR-Experimente wichtige Beiträge für diese Arbeit erbrachten.

Frau Sabine Tietz gilt Dank für ihre Hilfsbereitschaft und professionelle Arbeit im Sekretariat.

Benjamin Waibel, Universität Würzburg, danke ich für interessante Gespräche und die gewährte Gastfreundschaft.

Bei Uta Knoll bedanke ich mich ganz herzlich für die Temperung der Proben des HIPS-Systems.

René König danke ich recht herzlich für die NMR-Aufnahmen viskoser Proben.

Allen nicht näher genannten Mitarbeitern der Abteilung I danke ich für die sehr angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Ebenso bedanke ich mich bei meinem Vater, Annegret, meiner Schwester Patrizia und meiner Schwiegermutter Liddy, die mich während des Studiums und der sich anschließenden Promotion begleitet und in jeglicher Hinsicht uneingeschränkt unterstützt haben.

Das letzte Dankeschön, doch eigentlich an erster Stelle, gilt meiner Frau Barbara für ihre großartige seelische und moralische Unterstützung, ihr Verständnis und die nicht nachlassende Aufmunterung besonders in der Endphase dieser Arbeit.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an Rückständen von thermisch abgebauten, flammgeschützten Polymeren vorgenommen, mit dem Ziel, die Struktur und den Phasenbestand der eingebauten Flammenschutzmittel und der Polymere sowie deren Wechselwirkungen als Funktion der Temperatur und umgebenden Atmosphäre (N_2 und Luft) zu charakterisieren. Ein wichtiges Werkzeug, das Informationen über den amorphen Zustand der Abbauprodukte und deren thermisch bedingte Phasenumwandlungen in andere amorphe oder kristalline Strukturen sowie Aussagen über die Nahordnungen der betrachteten Kernspinsorte liefert, stellt in dieser Arbeit der Einsatz der Festkörper-NMR-Spektroskopie dar. Hierbei sind neben Einzelimpuls-(SP), rotor-synchronisierte Spin-Echo- (RSE) und Kreuzpolarisationstechniken (CP) auch REDOR- (Rotational echo double resonance) und TRAPDOR- (Transfer of population in double resonance) Messungen zur Anwendung gekommen. Zusätzlich konnten aus den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Experimenten quantitative Aussagen über den relativen Borat- und Phosphor bzw. Phosphat-Anteil im festen Rückstand getroffen werden, wobei insbesondere für die ^{31}P -Kerne eine quantitative Erfassung der kristallinen und amorphen Phosphatphasen durchgeführt wurde.

Im ersten System wurden die Flammenschutzmittel roter Phosphor (P_{rot}) und $Mg(OH)_2$ in HIPS kombiniert. Aus den Ergebnissen umfangreicher NMR-Experimente konnte abgeleitet werden, dass der größte Teil des eingesetzten P_{rot} hauptsächlich in amorphen (Mg-Ortho-, -Di-, -Ketten- und Ringphosphaten) und weniger in kristallinen Phosphatphasen verbleibt. Zudem konnte für den Parameter der Temperatur und aus der Verfügbarkeit von Sauerstoff (N_2 -Atmosphäre/Luft) ein deutlicher Einfluss auf den Abbauprozess und die Bildung der Phosphatphasen (kristallin/amorph) nachgewiesen werden. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Temperversuche mit den Ergebnissen der Verbrennungsversuche im Cone Calorimeter konnte ein anaerober Abbauweg bestätigt werden.

In einem zweiten System wurden die thermischen Reaktionen zwischen den Flammenschutzadditiven BDP und Zinkborat sowie ihren Einfluss auf den thermischen Abbau eines PC/ABS-Blends untersucht. Der thermisch belastete Rückstand wird unabhängig von der Atmosphäre von amorphen Phosphatgruppen dominiert. Dabei konnten die während der Temperprozesse gebildeten Verbindungen $\alpha-Zn_3(PO_4)_2$ und BPO_4 als Folge einer Festphasenreaktion zwischen den eingesetzten Flammenschutzadditiven identifiziert werden, wobei das $\alpha-Zn_3(PO_4)_2/BPO_4$ Verhältnis als Indikator für einen aeroben bzw. anaeroben Abbauprozess dient, der für die Feuerrückstände eindeutig einen anaeroben Abbau liefert.

Abstract

This study aims at the structural characterisation of embedded flame retardants and polymers. Analysis includes determination of the phase contents as well as description of their mutual interactions as a function of their thermal history in different atmospheres (air and nitrogen). Solid-state NMR spectroscopy is the most important tool applied in this thesis. This technique enables structural information about the amorphous state of the decomposed products, determination of the thermal and thermo-oxidative conversion in different amorphous and crystalline structures, and predictions about the short-range order of the observed nuclei. In this context measurements of single pulse (SP), rotor-synchronised spin echo (RSE) and cross polarisation (CP) experiments, as well as REDOR (Rotational echo double resonance) and TRAPDOR- (Transfer of population in double resonance) have been conducted. Additionally, ^{11}B SP and ^{31}P RSE experiments have been used to study quantitatively the borate and both phosphorus and phosphate contents in the solid residues. Particular emphasis was put on quantifying crystalline and non-crystalline phosphate phases.

The first system consists of a combination of the flame retardants red phosphorus (P_{red}) and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in HIPS. From the results of extensive NMR experiments it was deduced that most of inserted red phosphorus remains in amorphous phosphates phases (ortho, pyro, and chain/ring phosphates) besides some crystalline phosphate phases. Decomposition characteristics such as temperature and the availability of oxygen (N_2 atmosphere/air) show a significant influence on the decomposition process and the formation of phosphate phases (crystalline/amorphous). By comparing the results of the annealing processes to the results of the cone calorimeter measurements an anaerobic decomposition way was confirmed.

In a second system, thermal reactions between the two flame retardants BDP and zinc borate as well their influence on the thermal decomposition of a PC/ABS blend were investigated. The thermally residues are independently of the atmosphere dominated by amorphous phosphate units. During the thermal decomposition the formation of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ and BPO_4 could be identified as solid reaction products of the inserted flame retardants. In addition, the $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BPO}_4$ ratio served as an indicator of aerobic or anaerobic decomposition processes, proving an anaerobic decomposition mechanism for the fire residues.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER NMR-SPEKTROSKOPIE.....	5
2.1	Allgemeine Grundlagen	5
2.1.1	Kerndrehimpuls und Zeeman-Wechselwirkung	5
2.1.2	Relaxation	7
2.1.3	Chemische Verschiebung	9
2.2	Wechselwirkungen im Festkörper.....	10
2.2.1	Anisotropie der chemischen Verschiebung.....	10
2.2.2	Dipolare Kopplung.....	12
2.2.3	Quadrupolwechselwirkung.....	14
2.3	Grundlagen der Festkörper-NMR-Experimente	18
2.3.1	Probenrotation um den magischen Winkel (MAS).....	18
2.3.2	Einzelimpuls-Experiment.....	19
2.3.3	Saturation-Recovery-Experiment.....	21
2.3.4	Spin-Echo-Experiment	21
2.3.5	Kreuzpolarisation.....	22
2.3.6	REDOR-Experiment	24
2.3.7	TRAPDOR-Experiment.....	26
3	MATERIALIEN UND THERMISCHE BEHANDLUNGEN	28
3.1	Thermische Behandlung des flammgeschützten HIPS-Systems.....	28
3.1.1	Probenpräparation	28
3.2	Thermische Behandlung des PC/ABS-Systems.....	30
3.2.1	Probenpräparation	30
3.3	Thermische Behandlung des Polyamid-6,6-Systems	32
3.3.1	Probenpräparation	32

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	33
4.1	Kombination von Mg(OH) ₂ und P _{rot} in HIPS.....	33
4.1.1	Einleitung.....	33
4.1.2	³¹ P-NMR Untersuchungen an rotem Phosphor.....	34
4.1.3	³¹ P-NMR Untersuchungen an thermischen Rückständen des binären Systems Mg(OH) ₂ und P _{rot}	37
4.1.3.1	Thermische Behandlung in Stickstoff-Atmosphäre.....	37
4.1.3.2	Thermische Behandlung in Luft.....	39
4.1.4	NMR-Ergebnisse zum thermischen Abbau des HIPS-Systems in Stickstoff.....	42
4.1.4.1	³¹ P-RSE-Untersuchungen.....	42
4.1.4.2	¹³ C-CPMAS-Untersuchungen.....	45
4.1.4.3	¹ H-RSE-Untersuchungen.....	48
4.1.5	NMR-Studie zum thermischen Abbau des flammgeschützten HIPS-System in Luft.....	49
4.1.5.1	³¹ P-RSE-Untersuchungen.....	49
4.1.5.2	¹³ C-CPMAS-Untersuchungen.....	52
4.1.5.3	¹ H-RSE-Untersuchungen.....	53
4.1.6	Verbrennungstests im Cone Calorimeter.....	54
4.1.6.1	Allgemein.....	54
4.1.6.2	³¹ P- und ¹³ C-CPMAS -Untersuchungen an Brandrückständen.....	54
4.1.6.3	Besondere Oxidationsprozesse beim Verbrennungstest.....	58
4.2	Kombination von BDP und Zinkborat in PC/ABS-Blends.....	61
4.2.1	Einleitung.....	61
4.2.2	Thermischer Abbau des nicht flammgehemmten PC/ABS-Systems.....	61
4.2.2.1	Einfluss von Stickstoff auf den thermischen Abbauprozess.....	66
4.2.3	Ergebnisse zur Reaktion des Zinkborats.....	67
4.2.3.1	Allgemeines zur ¹¹ B-NMR-Spektroskopie.....	67
4.2.3.2	¹¹ B-NMR Ergebnisse.....	68
4.2.4	NMR-Ergebnisse zum thermischen Abbau des BDP mit Zinkborat im PC/ABS-Blend.....	71
4.2.4.1	¹¹ B-NMR Ergebnisse.....	71
4.2.4.2	³¹ P-NMR Ergebnisse.....	74
4.2.5	Einfluss von Sauerstoff auf die Wechselwirkung von BDP mit ZnB.....	78
4.2.6	Einfluss von BDP und Zinkborat auf den thermischen Abbau des PC/ABS-Systems....	82
4.2.7	NMR-Ergebnisse nach Brandversuchen im Cone Calorimeter:.....	84
4.2.7.1	³¹ P-NMR-Ergebnisse.....	84

4.2.7.2	Einfluss von BDP und ZnB auf PC/ABS-Abbau	87
4.3	Ausblick: NMR-Untersuchungen an einem flammgehemmten glasfaserverstärktem Polyamid-6,6 – System	89
4.3.1	Einleitung.....	89
4.3.2	Erste NMR-Ergebnisse.....	89
4.4	Diskussion der Ergebnisse	92
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	97
6	SUMMARY.....	100
7	EXPERIMENTELLER TEIL	103
7.1	Allgemeine Vorbemerkungen	103
7.2	Einzelimpuls-Experimente.....	104
7.3	Kreuzpolarisations-Experimente	107
7.4	Rotor-synchronisierte Spin-Echo NMR-Experimente	108
7.5	REDOR-Experimente	109
7.6	TRAPDOR-Experimente.....	109
7.7	Quantitative Auswertung.....	110
7.7.1	Phosphor im HIPS-System	110
7.7.2	Borate im PC/ABS-System.....	111
8	ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....	113
9	LITERATUR.....	117
10	ANHANG.....	129
10.1	Q ⁿ -Gruppen Nomenklatur.....	129
10.2	¹ H-NMR-Spektren	130
10.2.1	Flammgeschütztes HIPS-System.....	130
10.2.2	Flammgeschütztes PC/ABS-System	131
10.3	Publikationsverzeichnis.....	132
10.4	Lebenslauf	135

1 Einleitung

Polymere stellen eine wichtige Materialklasse dar, die in vielen Bereichen der Elektrik- und Elektronikindustrie, dem Bausektor und dem Transport- und Möbelwesen zur Anwendung kommen. Besonders in Form von Kunststoffen sind sie prinzipiell entzündlich und brennbar. Infolge ihrer zunehmenden praktischen Anwendung werden vermehrt diese brennbaren Werkstoffe auf den Markt gebracht, wobei ihre Verarbeitung in der Nähe von möglichen Zündquellen (beispielsweise Kurzschluss in Elektronikgeräten) notwendigerweise nach einem effizienten Brandschutz verlangt, um im Falle eines Brandes den Schutz von Mensch und Sachwerten zu gewährleisten. Eine Strategie sieht den Einsatz von Flammschutzmitteln vor. Mit dem Begriff „Flammschutzmittel“ (FSM) bezeichnet man eine Vielzahl von chemischen Verbindungen, die einem leicht entzündlichen und gut brennbaren Material zugesetzt werden, um die Zündung zu erschweren oder eine Flammausbreitung zu verzögern [1, 2]. Diese Form des Brandschutzes kann den Anwendungsbereich von Polymeren, z.B. in elektronischer Anwendung oder im Transportsegment, enorm erweitern [3].

Im Falle eines Brandes können, in Abhängigkeit vom Materialsystem, eingebaute Flammschutzmittel in die Gasphase freigesetzt werden und hier, durch Terminierung radikalischer Reaktionen in der Flamme, ihre Wirkung entfalten oder über verschiedene Mechanismen in der Festphase entscheidend in den Brandprozess eingreifen. Besonders die Ausbildung einer verkohlten Schicht bzw. losen Kruste (*engl.*: Char) auf der Oberfläche verhindert während eines Brandes die thermische Zersetzung des Polymers. Die flammhemmende Effektivität solcher Schutzbarrieren im festen Rückstand begründet sich dadurch, dass einerseits die Freisetzung der während des Brandprozesses gebildeten, leichtflüchtigen und brennbaren Zersetzungsprodukte in die Gasphase verhindert wird und andererseits das Polymer von außen thermisch gegen die Hitze isoliert wird, so dass kein Brennstoff mehr in Kontakt zum Sauerstoff treten kann.

Allerdings ist das Zusammenspiel verschiedener Flammschutzadditive im Rückstand noch nicht vollständig verstanden, da die während des thermischen Prozesses entstehenden Strukturen noch weitgehend ungeklärt sind. Zudem zeichnet sich der Rückstand neben geringen Anteilen an kristallinen Strukturen durch hauptsächlich undefinierte Festkörper mit hochgradig strukturellen

Fehlorderungen aus. Gerade diesen hoch gestörten Strukturen, besonders in Form eines glasigen Überzuges, wird aber ein flammhemmender Effekt zugeschrieben.

In der Vergangenheit wurden derart thermisch behandelte Proben mit traditionellen Absorptions- und Beugungsmethoden untersucht, die jedoch bei der strukturellen Aufklärung von amorphen Phasen nur unvollständige Informationen lieferten. Daher ist man auf eine spektroskopische Methode angewiesen, welche selektiv die Nahordnung der beteiligten Atome abbilden kann. Einen Ansatz stellt die Anwendung der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) am Festkörper dar, die sich in den letzten Jahrzehnten zu einem leistungsfähigen Werkzeug für Untersuchungen der Struktur als auch der molekularen/atomaren Dynamik entwickelt hat. Diese Technik bietet enorme Vorteile dadurch, dass sie einerseits nicht destruktiv ist und zudem ein hohes Potential zur Identifizierung unbekannter Verbindungen besitzt. Des Weiteren ist diese Methode einzigartig in ihrer Fähigkeit, amorphe Strukturen neben kristallinen Strukturen zu untersuchen. Als Beispiele sind die zahlreichen Untersuchungen an Gläsern und Polymeren zu nennen [4-6]. Zudem können aus den Flächenanteilen der einzelnen Signalkomponenten die relativen Anteile der einzelnen Strukturen bzw. Phasen quantitativ erfasst werden und somit ist es möglich quantitativ die Nahordnung der amorphen Phasen zu beschreiben. Es liegt daher nahe, die vielfältigen und hoch entwickelten Möglichkeiten der Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von thermisch abgebauten flammgeschützten Systemen nutzbar zu machen, um so ein tieferes Verständnis für die während der Pyrolyse im Rückstand ablaufenden Vorgänge zu erhalten.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie die strukturellen Veränderungen des Polymers und der eingesetzten Flammenschutzadditive als Funktion der Temperaturbelastung und Atmosphäre (Luft, Stickstoff) detailliert zu untersuchen. Auf diese Weise soll ein genaues molekulares Bild über die während der thermischen Behandlung im festen Rückstand vonstatten gehende Vorgänge erhalten werden. Ein weiteres Ziel dieser Untersuchung besteht in der Suche nach Korrelationen der gefundenen molekularen Strukturen mit den relevanten makroskopischen Eigenschaften (Flammbeständigkeit). In Zukunft könnten auf diese Weise die Eigenschaften flammgehemmter Polymere nicht nur auf Basis von Brandversuchen ermittelt, sondern durch die Festkörper-NMR-Spektroskopie vorhersehbar werden. Daher ist eine genaue Kenntnis über den in fester Phase gebildeten temperaturabhängigen Phasenbestand für die Entwicklung neuer Flammenschutzmittel enorm wichtig.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Möglichkeiten der Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der molekularen Struktur an zuvor thermisch belasteten Rückständen von

flammgeschützten Polymeren getestet. Der Austausch von halogenhaltigen Flammschutzmitteln (FSM) mit phosphorhaltigen Systemen in Polymeren folgt dem derzeitigen Trend, der sich mit toxikologischen, umwelttechnischen und ökonomischen Aspekten erklären lässt [7]. Daher wird der Fokus hierbei auf die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln [8, 9] mit weiteren Additiven und deren Einfluss auf den thermischen Abbau der Polymermatrix gelegt. Der Flammschutzmechanismus des Phosphors wird neben seiner chemischen Natur (Phosphat, Phosphinat, etc.) auch durch mögliche Reaktionen mit dem Polymer und seinen Zersetzungsprodukten, dem Wassergehalt, dem pH-Wert und weiteren Wechselwirkungen durch zusätzliche Additive bestimmt [10].

Als ein potentieller Kandidat wird im ersten System der Einsatz von rotem Phosphor (P_{rot}) diskutiert, der aufgrund eines hohen Flammschutzeffektes [11, 12] und eines sehr geringen Einflusses auf die Umwelt [13] als äußerst geeignet erscheint. Durch die Verwendung von Masterbatches (Kunststoffadditive in Form von Granulaten mit Gehalten an rotem Phosphor, die höher sind als in der Endanwendung) [14] und ihrer Verarbeitung in Mikrokapseln [15] konnte der flammeschützende Zusatz von rotem Phosphor in Polymere beträchtlich unter 10 Gew.-% gesenkt werden. Des Weiteren wurden die Prozesssicherheit (bspw.: spontane Entzündungen in Luft) und die Stabilität (bspw.: Absorption von Feuchtigkeit) des P_{rot} erhöht und gleichzeitig eine Reduzierung der ansonsten stark durchscheinenden braun-roten Farbe erreicht [16]. Im ersten untersuchten System liegt roter Phosphor (P_{rot}) mit Magnesiumhydroxid (MH) verarbeitet in hochschlagfestem Polystyrol (HIPS) vor. Aus den Untersuchungen von Braun *et al.* ist bereits bekannt, dass eine thermische Belastung zu hauptsächlich amorphen Magnesiumphosphatspezies im Rückstand führt [17]. Die qualitative und quantitative Analyse des amorphen Phosphatbestandes in Abhängigkeit von der Temperatur in aerober und anaerober Atmosphäre mit konventionellen NMR-Experimenten steht hierbei im Vordergrund. Zudem wird das Abbauverhalten der Polymermatrix in Abhängigkeit der gebildeten Phosphatphasen betrachtet.

Aus den gewonnen Erfahrungen der Untersuchungen am ersten System soll der molekulare Bestand im Rückstand eines zweiten Systems analysiert werden. Polymerblends¹ aus Polycarbonat und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (PC/ABS) decken, aufgrund ihrer günstigen mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften, ein großes Anwendungsspektrum ab. Sie werden beispielsweise als Gehäusewerkstoff (Bsp. Fernseher), in Elektro-/Elektronikgeräten, in Haushaltsgeräten und als Kunststoffanwendungen im Innen- und

¹ Polymerblends sind Kombinationen aus zwei oder mehr mischbaren Polymeren, die mehr mechanisch als chemisch miteinander verbunden sind.

Außenraum von Automobilen eingesetzt. Ihre Fähigkeit zu brennen und ihr weitverbreitetes Vorkommen gehen einher mit einem gesteigerten Brandrisiko, so dass die Notwendigkeit zu einer flammenhemmenden Ausrüstung besteht. Mittlerweile liegen verschiedene Flammschutzkonzepte in halogenhaltiger und halogenfreier Form vor. Hierbei werden Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat (BDP) und Zinkborat in einem Polymer kombiniert. Einen Überblick über die verschiedenen Flammschutzsysteme für PC und PC/ABS-Blends liefern Levchik und Weil [18, 19]. Als halogenfreie Flammschutzadditive für PC/ABS-Blends werden organische Triarylphosphonate wie Triphenylphosphat (TPP), Resorcinol-bis-diphenylphosphat (RDP) und Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat (BDP) angeboten. In Anlehnung an vergleichende Stabilitätsuntersuchungen [20, 21] konnte nach thermischer Behandlung für das leichtflüchtige TPP nur ein Gasphasenmechanismus ermittelt werden, während für das RDP ein Gasphasen- und Festphasenmechanismus aufgedeckt wurde. PC/ABS-Formulierungen mit BDP zeigten nach thermischer Belastung eine deutliche Akkumulation von Phosphor in Form einer Schutzschicht im festen Rückstand [22]. Eine genaue Charakterisierung dieser Hitzebarrieren wird durch ihren amorphen Charakter erschwert und ist daher in der Literatur noch nicht beschrieben. Eine Darstellung der temperaturabhängigen Bildung solcher amorpher Phasen würde wertvolle Informationen zum Verständnis des Flammschutzmechanismus im festen Rückstand liefern. Neben Standard-NMR-Experimenten sind zum Studium des Nahordnungsbereichs neuer Reaktionsprodukte aus den beiden Additiven zusätzliche REDOR-(Rotational Echo DOuble Resonance) und TRAPDOR- (TRAnsfer of Populations in DOuble Resonance) NMR-Experimente zur Anwendung gekommen. Zusätzlich sollen dadurch Aussagen über mögliche Wechselwirkungen zwischen BDP und ZnB und ihren Einfluss auf den thermischen Abbau des PC/ABS-Blends getroffen werden.

2 Theoretische Grundlagen der NMR-Spektroskopie

2.1 Allgemeine Grundlagen

Die magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*: NMR) stellt heutzutage eine der wichtigsten spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung dar. Sie wurde 1946 erstmals von Bloch [23] und Purcell [24] unabhängig voneinander entwickelt und 1965 mittels der Einführung der Fourier-Transformations-Technik durch Ernst [25] bedeutend verbessert².

Das Verfahren wird bei Atomkernen angewendet, welche einen von null verschiedenen Kernspin ($I \neq 0$) besitzen. Hierbei werden unter dem Einfluss eines äußeren homogenen Magnetfeldes Übergänge zwischen Energieniveaus durch Einstrahlen einer elektromagnetischen Strahlung im Radiofrequenzbereich induziert. Dieses Prinzip bildet die Grundlage für die Anwendung der NMR-Spektroskopie als Messmethode.

Die nun folgenden Abschnitte geben nur eine vereinfachte Einführung in die quantenmechanischen Grundlagen der NMR im Allgemeinen und die Anwendung am Festkörper im Besonderen wieder. Eine ausführliche Darstellung der physikalischen Grundlagen findet der Leser in der einschlägigen Literatur [27-30]. Für eine detaillierte Einführung in die Festkörper-NMR-Spektroskopie wird auf die Bücher von Schatz und Weidinger [31], Schmidt-Rohr und Spiess [5], Kittel [32], Levitt [33] und Duer [34] verwiesen.

2.1.1 Kerndrehimpuls und Zeeman-Wechselwirkung

Atomkerne mit einer speziellen Kombination (geradzahlig (g) und ungeradzahlig (u)) an Protonen und Neutronen (gu, ug, und uu) zeigen einen von null verschiedenen Kerndrehimpuls ($I \neq 0$), den so genannten Kernspin I. Solche Atomkerne besitzen ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ und können dadurch mit internen und externen magnetischen Feldern in Wechselwirkung treten. Das

² Die erste Beobachtung der magnetischen Kernresonanz wurde 1939 durch Rabi *et al.* [26] nachgewiesen.

magnetische Moment ist über das magnetogyrische Verhältnis γ (kernspezifische Größe) mit dem Drehimpulsvektor I verknüpft. Der Kernspin und damit auch das magnetische Moment können nur diskrete Werte als Vielfaches des Planckschen Wirkungsquantum \hbar annehmen [35].

$$\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I \tag{Gl. 2-1}$$

Beim Anlegen eines statischen, homogenen Magnetfeldes B_0 an ein Kernspinensemble mit einem Kernspin von $I > 0$ spaltet das entartete Kernniveau in $2I + 1$ äquidistante Unterniveaus auf, wobei die magnetische Quantenzahl m_l die Werte $I_z \equiv m_l = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ annehmen kann. Am Beispiel des Protons ($I = 1/2$) ergeben sich zwei verschiedene Werte für m ($m = 1/2$ und $m = -1/2$); es resultiert eine Aufspaltung in zwei Energieniveaus E_α und E_β , die man als Kern-Zeeman-Niveaus bezeichnet.

$$E_m = -\gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \cdot m \tag{Gl. 2-2}$$

Je nach Größe des äußeren Feldes B_0 besitzen die kernmagnetischen Momente unterschiedliche potentielle Energien. Das niedrigere und daher energetisch günstigere Niveau wird durch eine parallele Spinrichtung zum äußeren Magnetfeld beschrieben, während Spins mit einer antiparallelen Spinrichtung das energetisch höhere Niveau besetzen (siehe Abb. 2.1.1) [36].

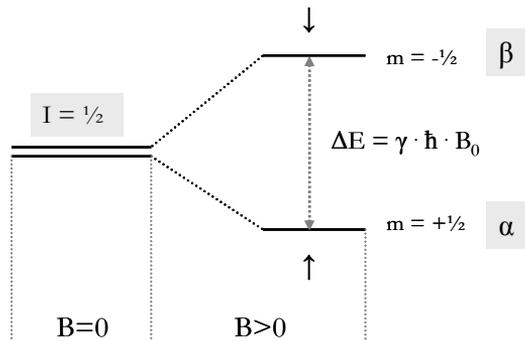


Abb. 2.1.1 Aufspaltung der potentiellen Energieniveaus m in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes B_0 . Die Energiedifferenz wächst linear mit der Induktion B .

Die Energiedifferenzen zwischen den beiden Zuständen resultieren in einem Besetzungsüberschuss in den α -Niveaus, wodurch eine makroskopische Magnetisierung (M) der Probe entlang des äußeren B_0 -Feldes entsteht. Durch das kernspezifische magnetogyrische Verhältnis ist es experimentell möglich, gezielt einzelne Kernsorten in Abhängigkeit von ihrer Umgebung zu untersuchen. Die Präzessionsbewegung des Kernspins in Richtung des externen Magnetfeldes erfolgt

nach Gl. 2-4 mit einer Kreisfrequenz ω_0 , die als Larmorfrequenz bezeichnet wird. Die Stärke des detektierbaren Signals, d.h. wie viel Energie tatsächlich absorbiert wird, hängt vom Besetzungsunterschied $\Delta N = N_\alpha - N_\beta$ der jeweiligen Energieniveaus α und β ab. Gemäß der Boltzman-Verteilung lässt sich im thermischen Gleichgewicht die Aufteilung der einzelnen Spins auf die Energieniveaus berechnen:

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

(N_α = energetisch niedrig; N_β = energetisch hoch; k_B = Boltzman-Konstante; T = absolute Temperatur).

Das Einstrahlen eines oszillierenden Radiofrequenzfeldes (RF-Feld, B_1 -Feld) mit der Frequenz ω senkrecht zum B_0 -Feld bewirkt einen Austausch zwischen den Zeeman-Niveaus. Die notwendige Resonanz wird aber nur erreicht, wenn die Einstrahlfrequenz nahe der Kreisfrequenz ω_0 des anzuregenden Kernspins liegt. Dabei gilt die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$, so dass nur Übergänge zwischen direkt benachbarten Zeeman-Zuständen erfolgen.

$$\omega_0 = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| \cdot B_0 \quad \text{Gl. 2-4}$$

2.1.2 Relaxation

In der NMR-Spektroskopie wird durch das Einstrahlen eines RF-Impulses mit der Larmorfrequenz des zu messenden Kerns eine Störung hervorgerufen, die eine Änderung der Besetzungsverhältnisse des Spinsystems und eine Quermagnetisierung ($M_z \rightarrow M_y$) ergibt. Nach Abschalten des RF-Impulses relaxiert das System wieder in seinen Ausgangszustand zurück. Diese Rückkehr einer Nichtgleichgewichtspopulation von Zuständen ins thermische Gleichgewicht wird als Relaxation bezeichnet [37]. Dieser Prozess kann als Folge von zwei kinetischen Prozessen erster Ordnung mit den Zeitkonstanten T_1 und T_2 mit exponentiellem Zeitverlauf betrachtet werden, welche ein Maß für die Geschwindigkeit der Relaxation T_i darstellen.

Die longitudinale Relaxation (T_1) ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Wiederherstellung der Besetzung der Zeeman-Niveaus im thermischen Gleichgewicht nach vorheriger Anregung. Dabei wird die freierwerdende Energie über fluktuierende Magnetfelder aus dem Kernspinsystem an die

Umgebung (Gittersystem) übertragen [31]. Daher wird der Prozess auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Mathematisch wird die Veränderung der Magnetisierung in z-Richtung (M_z) durch die Blochsche Gleichung beschrieben, deren Lösung eine Exponentialfunktion ist:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \text{Gl. 2-5}$$

M_0 = Gleichgewichtsmagnetisierung

Die zeitliche Entwicklung der Relaxation in der xy-Ebene wird durch die transversale Relaxation (T_2) bzw. Spin-Spin-Relaxation beschrieben. Bei diesem Prozess wird die Gesamtenergie des Spinsystems nicht verändert, da die Besetzungsverhältnisse der Zeeman-Niveaus unverändert bleiben. Aufgrund der Tatsache, dass über der gesamten Probe kein homogenes Magnetfeld B_0 vorliegt sowie durch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen natürliche Feldinhomogenitäten anfallen, sind die Präzessionsfrequenzen ν_0 auch für chemisch äquivalente Kerne geringfügig unterschiedlich. Daher präzedieren benachbarte Kerne mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und führen zu einem Verlust der Phasenkohärenz mit dem Ergebnis, dass die effektive Magnetisierung in x- bzw. y-Richtung abnimmt. Die Zeitkonstanten beider Relaxationswege werden zu einer, der effektiven Relaxationszeit T_2^* zusammengefasst:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2(\Delta B_0)}} \quad \text{Gl. 2-6}$$

T_2 = natürliche Feldinhomogenität; $T_{2(\Delta B_0)}$ = makroskopische Feldinhomogenität

Die idealisierte T_2 -Zeit ist daher immer länger als die effektive Relaxationszeit T_2^* . Die Differentialgleichung der Magnetisierung bezüglich der x- bzw. y-Achse lautet nach Bloch:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad \text{Gl. 2-7}$$

Die praktische Bedeutung der T_2 -Relaxationszeit liegt vor allem darin, dass sie mit dem zeitlichen Verlauf des freien Induktionsabfalles (*engl.*: free induction decay, FID, siehe auch Kap. 2.3.2) und der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ des NMR-Signals in Zusammenhang gebracht werden kann.

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

Während in flüssigen Medien näherungsweise $T_1 = T_2$ gilt, ist im Festkörper hauptsächlich $T_1 \geq T_2$ [30].

2.1.3 Chemische Verschiebung

Wird eine Probe in ein Magnetfeld eingebracht, so wird die effektive Induktion B_{eff} am Kernort verändert. Während eine Abschwächung des Magnetfeldes durch Induktion von Ringströmen in der Elektronenhülle (diamagnetischer Anteil, σ_D) erreicht wird [38], erfolgt eine Verstärkung des Magnetfeldes durch Induktion magnetischer Felder (paramagnetischer Anteil, σ_P), aufgrund von Anteilen magnetischer Bahn- und Spinmomente, die durch Zumischung angeregter elektronischer Zustände entstehen [37]. Je nach Größe des induzierten Feldes resultiert am Ort des Kerns ein effektives Magnetfeld B_{eff} , welches gegenüber B_0 modifiziert ist:

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma) = B_0(1 - \sigma_D + \sigma_P) \quad \text{Gl. 2-9}$$

Demzufolge werden sämtliche Faktoren, die die elektronische und magnetische Umgebung des zu messenden Kerns verändern, auch dessen Resonanzfrequenz beeinflussen. Daher geht die Abschirmungskonstante σ in die Resonanzbedingung mit ein:

$$\nu = \gamma B_0(1 - \sigma) / 2\pi \quad \text{Gl. 2-10}$$

Kerne gleicher Sorte, aber in unterschiedlicher chemischer Umgebung weisen somit ein verändertes B_{eff} bzw. eine veränderte Resonanzfrequenz auf und können daher in einem NMR-Spektrum leicht voneinander unterschieden werden. Die Differenz zwischen der Resonanzfrequenz des Kerns in der Probe und der eines Referenzkerns wird als chemische Verschiebung bezeichnet [38]. In der Praxis wird die chemische Verschiebung in ppm (*engl.*: parts per million) angegeben.

$$\delta_{\text{ppm}} = 10^6 \frac{\nu_{\text{Exp}} - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \quad \text{Gl. 2-11}$$

Die Werte der chemischen Verschiebung sind somit unabhängig von der Größe der Induktion und können bei Messungen mit unterschiedlichen statischen Induktionen (B_0) besser miteinander verglichen werden.

2.2 Wechselwirkungen im Festkörper

2.2.1 Anisotropie der chemischen Verschiebung

Die Anisotropie der chemischen Verschiebung (*engl.*: Chemical Shift Anisotropy, CSA) ist eine richtungsabhängige Größe, d. h. sie hängt von der Orientierung des Moleküls bzw. Molekülsegments zum äußeren Magnetfeld B_0 ab und kann für verschiedene Raumrichtungen unterschiedliche Werte annehmen. Die CSA weist einen tensoriellen Charakter auf und kann nicht hinreichend durch einen Skalar beschrieben werden. Die Darstellung des Abschirmungstensors (symmetrischer Tensor 2. Stufe) erfolgt durch die Wahl eines molekülgebundenen Koordinatensystems, dem sogenannten Hauptachsensystem (*engl.* Principal Axis System, PAS), in welchem nur noch die Diagonalelemente von σ (σ_{11} , σ_{22} und σ_{33}) erscheinen (Summe der Diagonalelemente = Spur einer Matrix = *engl.*: Trace = abgek. Tr). Mittels einer Drehung des Laborsystems in das PAS erfolgt die Transformation der Koordinaten:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Laborkoordinatensystem (LKS)

Hauptachsensystem (PAS)

Die Symmetrie des betrachteten Kristalls oder Moleküls steht dabei im engen Zusammenhang mit der Lage des PAS. Demnach zeigt das Tensor-Element σ_{11} die höchste Resonanzfrequenz mit der geringsten Abschirmung und das Tensor-Element σ_{33} die geringste Resonanzfrequenz mit der stärksten Abschirmung und der größten Beitragsdifferenz relativ zur isotropen chemischen Verschiebung auf [39]. Die CSA im Festkörper ist eine Ursache für die auftretende Linienverbreiterung gegenüber NMR-Messungen in Lösung, da jede der möglichen Orientierungen einer Struktureinheit zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen führen kann. In Flüssigkeiten ist die Brownsche Molekularbewegung so schnell, dass der richtungsabhängige Anteil ausgemittelt wird und der isotrope Anteil übrig bleibt [40]. Die isotrope chemische Verschiebung σ_{iso} ergibt sich aus:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\sigma^{PAS}) \quad \text{Gl. 2-12}$$

Der Asymmetrieparameter η berechnet sich nach:

$$\eta = \frac{\sigma_{22}^{PAS} - \sigma_{11}^{PAS}}{\sigma_{33}^{PAS} - \sigma_{iso}} \quad \text{mit } 0 \leq \eta \leq 1 \quad \text{Gl. 2-13}$$

und der Anisotropieparameter δ_{aniso} ergibt sich zu

$$\delta_{aniso} = \sigma_{33}^{PAS} - \sigma_{iso} \quad \text{Gl. 2-14}$$

Definitionsgemäß gilt: $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$. Die Komponenten der Abschirmungstensenoren fallen mit den Koordinatenachsen des PAS zusammen. Liegt eine symmetrische elektronische Umgebung vor ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$), lässt sich die Abschirmung durch eine kugelsymmetrische Umgebung (symmetrischer Tensor) darstellen. Bei einer asymmetrischen elektronischen Umgebung kann die Abschirmung durch einen Ellipsoid (asymmetrischer Tensor) beschrieben werden. (siehe Abb. 2.2).

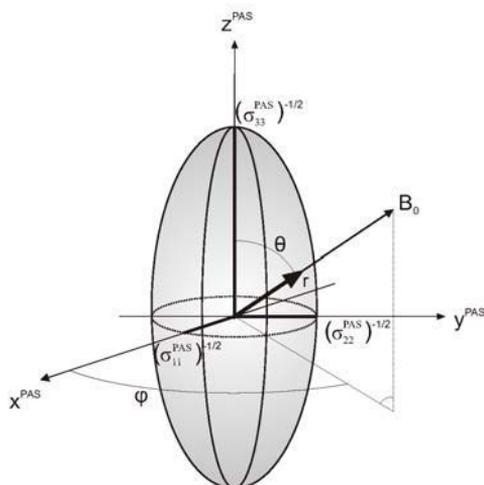


Abb. 2.2.1 Schematische Darstellung der Tensor-Elemente σ_{11} , σ_{22} und σ_{33} in einem Ellipsoid als Modell für einen Abschirmungstensor. Die Polarkoordinaten θ und φ bestimmen die Orientierung bezüglich des externen Magnetfeldes B_0 .

Die Längen der ellipsoiden Halbachsen sind mit $(\sigma_{11}^{PAS})^{-1/2}$, $(\sigma_{22}^{PAS})^{-1/2}$ und $(\sigma_{33}^{PAS})^{-1/2}$ definiert. Sie werden durch die lokale Symmetrie des Moleküls in der Umgebung des untersuchten Kerns festgelegt. Durch eine Orientierungsänderung des Moleküls verschiebt sich die Lage der anisotropen Elektronenverteilung bezüglich B_0 . Der parallel zu B_0 orientierte Vektor r erfährt daraufhin eine Längenänderung innerhalb des Ellipsoids. Aus der Länge des Vektors r resultiert der wichtigste Beitrag für die chemische Verschiebung.

Die Orientierungen in einer pulverisierten Probe sind im allgemeinen statistisch verteilt und weisen durch die Überlagerung der verschiedenen Signale die charakteristischen Linienform des „Pulverspektrums“ auf, dessen Breite durch den Betrag $|\sigma_{zz} - \sigma_{xx}|$ angegeben wird [40, 41].

Im Fall der chemischen Verschiebung verändert sich die Resonanzfrequenz ω_{CS} mit der Orientierung des Tensors relativ zum äußeren Magnetfeldes gemäß [42]:

$$\nu_{CS} = \frac{\gamma_I B_0}{2\pi} \left[\sigma_{11}^{PAS} (\sin^2 \theta \cos^2 \varphi) + \sigma_{22}^{PAS} (\sin^2 \theta \sin^2 \varphi) + \sigma_{33}^{PAS} (\cos^2 \theta) \right] \quad \text{Gl. 2-15}$$

Die Eulerwinkel θ und φ beschreiben die relative Lage der beiden Koordinatensysteme zueinander.

Die Linienform der breiten Resonanz ergibt sich aus den einzelnen Elementen des Abschirmungstensors [43]. Abb. 2.2.2a zeigt ein Spektrum, das durch zwei Hauptwerte (σ_{11} und σ_{33}) begrenzt wird. Der dritte Hauptwert σ_{22} , mit der größten Intensität liegt dazwischen und zeigt die geringste Orientierungsabhängigkeit. Bei einem axialsymmetrischen Molekül (Abb. 2.2.2b) mit nur zwei Hauptwerten ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$ und σ_{33}), verschiebt sich das Maximum des Signals der Pulverprobe an den Rand des gesamten Signals und entspricht somit einem Rotationsellipsoid.

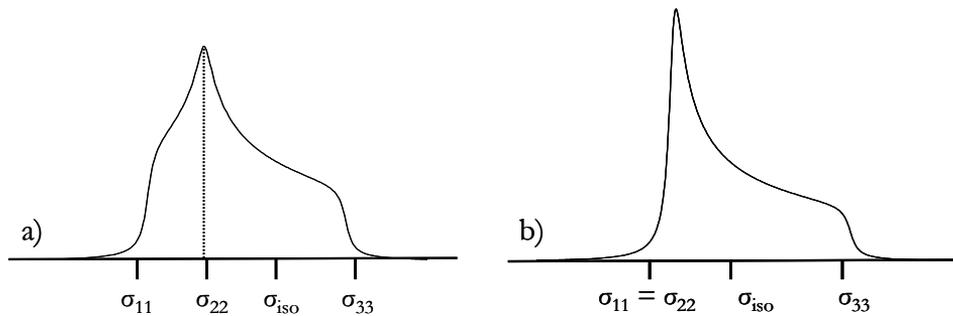


Abb. 2.2.2 Darstellung des statischen NMR-Spektrums eines kristallinen Pulvers für den allgemeinen Fall eines unsymmetrischen Verschiebungstensors mit $\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$ (a) und eines kristallinen Pulvers mit axialsymmetrischer Verschiebungsanisotropie $\sigma_{11} = \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$ (b)

2.2.2 Dipolare Kopplung

Eine weitere orientierungsabhängige Wechselwirkung, die wesentlich an der Linienverbreiterung im Bereich von mehreren Kilohertz beteiligt ist, wird durch die dipolare Kopplung beschrieben.

Werden nur die magnetischen Momente zweier Kernspins (μ_i und μ_j) betrachtet, so treten beide durch den Raum hinweg direkt in Wechselwirkung. Dabei wird das lokale Magnetfeld des beobachteten Spins i durch das Magnetfeld des benachbarten Spins j in Abhängigkeit vom Abstand r beeinflusst. Die lokalen Felder B^{Lokal} sind jedoch gegenüber dem B_0 -Feld um Größenordnungen kleiner, so dass näherungsweise nur die Komponente des lokalen Feldes in B_0 -Richtung (z -Richtung) zu betrachten ist. Die resultierende Resonanzfrequenz für den beobachteten Kern

liegt damit bei $\nu_i = (B_0 + B_z^{Lokal})\gamma/2\pi$. Die Energie der Dipol-Dipol- Wechselwirkung lässt sich wie folgt ausdrücken [44]:

$$E_{DD} = -\frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} [\mu_i \mu_j (3 \cos^2 \theta - 1)] \quad \text{Gl. 2-16}$$

Gl. 2-16 zeigt, dass die Wechselwirkungsenergie E_{DD} von der relativen Orientierung θ des Kern-Verbindungsvektors r_{ij} zum statischen B_0 -Feld (mit magnetischer Feldkonstante μ_0) abhängt und invers proportional zur dritten Potenz des Abstandes ist, d.h. nur die nächsten Nachbarn spielen eine entscheidende Rolle. Die dipolare Kopplung ist nicht vom äußeren Magnetfeld abhängig und bildet einen Tensor zweiter Stufe. Zudem ist die Stärke der dipolaren Kopplung mit den kernspezifischen magnetogyrischen Momenten des beobachteten Kerns γ_i und des wechselwirkenden Kerns γ_j verknüpft. Die dipolare Kopplungskonstante D (in rad s^{-1}) wird definiert durch [34]:

$$D_{ij} = \hbar \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{1}{r^3} \gamma_i \gamma_j \quad \text{Gl. 2-17}$$

Die Übergangsfrequenzen ν_D (in Hz) für den homonuklearen Fall und den heteronuklearen Fall können demnach aus Gl. 2-16 und Gl. 2-17 abgeleitet werden. Man unterscheidet zwischen dem homonuklearem Zweispinsystem ($\gamma_i = \gamma_j$):

$$\nu_D^{\text{homo}} = \frac{1}{2\pi} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3}{2} \gamma_i^2 \hbar^2 \left\{ \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2r^3} \right\} \quad \text{Gl. 2-18}$$

und dem heteronuklearem Zweispinsystem ($\gamma_i \neq \gamma_j$)

$$\nu_D^{\text{hetero}} = \frac{1}{2\pi} \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_i \gamma_j \hbar^2 \left\{ \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2r_{ij}^3} \right\} \quad \text{Gl. 2-19}$$

Aufgrund der anisotropen Verteilung der Atome im Festkörper resultieren verschiedenste Resonanzfrequenzen, die schließlich zu einer verbreiterten Linienform im NMR-Spektrum führen.

Aufgrund der ausgeprägten dipolaren Kopplungen zwischen Protonen untereinander und zwischen Protonen und Kohlenstoff bzw. Phosphor kann im Allgemeinen davon ausgegangen werden, dass $D_{ij} \gg J_{ij}$, so dass die J-Kopplung (Spin-Spin Wechselwirkung) nicht beobachtet wird und daher in dieser Arbeit auf eine Erklärung der J-Kopplung verzichtet wird [45].

2.2.3 Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einem Spin $> 1/2$ zeigen aufgrund einer nicht sphärischen Ladungsverteilung, ein zusätzliches elektrisches Quadrupolmoment eQ und können mit einem elektrischen Feldgradienten (EFG), der durch die nicht kugelsymmetrische Verteilung von elektrischen Ladungen um den Kern erzeugt wird, in Wechselwirkung treten [34]. Zusätzlich zu der Zeeman-Wechselwirkung wird die Ausrichtung der Spins durch den elektrischen Feldgradienten bestimmt. Das führt zu einer Linienverbreiterung im Spektrum, wobei die Größenordnung dieser Interaktion im Bereich der Resonanzfrequenz liegen kann³ [46].

Die Komponenten des EFG lassen sich als Tensor im Hauptachsensystem zusammenfassen und geben die Ausrichtung und die Größe des EFG wieder. Der Tensor kann diagonalisiert werden und wird über die drei Hauptelemente V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} beschrieben. Der Tensor mit der größten Komponente wird mit $V_{zz} = eq$ definiert. Ähnlich der CSA (Kapitel 2.2.1) können die Komponenten des Feldgradienten die Form einer Kugel ($V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$) oder eines Rotationsellipsoides ($V_{yy} = V_{zz}$) beschreiben [29, 47]. Die Stärke der Quadrupolkopplung wird durch die Quadrupolkopplungskonstante C_Q ausgedrückt und ergibt sich wie folgt:

$$C_Q = \frac{eq eQ}{\hbar} = \frac{e^2 q Q}{\hbar} \quad \text{Gl. 2-20}$$

(e = Elementarladung; eq = z-Komponente des am Atomkern herrschenden EFG; eQ = elektrisches Kernquadrupolmoment). Für die Änderung der Frequenz eines Übergangs im allgemeinen Fall ($m \rightarrow m-1$) liefert die Störungsrechnung erster Ordnung [34, 47]:

$$\nu_{m \rightarrow m-1} = \frac{\nu_Q^{(1)}}{2} \left(3 \cos^2 \theta - 1 - \eta_Q \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right) \left(m - \frac{1}{2} \right) \quad \text{Gl. 2-21}$$

$$\nu_Q^{(1)} = \frac{\omega_Q^{(1)}}{2\pi} = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \quad \text{Gl. 2-22}$$

Die Größe $\nu_Q^{(1)}$ (in Hz) beschreibt die Quadrupolfrequenz, wobei θ bzw. φ den Polarwinkel im moleküleigenen Hauptachsensystem des EFG-Tensors entsprechen und η_Q dem Asymmetrie-Parameter, der die Abweichung des EFG von der Axialsymmetrie angibt:

³ In einem kubisch-symmetrischen Kristall weisen Quadrupolkerne aufgrund der Symmetrie des Kristallgitters keine Quadrupolkopplung auf. Beispielsweise zeigt NH_4Cl im ^{14}N -NMR-Spektrum ein sehr scharfes Signal.

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Gl. 2-23

In Abb. 2.2.3 werden für einen Kern mit Spin $I = \frac{3}{2}$ (z.B. ^{11}B) die Energieniveaus durch Zeemann-Aufspaltung sowie unter dem Einfluss von Quadrupolkopplungen erster und zweiter Ordnung aufgeführt. Die Quadrupolkopplung erster Ordnung (b) führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus mit $2I$ direkt detektierbaren Übergängen. Das Spektrum für einen Spin $\frac{3}{2}$ besteht daher aus drei getrennten Linien. Der Zentralübergang ($m = \frac{1}{2} \rightarrow m = -\frac{1}{2}$) wird durch die Störung erster Ordnung nicht beeinflusst, so dass dieser für alle Orientierungen äquidistant bleibt und an der Stelle der isotropen Linien erscheint. Dagegen erfahren die Satellitenübergänge ($m = \frac{3}{2} \rightarrow m = \frac{1}{2}$ bzw. $m = -\frac{3}{2} \rightarrow m = -\frac{1}{2}$) eine Verschiebung zu höheren bzw. zu niedrigeren Frequenzen.

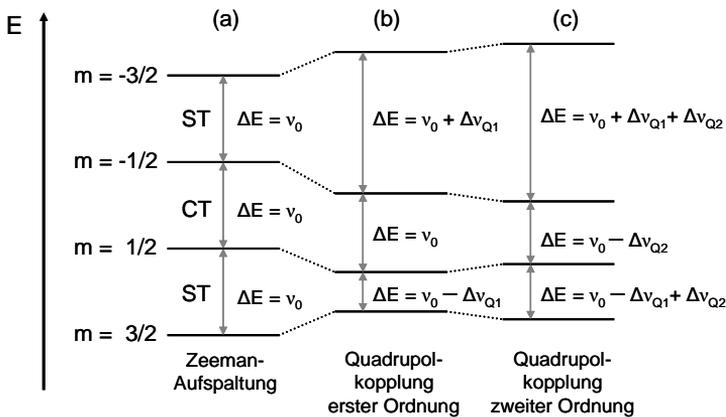


Abb. 2.2.3 Schematische Darstellung des Energieniveaudiagramms für einen Spin mit $I = \frac{3}{2}$ mit $2I + 1 = 4$ Energielevel unter Berücksichtigung der Zeeman-Aufspaltung (a), Quadrupolkopplung erster Ordnung (b) und zweiter Ordnung (c). (ST = Satellitenübergang, CT = Zentralübergang)

Abb. 2.2.4 zeigt exemplarisch das zugehörige NMR-Pulverspektrums eines Spins $\frac{3}{2}$ mit Quadrupolkopplung erster Ordnung. Aufgrund der statistischen Winkelverteilungen der EFG-Hauptachsen und der gleichzeitig vorhandenen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erscheint das Signal als breite Resonanz (durchgezogene Linie) wieder. Die Quadrupolkopplungskonstante C_Q kann hierbei direkt über den Frequenzabstand zwischen den Satellitenübergängen bestimmt werden ($C_Q = 2\Delta\nu_Q$).

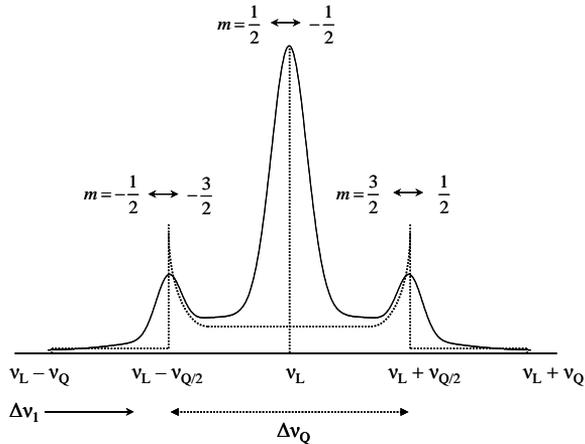


Abb. 2.2.4 Darstellung eines simulierten Festkörper-NMR-Pulverspektrums mit Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung für $I = 3/2$ (gepunktete Linie) für den Fall $\eta_Q = 0$ [48]. Die Satelliten erscheinen bei $\nu_L - \nu_Q/2$ und $\nu_L + \nu_Q/2$. Durch überlagerte Dipolwechselwirkung entstehen Spektren mit verbreiterten Resonanzen (durchgezogene Linie).

Bei Kernen mit starken Feldgradienten und großen Quadrupolmomenten reicht eine erste Näherung zur Beschreibung der Wechselwirkung nicht mehr aus. In diesem Fall erfolgt eine Störungsrechnung zweiter Ordnung, wobei der Zentralübergang eine zusätzliche Orientierungsabhängigkeit erfährt und zudem sämtlicher Energieniveaus verschoben werden (Abb. 2.2.3 (c)). Die Kopplungskonstante zweiter Ordnung⁴ für einen axialsymmetrischen EFG ist gegeben durch [46, 51, 52]:

$$\nu_Q^{(2)} = -\frac{\nu_Q^{(1)^2}}{16\nu_L} \left(I(I+1) - \frac{3}{4} \right) (1 - \cos^2 \theta) (9 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{Gl. 2-24}$$

Die Quadrupolkopplung zweiter Ordnung hat zur Folge, dass nur der Zentralübergang (CT) detektiert wird, während sich die Satelliten häufig der Beobachtung entziehen. Des Weiteren ergibt sich für den CT eine Linienverbreiterung und eine Asymmetrie η_Q , welche mit herkömmlichen MAS-Techniken nicht effektiv verringert werden können [46]. In Abb. 2.2.5 werden die typischen Linienformen eines Pulverspektrums mit Quadrupolkopplung zweiter Ordnung für den statischen Fall bzw. für die Rotation um den magischen Winkel in Abhängigkeit von der Symmetrie η_Q gezeigt. Unter der MAS-Technik sind die Linienformen drei- bis viermal schmäler als im Statischen.

⁴ Für die vollständige mathematische Beschreibung wird dem interessierten Leser die entsprechend weitergeführte Literatur empfohlen [27, 49, 50].

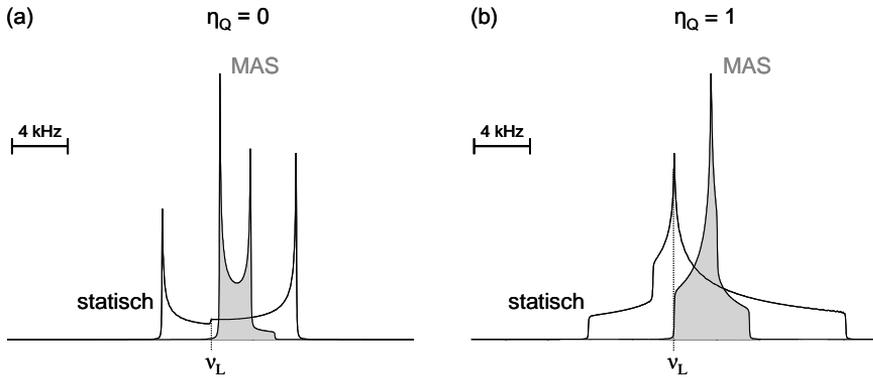


Abb. 2.2.5 Darstellung der Zentralübergänge bei einer Quadrupolkopplung 2. Ordnung (statisch und MAS) für Spin $I = \frac{3}{2}$ Kerne. Die Simulation der Linienform erfolgte mit $C_Q = 2\text{MHz}$, $\omega_0/2\pi = 100\text{MHz}$ und $\eta = 0$ für (a) bzw. $\eta = 1$ für (b).

Eine Möglichkeit, die Effekte zweiter Ordnung zu verringern, liefert Gl. 2-24. Durch die Verwendung von NMR-Spektrometern mit großen Induktionen und den damit verbundenen höheren Larmorfrequenzen ν_L geht eine Verringerung der Störungen zweiter Ordnung einher.

2.3 Grundlagen der Festkörper-NMR-Experimente

2.3.1 Probenrotation um den magischen Winkel (MAS)

In Flüssigkeiten werden aufgrund der schnellen Translations- und Rotationsbewegung die anisotropen Elemente sämtlicher Wechselwirkungen herausgemittelt, so dass ein hoch aufgelöstes Spektrum detektiert wird. Dagegen werden in der Festkörper-NMR-Spektroskopie breite und weniger strukturierte Spektren erhalten, welche durch die unterschiedliche Dominanz der einzelnen Anteile der orientierungsabhängigen Wechselwirkungen geprägt sind. Durch die von Andrew [53, 54] und Lowe [55] entwickelte Magic Angle Sample Spinning (MAS) -Technik werden sowohl der winkelabhängige Term $(3\cos^2\theta-1)$ des Tensors^{PAS} der chemischen Verschiebung als auch die Ausrichtung der Kernspinverbindungsvektoren der dipolaren Kopplung und die der Hauptachsen des EFG (Quadrupol-Kopplung 1. Ordnung) relativ zu B_0 vollständig herausgemittelt.

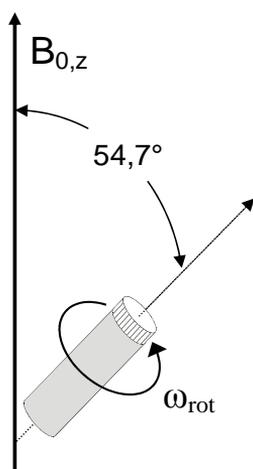


Abb. 2.3.1 Darstellung der Probenanordnung im MAS-Experiment. Der Rotor ist in einem Winkel von $54,7^\circ$ zu B_0 orientiert. Bei hinreichend schneller Probenrotation werden sämtliche Kernspinverbindungsvektoren im zeitlichen Mittel entlang des magischen Winkels orientiert.

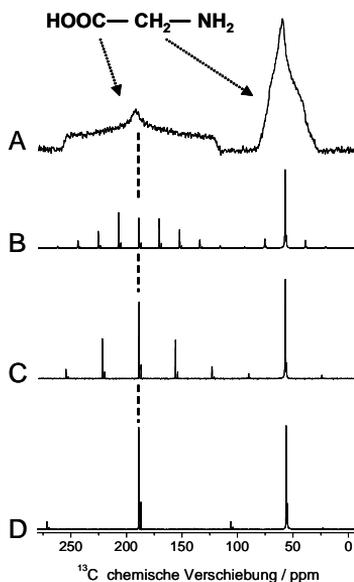


Abb. 2.3.2 Einfluss der Rotationsfrequenz ($A=0$; $B=2,8\text{kHz}$; $C=5\text{kHz}$; $D=12,5\text{kHz}$) auf das ^{13}C -CP-Spektrum von Glycin. Mit zunehmender Rotationsfrequenz nimmt die Anzahl der Rotationsseitenbanden ab, bei gleichzeitiger Intensitätszunahme der isotropen chemischen Verschiebung (Bsp. R- COOH gestrichelte Linie).

Bei der MAS-Technik wird ein Rotor mit der zu untersuchenden Probe pneumatisch in einem Winkel von $\theta = 54.74^\circ$ („magischer Winkel“) bezüglich B_0 mit mehreren Kilohertz rotiert (Abb. 2.3.1). Bei hinreichend schneller Drehung werden unabhängig von den in der Probe verteilten Orientierungen θ (siehe dazu Gl. 2-15 und Gl. 2-16) im zeitlichen Mittel alle Spins diesen magischen Winkel zum statischen Magnetfeld einnehmen. Die Anisotropie wird dadurch eliminiert.

Das resultierende MAS-NMR-Spektrum zeigt im Idealfall an der Stelle der isotropen chemischen Verschiebung schmale Resonanzlinien. Für den Fall, dass die gewählte Rotationsfrequenz ω_{rot} kleiner als der Betrag der CSA ist, wird das isotrope Signal im Abstand der Rotationsfrequenz von Rotationsseitenbanden flankiert. (Abb. 2.3.2).

Sowohl die Anisotropie der chemischen Verschiebung als auch die heteronukleare dipolare Kopplungen können mit Hilfe der MAS-Technik effektiv herausgemittelt werden. Starke homonukleare Kopplung zwischen Kernen mit großem magnetogyrischen Verhältnis und geringem Abstand (beispielsweise zeigen Protonen eine dipolare Verbreitung bis zu einem Bereich von 120 kHz [56]) können mit den heutzutage erreichbaren Rotationsgeschwindigkeiten nur unzureichend reduziert werden.

2.3.2 Einzelimpuls-Experiment

Bei einem Einzelimpuls-Experiment (*engl.* Single-Pulse Experiment, SP) generiert die Spule ein HF-Feld (B_{HF}) senkrecht zur Richtung des statischen Feldes B_0 .

$$B_{HF} = B_1 \cos(\omega t) \tag{Gl. 2-25}$$

Um den Effekt eines oszillierenden Feldes zu beschreiben, wird ein Koordinatensystem eingeführt, welches mit der Frequenz ω von B_{HF} um die Richtung des B_0 -Feldes rotiert (rotierendes Koordinatensystem, RKS). B_{HF} stellt eine Summe aus zwei oszillierenden Feldern dar, die in der $x'y'$ -Ebene mit der gleichen Frequenz ω , nur in entgegengesetzter Richtung rotieren. Dasjenige Feld, welches in derselben Richtung wie die Larmorfrequenz des beobachteten Kerns rotiert ($-\omega_L$ für Spins $\gamma > 0$; $+\omega_L$ für Spins $\gamma < 0$), stellt die resonante RF-Komponente B_1 dar. Die nicht-resonante RF-Komponente zeigt keinen Einfluss und kann somit vernachlässigt werden [33]. B_0 und B_1 erscheinen im RKS stationär und erzeugen eine effektive Induktion B_{eff} ,

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B}_0 \left(1 - \frac{\omega}{\omega_L} \right) + \mathbf{B}_1 \quad \text{Gl. 2-26}$$

um welche die Kernmagnetisierung mit der Nutationsfrequenz ν_{nut} rotiert.

Bei einem SP-Experiment wird das zeitlich begrenzte Einstrahlen eines B_1 -Feldes als Impuls bezeichnet. Wenn der Magnetisierungsvektor um 90° in die $x'y'$ -Ebene ausgelenkt wird, spricht man von einem 90° -Impuls. Bei den in dieser Arbeit verwendeten SP-Experimenten wird die Impulslänge t_p so gewählt, dass der Drehwinkel α 90° beträgt.

$$\alpha = \gamma \mathbf{B}_1 t_p \quad \text{Gl. 2-27}$$

Die entstehende transversale Magnetisierung induziert nach dem Impuls durch Präzession um B_0 in der Empfängerspule eine Wechselspannung. Diese stellt das eigentliche NMR-Signal dar und hat die Form einer gedämpften Schwingung. Der Vorgang wird als freier Induktionsabfall (FID: Free Induction Decay) beschrieben und verläuft exponentiell mit der Zeitkonstante T_2^* (effektive Spin-Spin-Relaxationszeit) der Probe ab.

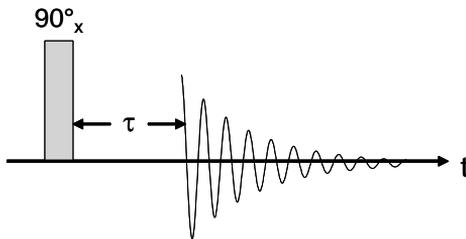


Abb. 2.3.3 Schematische Darstellung eines Single-Pulse-Experiments. Der senkrechte Balken symbolisiert einen 90° -Impuls, die Phase, d.h. die Richtung, aus der der Impuls angewendet wird, erscheint als kleiner Buchstabe im Index. Die Aufnahme des Signals wird durch die Abbildung eines fiktiven FID dargestellt. Die Zeit zwischen Impulsende und Beginn der Akquisition wird mit τ beschrieben.

Die Komponenten der Transversalmagnetisierung ($M_x(t)$ und $M_y(t)$) werden zu einem komplexen Signal $S(t)$ definiert mit

$$S(t) = M_x(t) + iM_y(t) \quad \text{Gl. 2-28}$$

Mittels Fourier-Transformation (FT)

$$S(\omega) = \int_0^{\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{Gl. 2-29}$$

erhält man das FT-NMR-Spektrum mit Absorptions- und Dispersionssignalen [33].

2.3.3 Saturation-Recovery-Experiment

Die in dieser Arbeit angewandte Bestimmungsmethode von T_1 wurde mit dem Saturation-Recovery-Experiment (SR) [57] durchgeführt. Bei dieser Methode wird eine Serie von 90°_x -Impulsen nacheinander in kurzen Zeitabständen in die Probe eingestrahlt. Während der erste Impuls die Magnetisierung auf die $x'y'$ -Ebene des RKS dreht, sorgt der zweite 90° Impuls dafür, dass eine verbleibende Restmagnetisierung in z -Richtung (M_z) ebenfalls auf die $x'y'$ -Ebene gebracht wird. Die nun folgenden 90° -Impulse der Serie verstärken diesen Prozess, bis jegliche Magnetisierung (M_z) zerstört ist, d.h. die Anfangsbedingung ist $M_z = 0$. Zu diesem Zeitpunkt ist das System vollständig gesättigt (daher "saturation"); alle Zeeman-Niveaus sind gleichbesetzt. Nach der Sättigung erfolgt zum Zeitpunkt $t = \tau$ ein 90° -Nachweisimpuls, um die wieder aufgebaute Magnetisierung zu detektieren. Durch Inkrementieren von τ ergibt sich der zeitliche Verlauf der Magnetisierung, aus dem sich die Relaxationszeit nach T_1 bestimmen lässt.

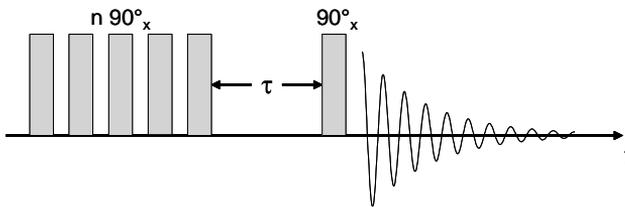


Abb. 2.3.4 Schematische Darstellung des Saturation-Recovery-Experiments zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1). τ = Wiederholzeit für 90° -Nachweisimpuls

Durch die Sättigung der Zeeman-Niveaus ergibt sich für den Nachweisimpuls immer ein gleicher Ausgangs-Spinzustand. Daher sind lange Wartezeiten von $5T_1$ (notwendig beim Inversion-Recovery-Experiment (IR) [30]) zwischen zwei Experimenten unnötig (vorausgesetzt $T_1 \gg T_2$). Die Zeitersparnis macht sich besonders bei Kernen (beispielsweise ^{29}Si und ^{31}P) mit langen T_1 -Relaxationszeiten (Sekunden bis Stunden) bemerkbar.

2.3.4 Spin-Echo-Experiment

Wie bereits in den vorderen Abschnitten beschrieben, ergeben sich aus den orientierungsabhängigen Wechselwirkungen Festkörper-NMR-Spektren mit breiten Linien. Starke Wechselwirkungen bewirken destruktive Interferenzen der Resonanz und resultieren in einem sehr schnell abfallenden FID. Aufgrund der sich nach dem Impuls anschließenden Totzeit⁵ kann ein bedeutsa-

⁵ Der Probenkopf verwendet die gleiche Spule zum Einstrahlen des Impulses und zum Empfang des Probensignals, daher ist nach dem Einstrahlen, aufgrund des abklingenden Impulses, keine direkte Detektion des Messsignals möglich.

mer Teil des FIDs bei $\tau_1 = 0$ nicht aufgenommen werden. Die Signale im Spektrum erfahren daher einen Intensitätsverlust und einen Phasenfehler erster Ordnung. Signale dieser Art werden daher mit einem als Hahnschen Spin-Echo [58] bekannten Experiment aufgenommen (siehe Abb. 2.3.5)

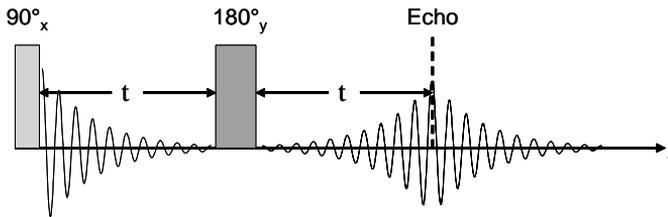


Abb. 2.3.5 Schematische Darstellung der Impulssequenz für ein Hahnsches Spin-Echo-Experiment

Nach dem 90°_x -Impuls liegt die Magnetisierung in y' -Richtung des RKS vor. Die Einzelspins präzedieren aufgrund von B_0 -Inhomogenitäten (reversibler Prozess) unterschiedlich schnell und verlieren durch die transversale Relaxation (irreversibler Prozess) ihre Phasenbeziehung. Beide Prozesse reduzieren den Betrag der transversalen Magnetisierung, wobei der Einfluss der Feldinhomogenität durch einen Refokussierungsimpuls (180°_y) rückgängig gemacht werden kann. Dieser erfolgt nach einer Wartezeit τ , wobei die Magnetisierung um die x' -Achse gedreht wird, bei gleich bleibender Drehrichtung um die z' -Achse. Zum Zeitpunkt $t = 2\tau$ sind alle Einzelspins wieder refokussiert, deren Phasenbeziehungen zueinander erhalten geblieben und nicht durch T_2 irreversibel zerfallen sind. Das entstehende Signal wird Spin-Echo [59] genannt.

2.3.5 Kreuzpolarisation

Die Verbesserung der Signalintensität von Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit wird in der Festkörper-NMR-Spektroskopie mit dem Kreuzpolarisationsexperiment (CP: Cross Polarization) erreicht [60]. Hierbei wird die Magnetisierung von Kernen, die in höherer Konzentration vorliegen und ein größeres magnetogyrisches Verhältnis aufweisen (*engl.*: Abundant Spin, I), auf Kerne mit niedriger Konzentration (*engl.*: Dilute Spin, S) übertragen.

Ein 90°_x -Impuls bringt die Magnetisierung der I-Spins in die $x'y'$ -Ebene. Anschließend erfolgt ein gleichzeitiges Einstrahlen zweier Hochfrequenzfelder $B_{1(I)}$ und $B_{1(S)}$ (Spinlock-Puls) mit der I-Spin- und S-Spin-Resonanzfrequenz für die Dauer einer Kontaktzeit τ_{CP} in y -Richtung. Dies kommt einer Fixierung beider Magnetisierungen im rotierenden Koordinatensystem gleich („Spinlock“). Ein Magnetisierungstransfer über die Dipol-Dipol-Kopplung von I- auf S-Spin ist maximal, wenn die Stärke der B_1 -Felder der Hartmann-Hahn-Bedingung gehorcht [60-62]:

$$\gamma_I \cdot \mathbf{B}_{1(I)} = \gamma_S \cdot \mathbf{B}_{1(S)} \quad \text{Gl. 2-30}$$

Nach Abschalten des „Spinlocks“ werden die S-Spins bei entkoppelten I-Spins aufgenommen, um die Effekte der dipolaren Kopplung auf die Linienbreite zu minimieren.

Die CPMAS-NMR-Spektren zeigen im Vergleich zu SP-NMR-Spektren deutlich bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse (*engl.*: signal to noise, S/N), da zum einen die Wiederholzeit der Experimente durch die T_1 -Zeiten der I-Spins (meistens wenige s.) bestimmt wird und somit mehr FIDs pro Zeiteinheit akkumuliert werden können und zum anderen eine Signalverstärkung um den Faktor γ_I/γ_S erreicht wird. Für ein ^1H - ^{13}C -Spinpaar ergibt sich bei natürlicher Häufigkeit beider Kerne eine Verstärkung der Signalintensität um den Faktor vier. Dabei beschleunigt die ^1H -Spindiffusion zusätzlich die Gleichverteilung der Ausgangsmagnetisierung, wobei die Kinetik des Energietransfers durch die Länge der optimalen CP-Kontaktzeit t_{CP} bestimmt wird. Während des Spinlocks erreicht die ^{13}C -Magnetisierung $M(t_{\text{CP}})$ ein Maximum, da sie zunächst mit der Zeitkonstante T_{CH} exponentiell anwächst. Anschließend folgt eine Reduktion von $M(t_{\text{CP}})$ durch Relaxation von $T_{1\rho}(^1\text{H})$ und $T_{1\rho}(^{13}\text{C})$ im Spinlock-Feld ($T_{1\rho}(^1\text{H}) \ll T_{1\rho}(^{13}\text{C})$) [63]. Generell wird $T_{1\rho}$ hauptsächlich durch Spin-Gitter weniger durch Spin-Spin-Relaxation beeinflusst [64]. In Abb. 2.3.6 wird das entsprechende Pulsschema für ein klassisches CP-Experiment dargestellt.

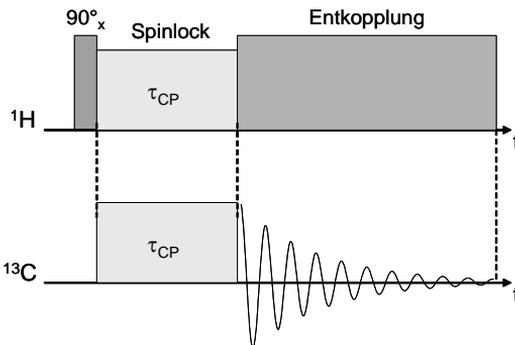


Abb. 2.3.6 Schematische Darstellung der Pulssequenz für ein klassisches ^1H - ^{13}C -CP-Experiment

Erst die Kombination von CP-Experiment, MAS-Technik und Entkopplung führt zu hochaufgelösten Festkörper-NMR-Spektren. Dabei spielt die Höhe der Rotationsfrequenz eine wichtige Rolle. Bei zu hohen Winkelgeschwindigkeiten mittelt sich die heteronukleare dipolare Kopplung zwischen I- und S-Spin heraus, wodurch die Effizienz des Magnetisierungstransfers stark beeinträchtigt wird und zu einem Signalverlust führt.

2.3.6 REDOR-Experiment

Das REDOR-Experiment (Rotational Echo Double Resonance) [65, 66] dient zur Bestimmung der heteronuklearen dipolaren Kopplung und somit des Abstandes zwischen koppelnden Kernen. Im Gegensatz zu den traditionellen Beugungsmethoden ist die Anwendung des REDOR-NMR-Experiments nicht durch Nahordnungen im kristallinen Verband limitiert und kann daher zur Strukturaufklärung von ungeordneten Systemen herangezogen werden [67]. Die in Abb. 2.3.7 aufgeführte Pulsabfolge wird im Folgenden erklärt.

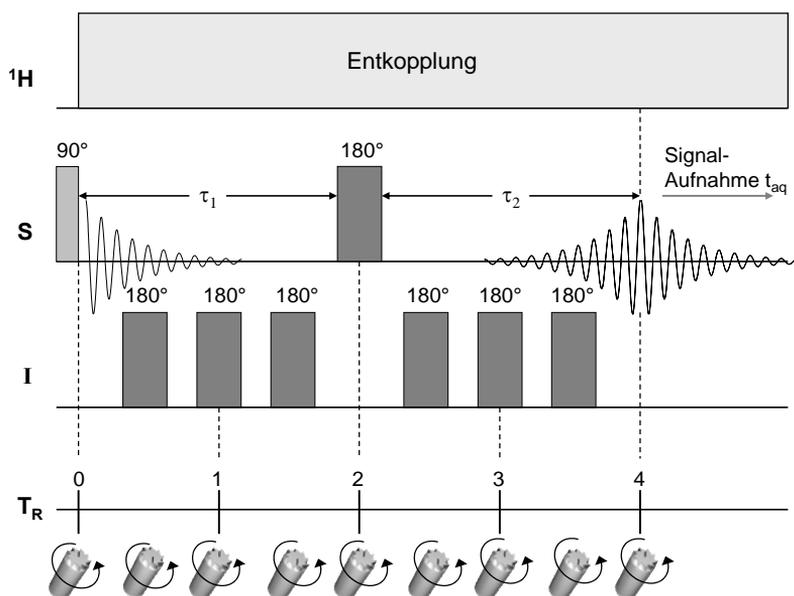


Abb. 2.3.7 Schematische Darstellung der Pulssequenz für ein REDOR-Experiment zur Messung der dipolaren Kopplung zwischen I- und S-Spin. Die direkte Anregung des S-Spins kann durch ein CP-Experiment ersetzt werden. NT_R gibt die Anzahl (N) vollständiger Rotorperioden (T_R) an. Die Aufnahme des FIDs beginnt am Echo-Maximum.

Zur Vereinfachung wird ein isoliertes I-S-Spinpaar betrachtet. Am S-Spin wird ein Rotor-synchronisiertes Spin-Echo-Experiment (90° - τ - 180° - τ -acq) durchgeführt, welches die Wechselwirkungen mit internen Feldern eliminiert, wobei die Signalintensität durch die Spin-Spin-Relaxationszeit (T_2) bestimmt wird. Alternativ kann die REDOR-Sequenz mit einer Kreuzpolarisationsanregung begonnen werden [68]. Aufgrund der Probenrotation um den magischen Winkel wird die heteronukleare dipolare Kopplung zwischen S-Spin und I-Spin zu null gemittelt. Auf der

unbeobachteten I-Spin-Seite erfolgt ebenfalls die Einführung rotorsynchronisierter 180° -Impulse, die eine Vorzeichenumkehr der heteronuklearen dipolaren Kopplung bewirken. Die dadurch selektiv eingeführte dipolare Kopplung reduziert die Intensität der Echoamplitude des S-Spins.

Um den Einfluss der dipolaren Kopplung messen zu können, wird das REDOR-Experiment über zwei Einzelerperimente, d.h. einem Dephasierungsexperiment (S_r) und einem Referenzexperiment (S_0), ohne 180° -Impulse auf der I-Spin-Seite, realisiert. Das erhaltene REDOR-Differenzsignal (ΔS) ergibt sich aus dem Vergleich der Signalintensitäten beider Experimente mit

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S_r}{S_0} \quad \text{Gl. 2-31}$$

Dadurch werden Relaxationseffekte mit einbezogen und die Dephasierung resultiert nur noch aus der dipolaren Kopplung. Als klärendes Beispiel soll das ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-Experiment an *L*-Serin-*o*-phosphat in Abb. 2.3.9 dienen.

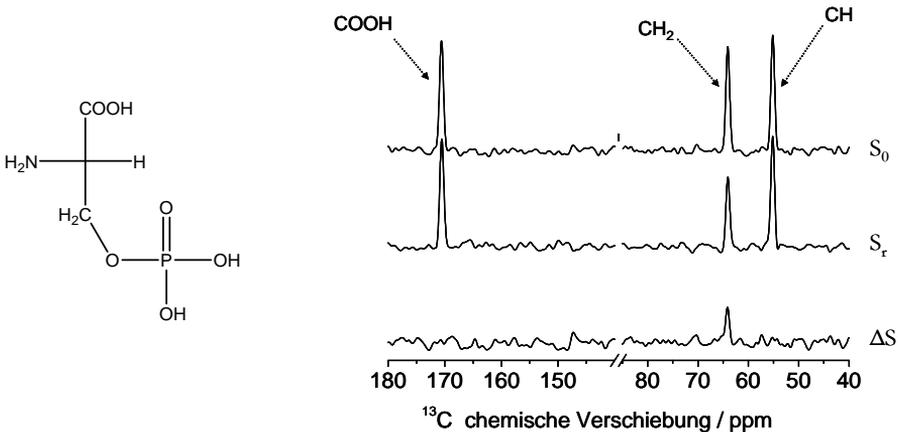


Abb. 2.3.8 Fischer-Projektion von *L*-Serin-*o*-phosphat

Abb. 2.3.9 Vergleichende Darstellung des ^{13}C -Spin-Echo-MAS-Spektrum (oben, S_0) mit dem ^1H - $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-Spektrum mit 180° -Impulsen auf dem ^{31}P -Kanal (mitte, S_r) und dem Differenzspektrum ($S_0 - S_r = \Delta S$) von *L*-Serin-*o*-phosphat. Die Evolutionszeit (NT_R) von 0,8 ms ist ausreichend, um eine effektive ^{31}P - ^{13}C -dipolare Kopplung zwischen dem ^{13}C -Kernen der CH_2 -Gruppe und dem ^{31}P -Kernen der Phosphatgruppe aufzubauen. Die erneut eingeführte dipolare Kopplung resultiert in einer Intensitätsabnahme der CH_2 -Resonanz. Weiter entfernte ^{13}C -Atome werden erst bei höheren NT_R -Zeiten erreicht.

2.3.7 TRAPDOR-Experiment

Weist der dipolar koppelnde Kern (nicht beobachtete Kern) ein Quadrupolmoment auf, dann kann die dipolare Kopplung mit dem TRAPDOR-NMR-Verfahren (Transfer of Population in Double Resonance, Bsp.: $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR) wieder eingeführt werden [69, 70]. Die kontrollierte Einführung der dipolaren Kopplung entspricht in der Grundidee dem REDOR-Experiment (Kapitel 2.3.6), indem auch hier ein Referenz- und Dephasierungsexperiment durchgeführt wird. In beiden Experimenten wird zu Beginn auf den zu beobachteten S-Spin ($I \geq 1/2$) ein Rotor-synchronisiertes Spin-Echo-Experiment durchgeführt. Im Gegensatz zum REDOR-Experiment wird während der ersten Hälfte der Spin-Echozeit (τ_1) auf den I-Kanal ($I > 1/2$) keine 180° -Impulse gesendet, sondern im Falle des TRAPDOR-Experimentes ein kontinuierlicher RF-Impuls eingestrahlt⁶.

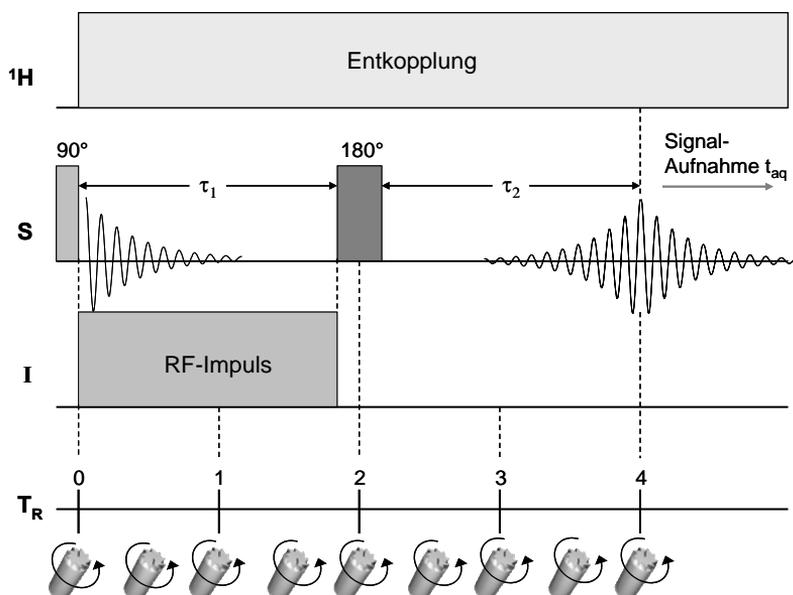


Abb. 2.3.10 Schematische Darstellung der Impulssequenz für ein TRAPDOR-Experiment zur Messung der dipolaren Kopplung zwischen I- und S-Spin. T_R gibt die Anzahl vollständiger Rotorperioden an. Die Aufnahme des FIDs beginnt beim Echo-Maximum.

⁶ Die vollständige theoretische Beschreibung des Effektes eines kontinuierlichen RF-Impulses an Quadrupolkernen kann den Refs. [71, 72] entnommen werden.

Analog zum REDOR-Experiment wird im TRAPDOR-Experiment ein Populationstransfer innerhalb der I-Spins angestrebt, damit eine vollständige Refokussierung des S-Spins am Ende der dipolaren Entwicklungszeit NT_R unter den Einfluss der heteronuklearen dipolaren Kopplung verhindert wird. Die Echoamplitude (Maximum bei τ_2) erfährt einen Intensitätsverlust, der sich im Spektrum als dephasiertes Signal bemerkbar macht. Anders als im REDOR-Experiment werden im TRAPDOR-Experiment sämtliche Übergänge (Zentral- und Satellitenübergang) angeregt. Daher dephasiert der I-Spin viel stärker als im REDOR-Experiment, bei dem nur der Zentralübergang angeregt wird [47, 73, 74].

3 Materialien und thermische Behandlungen

Die thermische Probenbehandlungen im Ofen sowie die Verbrennungstests im Cone Calorimeter (ISO 5660) erfolgten durch die Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Schartel (BAM, VI.3).

3.1 Thermische Behandlung des flammgeschützten HIPS-Systems

3.1.1 Probenpräparation

Eine binäre Mischung, bestehend aus Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, Magnifin GmbH & Co KG, Breitenau, Österreich) und rotem Phosphor (P_{rot} , Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) wurde im Verhältnis von $\text{P}_{\text{rot}}:\text{Mg}(\text{OH})_2 = 2:3$ in einem Achatmörser homogenisiert.

Eine ternäre Mischung, bestehend aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (15 Gew.-%), P_{rot} (10 Gew.-%) in hochschlagfestem Polystyrol (*engl.*: high impact polystyrene, HIPS) (75 Gew.-%) (BASF PS495F Deutschland) wurde mittels einer Kryomühle zu einem Pulver für die nachfolgenden Untersuchungen gemahlen. Das HIPS besteht aus einer zusammenhängenden Polystyrolmatrix (Polystyrol-Polybutadien-Blend, mit einem PS-Anteil von ca. 90 Gew.-%) und einer darin dispergierten Kautschukphase aus Polybutadien oder Copolymeren des Butadiens mit Styrol [75].

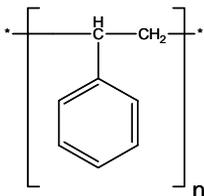


Abb. 3.1.1 Strukturformel Polystyrol (PS)

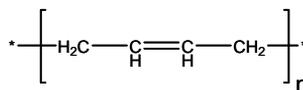


Abb. 3.1.2 Strukturformel Polybutadien

Zwei Probenreihen des binären Systems ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$) und des flammgeschützten Systems ($\text{HIPS}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$) sind in einem Simon-Müller Ofen bei verschiedenen, aber konstanten Temperaturen (610K bis 770K ($\pm 5\text{K}$)) für 1h thermisch belastet worden. Die erste Probenreihe wurde während des gesamten Temperprozesses und der nachfolgenden Abkühlungsphase in Luft erhitzt. Die thermische Behandlung der zweiten Probenreihe erfolgte analog zur ersten, jedoch unter Stickstoff (N_2)-Atmosphäre.

Untersuchungen von Braun *et al.* am $\text{HIPS}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$ System konnten einen anaeroben Abbaumechanismus nachweisen [17]. Daher wurde eine zusätzliche Probenreihe des flammgeschützten HIPS in einem horizontalen Rohrofen mit Quarzrohr (innerer Durchmesser: 38mm, Länge: 400mm) unter N_2 -Gas und He-Gas thermisch belastet. Die Anwendung des Rohrofens begründet sich in einer genaueren Temperaturkontrolle ($\pm 1\text{K}$). Die mit einem Mörser erhaltenen Pulverproben wurden in Keramik- oder Quarz-Tiegel überführt und beginnend bei einer Temperatur von ca. 300K mit einer Rate von 10K/min bis zur eingestellten Temperatur (610K bis 770K ($\pm 1\text{K}$)) aufgeheizt. Die Soll-Temperatur wurde für 1h konstant gehalten. In der Abkühlungsphase wurde kontinuierlich N_2 oder He-Gas in den Ofen eingeleitet.

Die Verbrennungstests erfolgten in einem Cone Calorimeter (Fire Testing Technology, East Grinstead, UK) an spritzgegossenen Platten des flammgeschützten HIPS. Es wurden für alle Materialien Messungen in horizontaler Orientierung entsprechend der ISO 5660 bei einem externen Wärmeeintrag von $50\text{kW}/\text{m}^2$ durchgeführt. Für die Untersuchung wurden Platten vom Format $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 3\text{mm}$ verwendet. Bei den Proben wurden die Ecken durch einen Rahmen verdeckt, um ein nicht repräsentatives Kantenbrennen zu vermeiden.

Während des Abkühlungsprozesses beeinflussen hohe Temperaturen und Sauerstoff aus der Luft den Abbaumechanismus des flammgeschützten Systems. Daher wurde eine Kammer zur Kontrolle der Verbrennungsumgebung eingebaut, welche die heißen Feuerrückstände räumlich umschließt. Durch Einleiten von Stickstoff ist bereits nach 100s bzw. 150s der Brandprozess abgebrochen worden, um eine vollständige Pyrolyse des Materials zu verhindern.

Nach jedem Brandversuch wurden für die NMR-Messungen zwei verschiedene Proben entnommen. Zunächst erfolgte eine Probenabnahme des oberen schwarzen, losen Materials, welches die gesamte thermische Belastung erfahren hat. Aufgrund der Festigkeit und Struktur wird diese Schicht als loser Rückstand (Abb. 3.1.4) bezeichnet. Die zweite Probe wurde von dem darunter liegenden festen Material „abgekratzt“. Da kein Sauerstoff aus der Luft zu dieser Schicht gelangt, stellt dieser Teil der Probe die Pyrolysezone dar und wird auch als solche benannt.

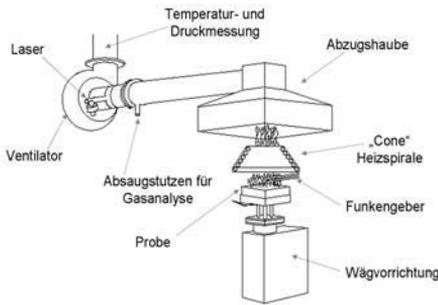


Abb. 3.1.3 Schematischer Aufbau des Cone Calorimeters. Die Probe wird mittels eines kegelförmigen elektrischen Heizkegels mit einem definierten Wärmeeintrag (0 - 100kW/m²) durchgehend bestrahlt. Die bei verschiedenen Wärmeeinträgen erzeugte Verbrennung ermöglicht die Untersuchung unterschiedlicher Brandszenarien [76].

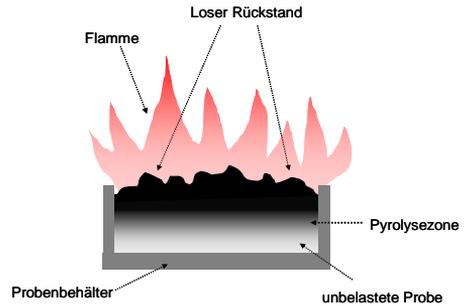


Abb. 3.1.4 Schematische Darstellung des Brandrückstandes aus dem Cone Calorimeter.

3.2 Thermische Behandlung des PC/ABS-Systems

3.2.1 Probenpräparation

Es wurde zunächst ein Polycarbonat Bisphenol A/Acrylnitril-Butadien-Styrol (PC/ABS)-System untersucht, welches zusätzlich Polytetrafluorethylen (PTFE) und Zinkborat (ZnB) enthält. Anschließend erfolgte analog zum ersten System ein Zusatz von Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat (BDP).

Tab. 3-1 Zusammensetzung der untersuchten PC/ABS-Systeme

Komponenten	System A in Gew.-%	System B in Gew.-%
PC	77,1	66,8
ABS	16,4	14,2
PTFE	0,45	0,45
ZnB ^a	5,0	5,0
BDP	-	12,5

^a = 2ZnO 3B₂O₃ 2,5H₂O

In beiden Systemen konnte ein PC/ABS-Verhältnis von 4,7:1 eingehalten werden. Sämtliche Proben wurden von der Bayer MaterialScience AG (Dormagen, Germany) gestellt, deren genauen Zusammensetzungen Tab. 3-1 zu entnehmen ist. Die Strukturformeln der einzelnen organischen Bestandteile werden in Abb. 3.3.1 bis Abb. 3.3.3 dargestellt:

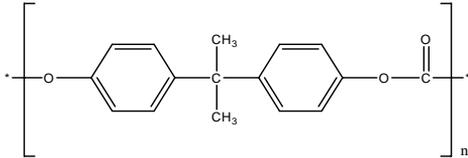


Abb. 3.3.1 Polycarbonat (PC)

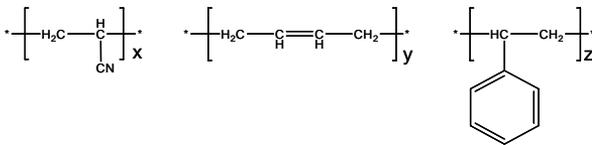


Abb. 3.3.2 Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)

ABS liegt im Verhältnis von $x:y:z = 21:13:66$ vor

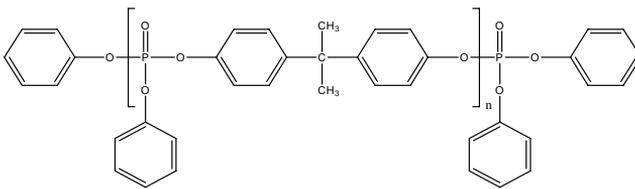


Abb. 3.3.3 Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat (BDP).

Das oligomere BDP zeigte eine durchschnittliche Wiederholungsrate von 1,1 und enthält ca. 2,5 Gew.-% Triphenylphosphat (TPP).

Die Probenreihen der PC/ABS-Systeme (mit und ohne BDP) wurden entsprechend der Vorgehensweise für das HIPS-System für den Temperprozess in einem Rohrofen mit Quarzrohr vorbereitet. Beginnend bei Raumtemperatur (ca. 300K, (± 1 K)) startete die thermische Belastung mit einer Rate von 10K/min bis zu der eingestellten Temperatur (610K bis 820K, (± 1 K)). Nach Erreichen der Soll-Temperatur wurde diese für 10min konstant gehalten. Die Temperprozesse und die anschließenden Abkühlungsphasen fanden jeweils in Luft und unter Stickstoff-Atmosphäre statt.

Spritzgegossene Platten beider PC/ABS-Systeme wurden analog dem HIPS-System im Cone Calorimeter verbrannt. Die noch heißen Feuerrückstände wurden sofort nach dem Brand in einem Gefäß mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Dieses Verfahren sichert eine extrem schnelle Abkühlung und verhindert zudem mögliche Oxidationsprozesse der Probe mit Sauerstoff. Entsprechend der Vorgehensweise beim HIPS-System fand eine Probenentnahme am losen Rückstand und in der Pyrolysezone statt (Abb. 3.1.4).

3.3 Thermische Behandlung des Polyamid-6,6-Systems

3.3.1 Probenpräparation

Das im Ausblick angesprochene flammgeschützte System besteht aus einer Mischung von glasfaserverstärktem Polyamid-6,6 (PA66/GF), Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi), Melaminpolyphosphat (MPP) und Zinkborat (ZnB). Die Glasfasern⁷ liegen zu 30 Gew.-% in PA66 vor. Die Flammschutzadditive (AlPi, MPP und ZnB) stellen einen Anteil von 18 Gew.-% im System dar, wobei AlPi und MPP den Hauptanteil ausmachen. Die Proben wurden von der Clariant GmbH (Hürth, Deutschland) in Form von spritzgegossenen Platten eingesetzt.

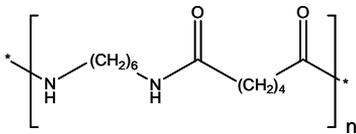


Abb. 3.4.1 Polyamid 6,6 (PA66)

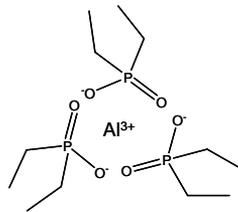


Abb. 3.4.2 Aluminium-diethyl-phosphinat (AlPi)

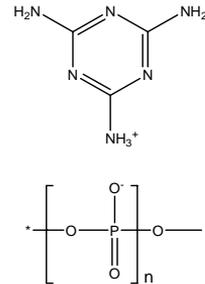


Abb. 3.4.3 Melaminpolyphosphat (MPP)

Spritzgegossene Platten des flammgeschützten PA66-Systems wurden horizontal in einem Cone Calorimeter mit einer externen Wärmerate von 50kW/m² belastet. Für die NMR-Messungen sind zunächst Proben von der obersten Schicht entnommen worden (lose Kruste). Die Entnahme der darunter befindlichen Schicht gestaltet sich schwieriger, da eine Unterscheidung (Abb. 3.1.4) zwischen Pyrolysezone und dem nicht vollständig abgebauten Material nicht möglich war. Daraus erfolgt die Bezeichnung „Bulk“, welche das gesamte Material unterhalb der losen Kruste meint.

⁷ Zusammengesetztes Produkt bestehend aus einer Mischung von E-Glas, in Form von kontinuierlich gezogenen Glas-filamenten, und einer Schlichte (Mischung aus verschiedenen Bestandteilen). E-Glas ist nur sehr schwach alkalihaltig und setzt sich zusammen aus SiO₂ (ca. 53 -57 Gew.-%), CaO und MgO (ca. 22 - 26 Gew.-%, Al₂O₃ (ca. 12 – 15 Gew.-%), B₂O₃ (ca. 5 – 8 Gew.-%), Na₂O und K₂O (< 1 Gew.-%), F₂ (0 – 0.6 Gew.-%) und Fe₂O₃ (ca. 0.5 Gew.-%).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kombination von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und P_{rot} in HIPS

4.1.1 Einleitung

Die Kombination von phosphorhaltigen FSM mit Metallhydroxiden hat in seiner Anwendung starken Anklang gefunden [17, 77-81], besonders der Einsatz von Metallhydroxiden, wie Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) oder Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) als Rauch unterdrückende FSM, hat sich bereits bewährt [82]. Ihre thermische Zersetzung folgt einem endothermen Prozess, bei dem die Metallhydroxide in einen Metalloxid und Wasser zerfallen. Die ausgelöste Zerfallsreaktion verbraucht Wärmeenergie und entzieht der Zündquelle die für den Brand notwendige Energie. Des Weiteren kühlt der freigesetzte Wasserdampf die thermisch belastete Materialoberfläche ab und verdünnt die Konzentration brennbarer Gase. Der verbleibende Metalloxid-Rückstand fungiert als inerte Füllstoff [83], baut eine Schutzschicht auf und unterdrückt dabei den Masse- und Hitzetransfer während des Brandprozesses. Die Anwesenheit von Wasser ist besonders bei unpolaren Polymeren wie dem HIPS äußerst wichtig, damit P_{rot} in der Festphase verbleibt. Erst das Wasser kann die Oxidation des Phosphors ermöglichen und dieser kann als Phosphat in der Festphase verbleiben. Ohne Wasser bzw. Heteroatome im Polymer würde dem P_{rot} nahezu jede Möglichkeit einer Oxidation genommen werden [84]. Wird beispielsweise eine Mischung bestehend aus HIPS (*engl.*: high impact polystyrene, HIPS) und rotem Phosphor (P_{rot}) bis zu einer Temperatur von 800K thermisch belastet, gehen sowohl HIPS als auch P_{rot} ausnahmslos in die Gasphase über [17].

Die Kombination aus rotem Phosphor mit Magnesiumhydroxid in hochschlagfestem Polystyrol ist zur Zeit kein kommerziell eingesetztes Produkt; es stellt vielmehr ein bereits gut untersuchtes System dar [17]. Die Zusätze der relativen Anteile an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und P_{rot} in HIPS wurden optimiert und deren Einfluss auf die thermische Zersetzung des Polymers HIPS untersucht. Aufgrund der ausgeprägten Ausbildung amorpher Strukturen konnte der Festphasenmechanismus der FSM mit einem hohen analytischen Aufwand (Massenspektrometrie, Röntgenstrukturanalytik, Infrarotspektroskopie) nicht aufgeklärt werden.

Auf den folgenden Seiten sollen die Vorteile der Festkörper-NMR-Spektroskopie bei der Aufklärung der Wechselwirkungen zwischen den FSM P_{rot} und $Mg(OH)_2$ demonstriert werden. Die detaillierte Strukturaufklärung erfolgt an thermischen Abbauprodukten des flammgeschützten Systems HIPS/ $Mg(OH)_2/P_{\text{rot}}$ bei verschiedenen Temperaturstufen (630K – 770K) unter anaeroben (in Stickstoff-Atmosphäre) und aeroben (Luft) Bedingungen. Zusätzlich wurden Brandrückstände aus dem Cone Calorimeter untersucht. Neben der qualitativen Analyse der Phosphatphasen soll zusätzlich eine Quantifizierung der kristallinen und amorphen Phosphatstrukturen erfolgen. Des Weiteren sollen die Interaktionen des reinen binären Untersystems bestehend nur aus den FSM $Mg(OH)_2/P_{\text{rot}}$ unter identischen thermischen und atmosphärischen Bedingungen untersucht werden, um detaillierte Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

4.1.2 ^{31}P -NMR Untersuchungen an rotem Phosphor

Bevor die NMR-Daten des binären Untersystems ($Mg(OH)_2/P_{\text{rot}}$) und des flammgeschützten Systems (HIPS/ $Mg(OH)_2/P_{\text{rot}}$) diskutiert werden, sollen einige Details bezüglich der NMR-Messung des roten Phosphors näher betrachtet werden. Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie an P_{rot} gestaltet sich hinreichend schwierig aufgrund seines hochamorphen Netzwerkes [85-87] und seiner großen chemischen Verschiebungsanisotropie. Die Ursache liegt in der Verteilung der Hauptachsen der Verschiebungstensenoren, die damit sehr verschiedene Werte annehmen. Zu dem liegt jedes Phosphoratom mit drei weiteren Phosphoratomen (Koordinationszahl drei) kovalent gebunden vor, deren Bindungslänge ca. 220pm beträgt [88]. Die relativ kurzen P—P-Abstände bilden eine ausgeprägte homonukleare dipolare Kopplung aus, welche eine Verbreiterung der Linien in der Größenordnung von 2kHz ausübt. Als Ergebnis erhält man aus der Summe der Verbreiterung der einzelnen ^{31}P -NMR-Signale eine stark verbreiterte ^{31}P -NMR-Resonanz.

Auswertbare ^{31}P -NMR-Spektren von rotem Phosphor sind einer Methodenentwicklung vorangegangen, deren Ergebnis und Durchführung im Folgenden kurz vorgestellt wird:

- Durchführung von NMR-Experimenten an einem NMR-Spektrometer mit geringer Induktion (in dieser Arbeit wurde ein Spektrometer mit einer Induktion von 9,4T eingesetzt, wobei Spektrometer mit weit geringerer Induktion besser interpretierbare Spektren liefern). Nach Gleichung Gl. 4-1 gehen eine höhere Induktion B_0 und somit eine höhere Larmorfrequenz ω_L mit einer größeren Frequenz (in Hz) der chemischen Abschirmung des ^{31}P -NMR-Signals einher, wodurch dieses im Spektrum verbreitert wird [34].

$$\omega_{\text{CS}} = -\omega_L \sigma_{zz}^{\text{LKS}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

- MAS-Frequenz größer als $\nu_{\text{rot}} = 25\text{kHz}$, um die Anisotropie der chemischen Verschiebung zu reduzieren [34].
- Aufnahme mit einem Rotor-synchronisierten Spin-Echo-Experiment⁸. In einem Single-Pulse-Experiment entstehen in der Basislinie Phasenfehler erster Ordnungen, die durch die Totzeit vor der Signalaufnahme entstehen [5].
- Verwendung eines Analog-Filters, der die Spektralweite ($> 100.000\text{ Hz}$) erhöht.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von rotem Phosphor ist in Abb. 4.1.2 (links) dargestellt. Das Spektrum zeigt eine asymmetrische und extrem breite, isotrope Zentralresonanz, die sich über einen chemischen Verschiebungsbereich von über 220 ppm (von 180 ppm bis -50 ppm) erstreckt. Trotz der schnellen Rotationsgeschwindigkeit von $\nu_{\text{rot}} = 27\text{kHz}$, treten MAS-Rotationsseitenbänder (240 ppm und -100 ppm) auf, die auf die stark ausgeprägte CSA des P_{rot} hinweisen.

Das heutzutage vorliegende Strukturmodell des roten amorphen Phosphors wird in Abb. 4.1.1 dargestellt. Phosphorbaugruppen aus P2- und P10-Einheiten werden zu einer größeren Struktureinheit verknüpft und stellen als $\infty\{\text{P2}[\text{P10}]\}$ -Kette den wesentlichen Bestandteil in der amorphen Phase dar [88].

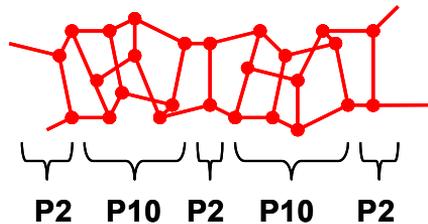


Abb. 4.1.1 Möglichen Strukturformel des amorphen roten Phosphors nach H. Hartl [88]. Die Angaben P2 und P10 kennzeichnen die Phosphorbaugruppen. In beiden Kettentypen treten Sechs- und vor allem Fünfringen auf.

⁸ Der Vollständigkeit halber wird erwähnt, dass A. Pfitzner et. al. Festkörper-NMR-Daten (Aufnahme mit Rotor-synchronisiertem Spin-Echo-Experiment) zu einer neuen Modifikation vom elementaren Phosphor geliefert haben. Phosphor-Stränge (Nanostäbchen) wurden hierbei aus einer Kupferiodid-Matrix gelöst. Die rotbraunen Fasern bestehen ausschließlich aus P-Atomen, unterscheiden sich aber deutlich von der roten Phosphormodifikation [89].

Des Weiteren konnten marginale Anteile von weißem Phosphor (P_4) in P_{rot} nachgewiesen werden (rechts) [13]. Dies ergibt sich aus dem Herstellungsprozess von P_{rot} , bei dem dieser aus $P_{weiß}$ nach langsamen Erhitzen von 200°C auf 400°C unter Luftausschluss gebildet wird [90]. Die Anwesenheit von P_4 in P_{rot} weist auf eine nicht vollständig abgeschlossene Phasenumwandlung des weißen Phosphors hin.

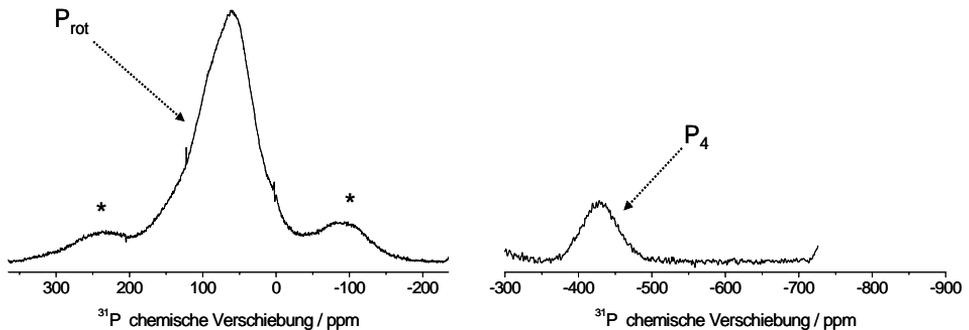


Abb. 4.1.2 ^{31}P -NMR Linienform des roten Phosphors (links) und des weißen Phosphors (P_4 , rechts) aufgenommen mit einem Rotor-synchronisiertem Spin-Echo-Experiment mit einer Anregungsfrequenz von 161.9 MHz bei einer MAS-Rotationsgeschwindigkeit von 27kHz. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von P_4 weist ca. 20x mehr Akkumulationen auf. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch (*) gekennzeichnet.

Die vier Phosphoratome des weißen Phosphors bilden einen P_4 -Tetraeder, bei dem jedes Phosphoratom durch drei Einfachbindungen mit drei anderen Phosphoratomen verknüpft vorliegt. Es resultiert eine Phosphormodifikation mit kubischer Symmetrie, die sich im Spektrum mit einer isotropen Zentralresonanz ohne Rotationsseitenbänder äußert. Das P_4 -NMR-Signal erscheint bei -420 ppm, obwohl die Literatur unterschiedliche ^{31}P isotrope chemische Verschiebungswerte von -450 ppm bis -488 ppm angibt [91-95]. Dabei ist zu beachten, dass die Literaturangaben $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von reinem weißem Phosphor (P_4) angeben. Die Veränderung der $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte des P_4 in Richtung höherer Werte ist dem Einfluss von P_{rot} zu zuschreiben.

Durch Einschlüsse von P_4 in P_{rot} relaxieren die P-Kerne in unmittelbarer Nähe der P_4 -Tetraeder wesentlich schneller und führen zu unterschiedlichen Relaxationszeiten im P_{rot} . Daher wurde das NMR-Experiment auf eine Impuls-Wiederholzeit von 600s eingestellt, um ein gleichmäßig relaxiertes System bzw. für diesen Fall, ein ausrelaxiertes System anregen zu können.

4.1.3 ^{31}P -NMR Untersuchungen an thermischen Rückständen des binären Systems $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und P_{rot}

Um Informationen über den Wechselwirkungsmechanismus zwischen den eingesetzten Flammenschutzadditiven $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und P_{rot} in Abhängigkeit von der Temperatur und umgebender Atmosphäre im Detail zu erfahren, wurde eine Mischung aus beiden unter Stickstoff-Atmosphäre oder Luft bei Temperaturen von 610K bis 770K schrittweise thermisch belastet. Die so erhaltenen Ergebnisse geben den Einfluss des Sauerstoffs auf die Wechselwirkung zwischen beiden Zusätzen wieder und können so Hinweise auf einen aeroben bzw. anaeroben Abbaumechanismus liefern.

4.1.3.1 Thermische Behandlung in Stickstoff-Atmosphäre

Das ^{31}P -RSE-Spektrum der bei 610K unter Stickstoff belasteten Probe (Abb. 4.1.3) weist hauptsächlich die breite Resonanz des unveränderten amorphen roten Phosphors auf, die sich über das gesamte ^{31}P -RSE-Spektrum erstreckt.

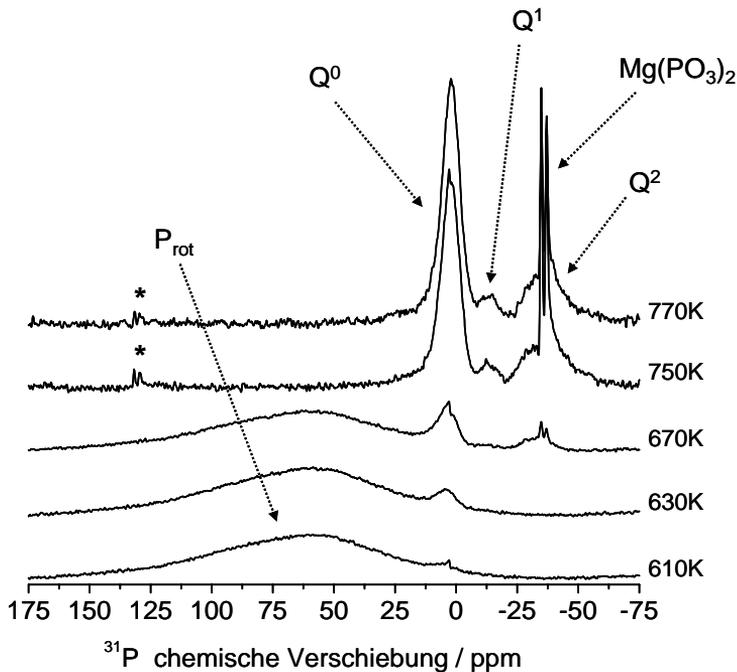


Abb. 4.1.3 ^{31}P -RSE-Spektren des binären Systems $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$. Die Proben wurden 1h bei verschiedenen Temperaturen in Stickstoff-Atmosphäre thermisch belasteten. Signalzuordnung erfolgt mit der Q^n -Nomenklatur (Q^0 = amorphes Mg-Orthophosphat, Q^1 = amorphes Mg-Diphosphat und Q^2 = amorphe Mg-Ketten-/Ringphosphate). MAS-Rotationsseitenbänder sind durch (*) gekennzeichnet.

Der thermische Rückstand des nächst höheren Temperaturschritts (630K) wird ebenfalls vom P_{rot} dominiert, allerdings ist hier eine erste, aber recht schwache Formation von amorphen Mg-Orthophosphat (Q^0 -Gruppe, Q^n -Gruppen Nomenklatur siehe Kapitel 10.1) bei einer ^{31}P chemische Verschiebung von ca. 2 ppm zu beobachten.

Bei einer Temperatur von 670K nimmt der Anteil an Q^0 -Gruppen zu, gleichzeitig ist eine Bildung von kristallinen Ketten-/Ringphosphaten ($\delta = -35$ ppm) zu verzeichnen.

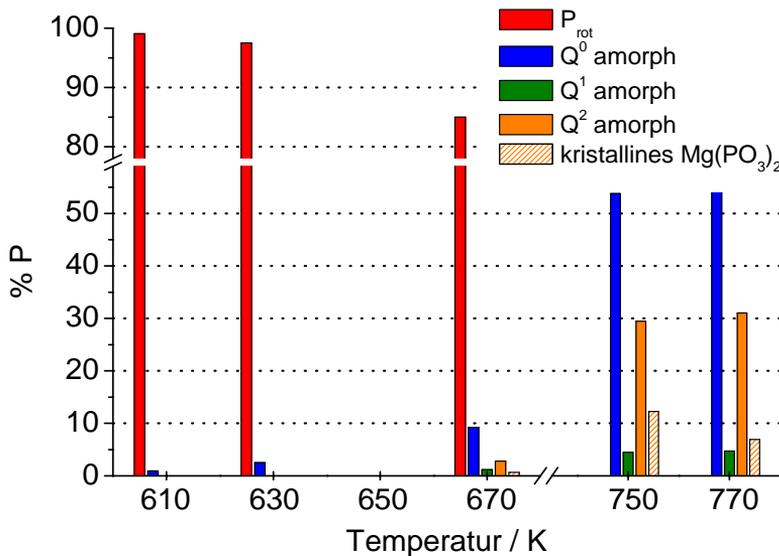


Abb. 4.1.4 Darstellung des relativen Phosphor-Anteiles im roten Phosphor, in den verschiedenen amorphen Magnesium Ortho-, Di-, Ketten-/Ringphosphaten und im kristallinen $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ als Funktion der Temperatur. Die Proben des binären Systems wurden in Stickstoffatmosphäre erhitzt.

Die Ermittlung des relativen quantitativen Phosphat-Anteiles in den ^{31}P -RSE-Spektren erfolgt mit Hilfe der *dmfit*-Software [96] in der jeweils aktuellen Version.

Der relative Phosphor-Gehalt (P-Gehalt) in Abhängigkeit von der Temperatur wird in Abb. 4.1.4 aufgeführt. Erst bei einer Temperatur von 750K ist roter Phosphor vollständig⁹ zu amorphen Orthophosphaten (ca. 54% P des gesamten Phosphoranteils), zu amorphen Ketten-/Ringphosphaten (Q^2 : ca. 29% P) und zu amorphen Diphosphaten (Q^1 : ca. 5% P) umgesetzt. Des Weiteren ist eine stärkere Entwicklung zu kristallinen $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ -Strukturen (ca. 12% P) zu verzeichnen, die sich als zwei schmale Linien bei -35 ppm und -37 ppm im Spektrum äußern.

⁹ Der in die Gasphase abgegebene Anteil des P_{rot} in Form von P_4 und P_2 wird nicht berücksichtigt.

Das Spektrum der Probe, belastet mit 770K, weist deutliche Ähnlichkeiten zum Spektrum der Temperaturstufe von 750K auf, wobei die quantitative Auswertung eine relative Zunahme der niedermolekularen Spezies Q^0 zu Gunsten der Abnahme der thermisch instabileren Mg-Ketten-/Ringphosphate aufzeigt.

4.1.3.2 Thermische Behandlung in Luft

Der thermische Abbau des binären Systems in Luft zeigt ein völlig anderes Verhalten. Die dazugehörigen ^{31}P -RSE-Spektren werden in Abb. 4.1.5 dargestellt. Im Gegensatz zur thermischen Belastung unter Stickstoff erscheint die Resonanz des roten Phosphors nur bei der niedrigsten Temperaturstufe von 610K. Der Rückstand wird zusätzlich von bereits entstandenen amorphen und kristallinen Mg-Phosphaten begleitet. Die quantitative Auswertung (siehe Abb. 4.1.6) für diese Temperaturstufe gibt für den roten Phosphor einen relativen P-Gehalt von ca. 72% an. Der restlicher Phosphoranteil wird von amorphen Mg-Orthophosphaten (ca. 4%), amorphen Mg-Diphosphaten (ca. 7%), amorphen (ca. 14%) und kristallinen (ca. 7%) Mg-Ketten-/Ringphosphaten gebildet.

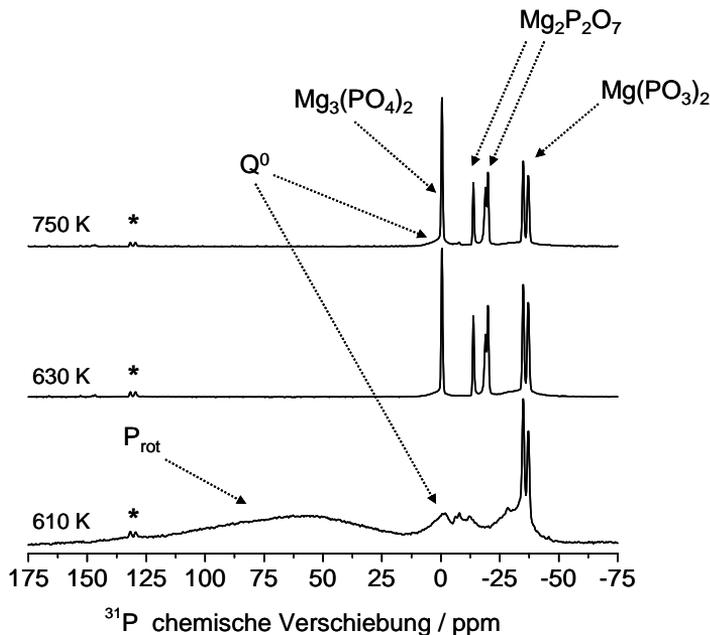


Abb. 4.1.5 ^{31}P -RSE-Spektren des binären Systems ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$). Die Proben wurden in Luft für 1h bei den angegebenen Temperaturen thermisch belastet. Die Zuordnung der einzelnen ^{31}P -NMR-Resonanzen wird in Tab. 4-1 aufgeführt. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch (*) gekennzeichnet. (Q^0 = amorphes Mg-Orthophosphat)

Bei höheren Temperaturen wird eine schnelle und vollständige Umsetzung des P_{rot} zu hauptsächlich kristallinen $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_2P_2O_7$ und $Mg(PO_3)_2$ erreicht. Die Summe der kristallinen Strukturen nimmt einen relativen Phosphoranteil von ca. 89% bei 630K, ca. 62% bei 670K, ca. 69% bei 750K und ca. 71% bei 770K ein. Hingegen verbleibt der relative Phosphoranteil amorpher Phosphate im unteren Drittel der jeweiligen Temperaturstufen, wobei amorphe Q^2 Gruppen in den ersten drei Temperaturstufen (610K mit ca. 13% bei 610K, ca. 17% bei 630K und ca. 26% bei 670K) dominierend sind. Mit höheren Temperaturstufen (750K und 770K) nimmt der relative amorphe Q^2 -Anteil ab, bei leichter Zunahme amorpher Q^0 - (von 7% P (670K) auf 13% P (770K)) und Q^1 -Gruppen (von 6% P (670K) auf 10% P (770K)).

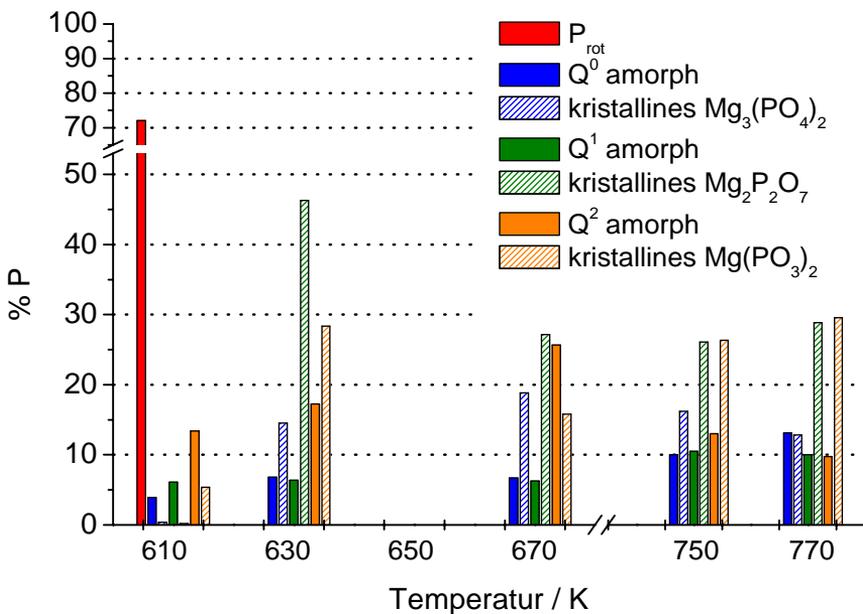


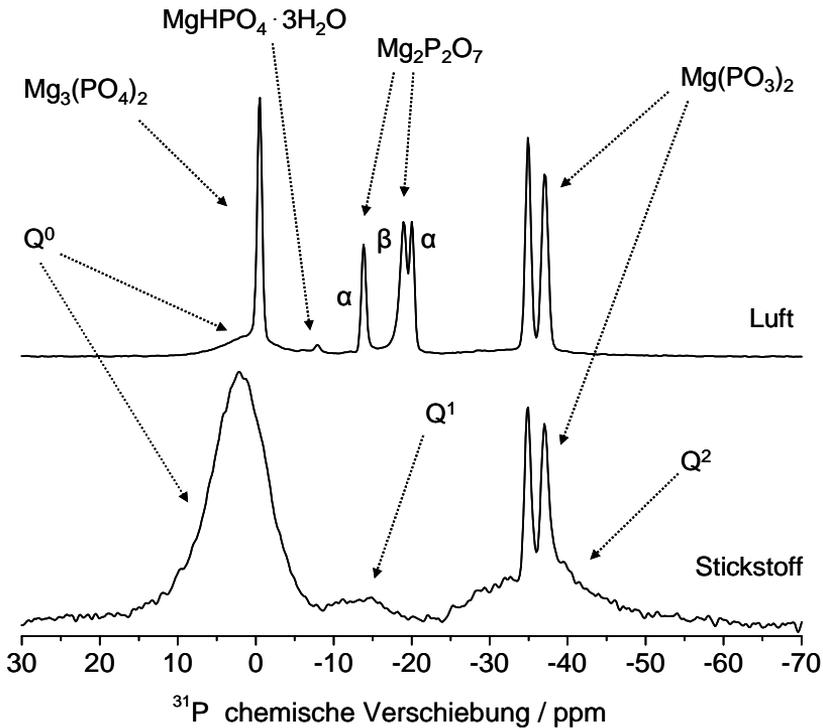
Abb. 4.1.6 Darstellung des relativen Phosphor-Anteiles im roten Phosphor und in den verschiedenen amorphen und kristallinen Magnesium-Phosphatphasen des binären Systems als Funktion der Temperatur. Die Proben wurden in Luft erhitzt.

Ein Vergleich der ^{31}P -RSE-Spektren, bei 770K in Luft und Stickstoff-Atmosphäre getempert, ist in Abb. 4.1.7 dargestellt. Die unter N_2 thermisch belastete Probe zeigt fast ausschließlich die Bildung amorpher Phosphatstrukturen (ca. 93% P, Abb. 4.1.4), wobei nur geringe Anteile an kristallinem $Mg(PO_3)_2$ (ca. 7% P) enthalten sind. Im Gegensatz dazu dominieren in der unter Luft erhitzten Probe die kristallinen Phosphatanteile. Eine Auflistung der einzelnen gemessenen Strukturen liefert Tab. 4-1.

Tab. 4-1 ^{31}P -NMR chemische Verschiebungen kristalliner Mg-Phosphate

Kristalline Mg-Phosphate	$\delta(^{31}\text{P})$ in ppm	Referenzen
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	-1	[97]
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-7,2	[98]
$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-14,0 und -20,3	[99]
$\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-19,2	[100]
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	-34,3 und -36,6	[101]

Die Signale bei -14 ppm und -20.5 ppm sind charakteristisch für die $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase. Das Auftauchen von zwei ^{31}P -NMR-Resonanzen lässt sich durch die Verknüpfung zweier kristallographisch nicht äquivalenter Q^1 -Einheiten in einem $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ -Anion begründen.

**Abb. 4.1.7** Vergleich der ^{31}P -RSE-Spektren des binären Systems ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$) getempert für 1h bei 770K in Luft (unten) und in Stickstoff-Atmosphäre (oben).

Die β -Phase entspricht der Hochtemperatur-Modifikation des Mg-Diphosphates. Der $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Bindungswinkel im $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ Anion liegt bei 180° , so dass die einzelnen Phosphateinheiten nach

außen symmetrisch wirken und mit der NMR-Spektroskopie nicht voneinander unterschieden werden können. Es resultiert daher eine einzelne Resonanz bei -19 ppm (Abb. 4.1.8).

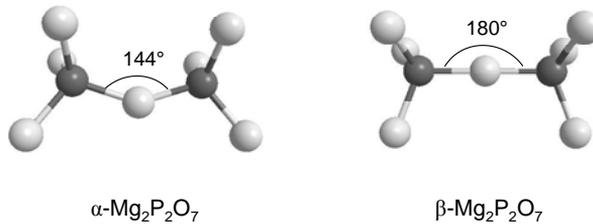


Abb. 4.1.8 Schematische Darstellung der $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ Anionen von α - und β - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [102]

Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Abbauprozessen in Luft und in Stickstoff zeigen die besondere Bedeutung von Sauerstoff auf. Fehlt zusätzlicher Sauerstoff aus der Luft, so resultieren hauptsächlich amorphe Phosphate, deren langsame Entstehung durch eine verzögerte Umwandlung des roten Phosphors zu erklären ist. Die einzige Sauerstoffquelle wird hier von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gestellt. Zudem wirkt sich der thermisch bedingte Abbau (Gl. 4-2) zu nicht brennbarem Magnesiumoxid (MgO) nachteilig auf die verfügbare Sauerstoffbilanz aus.



Steht aber zusätzlicher Sauerstoff aus der Atmosphäre zur Verfügung, so bilden sich kristalline Mg-Phosphatphasen.

4.1.4 NMR-Ergebnisse zum thermischen Abbau des HIPS-Systems in Stickstoff

4.1.4.1 ^{31}P -RSE-Untersuchungen

Die ^{31}P -RSE-Spektren des thermischen Abbaus des flammgeschützten Systems ($\text{HIPS}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$) in N_2 -Atmosphäre sind in Abb. 4.1.9 dargestellt. Der relative quantitative P-Anteil in den Q^n -Gruppen und im roten Phosphor in Abhängigkeit von der Temperatur wird in Abb. 4.1.10 dargestellt. Zusätzlich wird der verbliebene Masserückstand bezüglich der Temperaturstufen aufgezeigt.

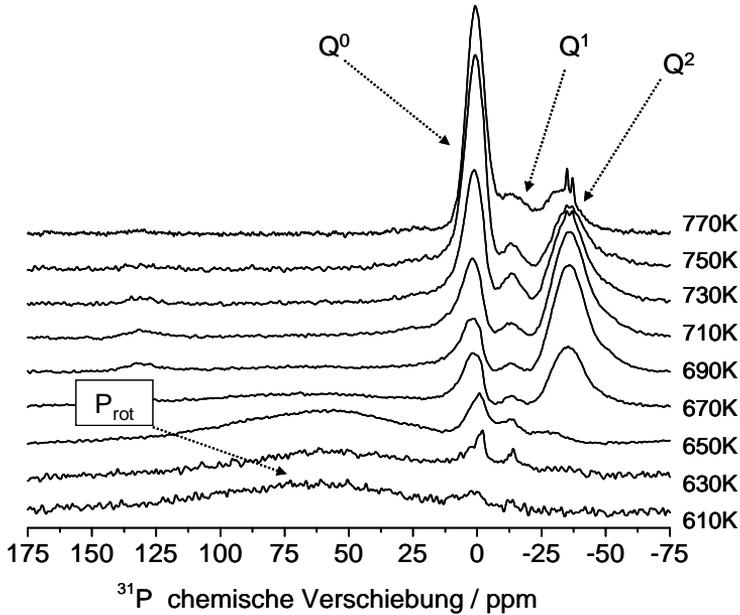


Abb. 4.1.9 ^{31}P -RSE-Spektren des Systems HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$ als Funktion der Temperatur. Die Proben wurden für 1h in Stickstoff-Atmosphäre thermisch belastet. (Q^0 = amorphes Mg-Orthophosphat; Q^1 = amorphes Mg-Diphosphat; Q^2 = amorphe Mg-Ketten-/Ringphosphate)

Die thermische Entwicklung des phosphorhaltigen Rückstandes zeigt einen sehr interessanten Verlauf. Zuerst ist festzuhalten, dass keine kristallinen Mg-Phosphate im Rückstand enthalten sind. Zwar findet man bei der höchsten thermischen Belastung (770K) kristallines $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ (Abb. 4.1.9, oberes Spektrum, schmales Dublett bei -35 ppm), aber ihr relativer Phosphat-Anteil liegt unterhalb 1% und kann daher für die weitere Interpretation bzw. Diskussion vernachlässigt werden.

Mit zunehmender Temperatur geht die Entwicklung des P-haltigen, amorphen Rückstandes in Richtung niedermolekularer Mg-Orthophosphate. Aufgrund ihrer temperaturabhängigen Zunahme und ihrer dominierenden Präsenz bei den höchsten thermischen Belastungen von ca. 62% P bei 750K und ca. 59% P bei 770K (siehe Abb. 4.1.10) werden sie als stabilste amorphe Phosphateinheit im thermisch zersetzten Rückstand erkannt. Gleichzeitig nimmt der relative P-Anteil amorpher Ketten- und Ringphosphate mit steigender Hitze schrittweise zu und erreicht ein Maximum bei 710K (ca. 58%). Es folgt eine Abnahme mit zunehmender thermischer Belastung auf ca. 23% P bei der höchsten Temperaturstufe von 770K.

Die Entwicklung der Q^1 -Gruppen ist bis zu einer Temperatur von 750K unauffällig. Der relative P-Anteil bewegt sich bis zu dieser Temperatur unterhalb 6%. Erst bei der höchsten thermischen Belastung nimmt der relative P-Anteil der Q^1 -Gruppen abrupt auf ca. 17% zu. Offensichtlich werden die instabileren Ketten-/Ringphosphate (Q^2) bei dieser thermischen Belastung aufgebrochen, wodurch verstärkt amorphe Mg-Diphosphate (Q^1) gebildet werden.

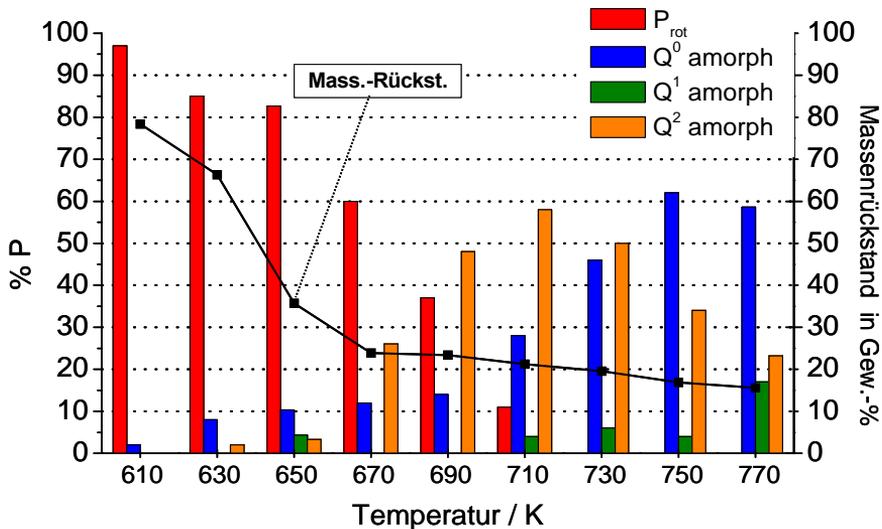


Abb. 4.1.10 Darstellung des relativen Phosphor-Anteiles in den verschiedenen Q^n -Gruppen (amorph) und im roten Phosphor der thermischen Rückstände getempert in Stickstoff-Atmosphäre. Zum Vergleich wird der Massenrückstand in Gew.-% der thermisch abgebauten Proben angegeben. Kristallines $Mg(PO_3)_2$ wurde nur bei der höchsten Temperaturstufe von 770K gefunden; auf die quantitative Darstellung wurde aufgrund des geringen Bestandes (ca. 1% P) verzichtet.

Erst die quantitative Auswertung (Abb. 4.1.10) führt die langsame Umsetzung des roten Phosphors an. Bis zu einer Temperatur von 710K ist P_{rot} mit ca. 11% P im thermisch abgebauten Rückstand enthalten. Der schleppende Abbau wird durch die Abwesenheit von Sauerstoff begründet, so dass die Umsetzungsmöglichkeit zu Mg-Phosphat limitiert ist. Folglich wird P_{rot} vermehrt in die Gasphase abgegeben und verbleibt zudem unverändert im Rückstand.

Die temperaturabhängige Entwicklung des Massenrückstandes in Abb. 4.1.10 ist mit einer gleichzeitigen Abnahme des roten Phosphors verbunden, welcher einerseits in die Gasphase abgegeben wird und andererseits die Bildung fester Mg-Phosphate im Rückstand fördert. Auffällig ist aber, dass der Hauptabbauschritt des Polymers (610K bis 670K) bei Anwesenheit des roten Phosphors und vor der Ausbildung der amorphen Mg-Phosphatgruppen erfolgt. Erst wenn

der Masserückstand auf ca. 20 Gew.-% (730K) gefallen ist, wird eine vollständige Ausbildung der schützenden Mg-Phosphatstrukturen erreicht.

4.1.4.2 ^{13}C -CPMAS-Untersuchungen

Im Folgenden werden ^{13}C -CPMAS-Ergebnisse der thermischen Rückstände aus den unter Stickstoff-Atmosphäre getemperten, flammgeschützten System HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / P_{rot} präsentiert. Die Spektren geben den organischen Rückstand der thermisch abgebauten Proben wieder und weisen auf den Abbaumechanismus der Polymermatrix hin. Des Weiteren werden diese Ergebnisse mit den ^{31}P -RSE-Spektren verglichen, um Informationen zu den strukturellen Veränderungen der in dem Polymer eingebetteten Flammschutzmittel ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ und P_{rot}) zu gewinnen.

In Abb. 4.1.12 (oben) ist das ^{13}C -NMR-Spektrum der thermisch unbehandelten Probe aufgeführt. Im HIPS liegt das PS in einer Polybutadien-Kautschukphase vor, bei dem der PS-Anteil einen deutlichen Überschuss einnimmt [75]. Die Kautschukphase, bestehend aus 1,3-Butadien, liegt dispergiert in einer zusammenhängenden Polystyrolmatrix als Styrol-Butadien-Propfcopolymer vor [103]. Interessanterweise können durch das ^{13}C -CPMAS-Experiment nur die ^{13}C -Resonanzen des Polystyrols (PS) erfasst werden (Abb. 4.1.11).

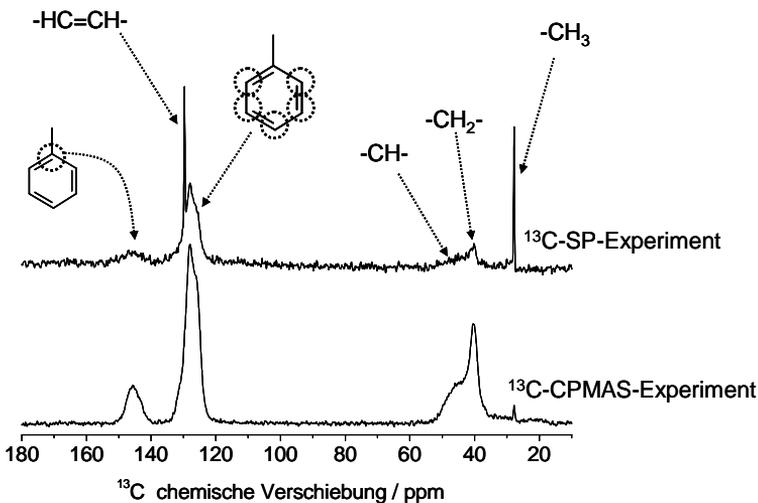


Abb. 4.1.11 Vergleich der ^{13}C -Spektren von HIPS nach unterschiedlicher Anregungstechnik ^{13}C -CPMAS (unten) und ^{13}C -SP (oben). Durch die direkte Anregung mittels SP-Experiment werden zusätzlich die hochmobilen ^{13}C -Atome des Polybutadiens detektiert

Das niedermolekulare 1,3-Butadien weist aufgrund seiner geringen Größe eine hohe Dynamik auf, die sich in einer erheblichen Reduktion der heteronuklearen dipolaren Kopplung zwischen Kohlenstoff und Protonen äußert. Aus diesem Grund können die ^{13}C -Resonanzen mit einem auf der heteronuklearen Kopplung basierenden Experiment nur schwer erfasst werden. Als Ergebnis erscheinen keine ^{13}C -Resonanzen des Polybutadiens im ^{13}C -Spektrum, wohl aber bei einer direkten Anregung durch das ^{13}C -SP-Experiment.

Sämtliche Kohlenstoffsignale des PS können dem ^{13}C -CPMAS-Spektrum der unbelasteten Probe (Abb. 4.1.12 oben) zugeordnet werden. Die aromatischen Kohlenstoffresonanzen erscheinen bei 149 ppm (quaternärer Kohlenstoff, welcher mit dem Polymerrückgrat verbunden ist) und bei 135 ppm (restliche sp^2 hybridisierten Kohlenstoffe). Die aliphatischen CH_2 - und CH -Gruppen ergeben Signale bei 32 ppm bzw. 50 ppm. Als zusätzliche aliphatische Gruppe wurde CH_3 als Endgruppe der PS-Polymerkette identifiziert, welche aufgrund ihrer hohen Mobilität einen isotropen Charakter annimmt und somit als sehr schmales Signal bei 28 ppm zur Resonanz kommt. Zu dem wird eine große Anisotropie der aromatischen Kohlenstoffe beobachtet, deren Rotationsseitenbänder (*) in Abstand von 10kHz (ca. 66 ppm) und 20kHz von der Zentralresonanz über das gesamte Spektrum verteilt sind.

Die ^{13}C -CPMAS-Spektren der Proben, bei 610K, 630K und 650K erhitzt, zeigen eine starke Ähnlichkeit zur ungetemperten Probe (Abb. 4.1.12, oben). Die fehlende CH_3 -Resonanz und das schwächere S/N-Verhältnis bei doppelter Anzahl der Akkumulationen weisen auf den beginnenden Abbau des Polymers hin. Zu diesem Zeitpunkt ist der eingebaute rote Phosphor noch zu einem hohen Anteil (90% P) im Rückstand enthalten (Abb. 4.1.10).

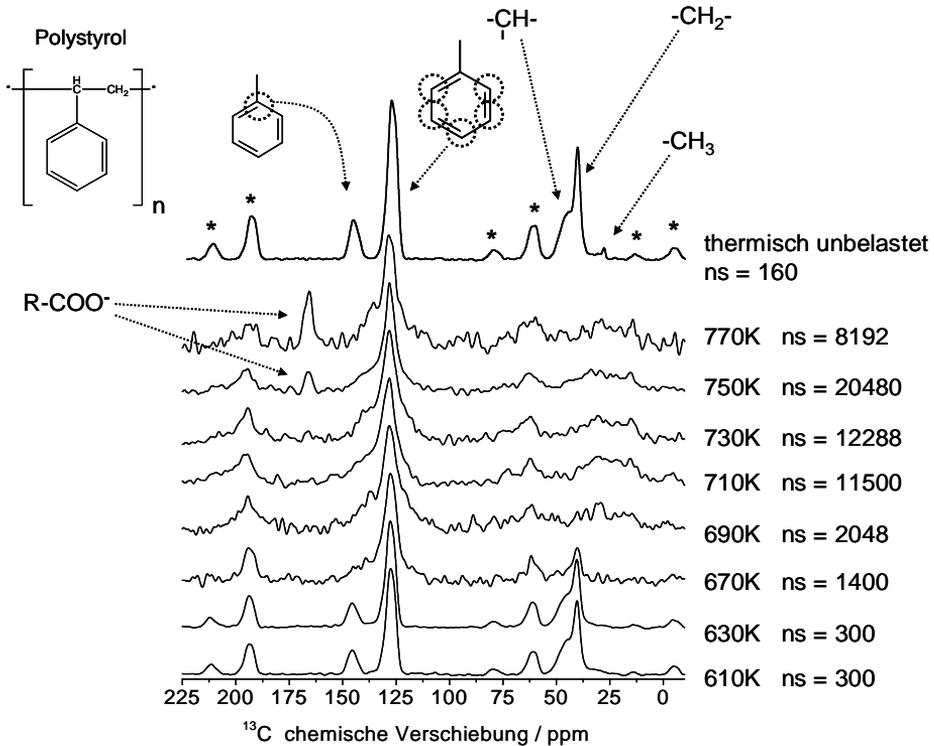


Abb. 4.1.12 ^{13}C -CPMAS-Spektren des flammgeschützten Systems $\text{HIPS}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$ als Funktion der Temperatur. Die Probenserie wurde für 1h in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Zum Vergleich wurde das ^{13}C -CPMAS-Spektrum (oben) einer thermisch unbelasteten Probe dargestellt. Die Spektren wurden auf die max. Amplitude normiert. Um die Signalzuordnung zu ermöglichen, wird die Strukturformel von Polystyrol angegeben. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch (*) gekennzeichnet. (ns = Anzahl der Akkumulationen)

Die nächst höhere Temperaturstufe (670K) ist durch ein sehr schwaches S/N-Verhältnis geprägt, obgleich die Anzahl der Akkumulation um den Faktor fünf erhöht wurde. Die organischen Bestandteile haben sich zu einem großen Teil zersetzt und verflüchtigt, wie sich dem Masserückstand aus Abb. 4.1.10 entnehmen lässt. Der zersetzte Kohlenstoffrückstand enthält neben ungeordneten aromatischen Strukturen (breite Resonanz bei 128 ppm) schwache CH- und CH_2 -Strukturen des PS. Die Resonanz des quaternären Kohlenstoffs, welche den Aromaten mit dem Polymerückgrat verbindet, ist im Spektrum nicht mehr enthalten, so dass die Polystyrol-Struktur als solche nicht mehr existent ist. Stattdessen erscheint im Bereich zwischen 110 ppm und 150 ppm eine neue breite Resonanz, die Graphit zugeordnet wird [104, 105]. Der bei dieser Temperatur vorstatten gehende starke Abbau der Polymermatrix wird begleitet durch massive strukturelle Veränderungen auf der Phosphorseite (siehe Abb. 4.1.9).

Während der eingebaute rote Phosphor die ^{31}P -RSE-Spektren bis zu einer Temperatur von 650K dominiert, ist bei Temperaturen $\geq 650\text{K}$ eine zunehmende Entwicklung in Richtung niedermolekularer, amorpher Phosphate (Q^0 und Q^1) zu verzeichnen.

Mit steigender thermischer Belastung (750K) wird das Polymer zunehmend abgebaut. Die aliphatischen Signale des Polymerrückgrats, die zwischen 40 ppm und 50 ppm erscheinen, sind nicht mehr präsent. Stattdessen wird der aliphatische Verschiebungsbereich von einer extrem breiten Resonanz (0 ppm bis 55 ppm) überdeckt. Aufgrund seines amorphen Charakters scheint dieses Signal sich aus einer Summe verschiedenen, breiter Signalen zu ergeben. Außerdem sind aromatische Strukturen (starke Resonanz bei 130 ppm) und Graphit dem Rückstand erhalten geblieben.

Die ^{13}C -CPMAS-Spektren der Temperaturstufe von 750K und der nächst höheren Temperaturstufe von 770K weisen die Bildung einer neuen Struktur auf, deren Signal bei ca. 168 ppm erscheint und daher typischerweise Carboxylgruppen (R-COO) zugeschrieben wird [106].

4.1.4.3 ^1H -RSE-Untersuchungen

Für NMR-Experimente sind Protonen aufgrund ihres großen magnetischen Momentes, ihr großes Dipolmoment und ihrer großen natürlichen Häufigkeit grundsätzlich die am besten geeigneten Kerne. Jedoch führen eben diese Parameter in anisotropen Systemen zu homogen verbreiterten ^1H -RSE-Spektren [107, 108]. Der Grund liegt in einer schnellen Spindiffusion in allen Teilen des Spinsystems, die durch starke homonukleare dipolare Kopplungen zwischen vielen Protonen erreicht wird. Verbreiterte Signale können durch homonukleare Entkopplungssequenzen und/oder MAS nur unzureichend reduziert werden [109, 110].

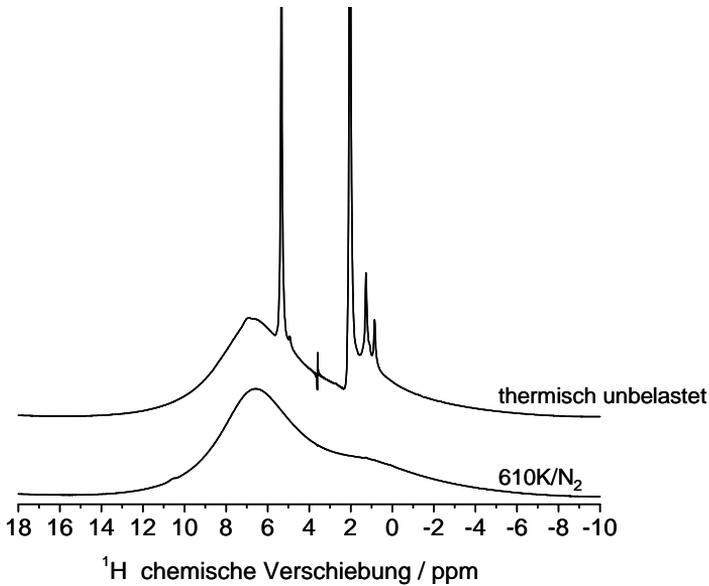


Abb. 4.1.13 ^1H -RSE-Spektren des flammgeschützten HIPS im Vergleich. Das obere Spektrum zeigt die thermisch unbelastete Probe und das untere Spektrum eine getemperte Probe bei 610K unter Stickstoffatmosphäre.

Die ^1H -RSE-Experimente sind trotz dieser schwierigen Voraussetzungen an den thermisch belasteten Proben des flammgeschützten Systems durchgeführt worden; der Informationsgehalt der ^1H -RSE-Spektren ist als sehr gering anzusehen und wird daher nur am Rande diskutiert. Lediglich der direkte Vergleich zwischen der thermisch unbelasteten Probe und der ersten Temperaturstufe von 610K macht den Abbau der Kautschukphase (Polybutadien) des Polymers deutlich. Wie aus Abb. 4.1.13 ersichtlich ist, fehlen nach der thermischen Belastung die scharfen Resonanzen des Polybutadiens. Im ^1H -RSE-Spektrum (unten) wird nur noch thermisch angegriffener PS-Rückstand und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ detektiert.

4.1.5 NMR-Studie zum thermischen Abbau des flammgeschützten HIPS-System in Luft

4.1.5.1 ^{31}P -RSE-Untersuchungen

Wie aus den ^{31}P -RSE-Spektren (Abb. 4.1.14) der ersten beiden Temperaturstufen 610K und 630K hervorgeht, dominiert der rote Phosphor mit seiner charakteristischen breiten ^{31}P -Resonanz.

Erst das Spektrum der Probe bei 670K getempert zeigt den vollständig umgesetzten roten Phosphor. Neben geringen kristallinen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (ca. 7% P) und $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ca. 2% P) sind hauptsächlich amorphe Q^0 - (ca. 23% P), Q^1 - (ca. 17% P) und Q^2 -Einheiten (ca. 51% P) in der Probe enthalten. Der relative quantitative Phosphoranteil kann der Abb. 4.1.15 entnommen werden.

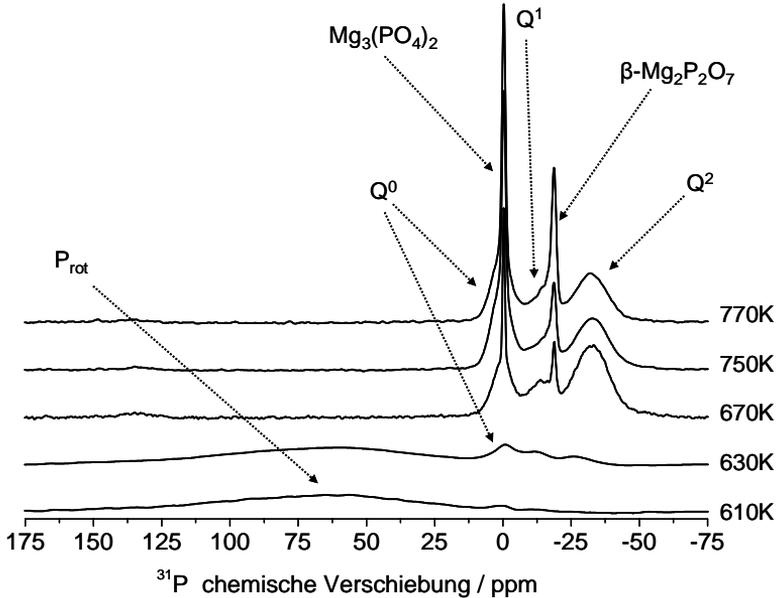


Abb. 4.1.14 ^{31}P -RSE-Spektren des Systems HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$ als Funktion der Temperatur. Die Proben wurden für 1h in Luft thermisch belastet. (Q^0 = amorphes Mg-Orthophosphat; Q^1 = amorphes Mg-Diphosphat; Q^2 = amorphe Mg-Ketten-/Ringphosphate)

Steigende thermische Belastung auf 750K reduziert den relativen P-Anteil der amorphen Ketten-/Ringphosphate um ca. 18% auf ca. 33% zugunsten niedermolekularer Q^0 -Gruppen, deren relativer P-Anteil um ca. 9% auf ca. 32% zunimmt. Zudem wächst der relative P-Anteil der kristallinen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - (ca. 12%) und $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - (ca. 3%) Strukturen an.

Bei maximaler thermischer Belastung von 770K sinkt der relative P-Anteil amorpher Q^0 -Gruppen um ca. 6% und Q^2 -Gruppen um ca. 2%, während der relative P-Anteil von kristallinem $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und kristallinem $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zunehmend auf ca. 16% und ca. 7% ansteigt.

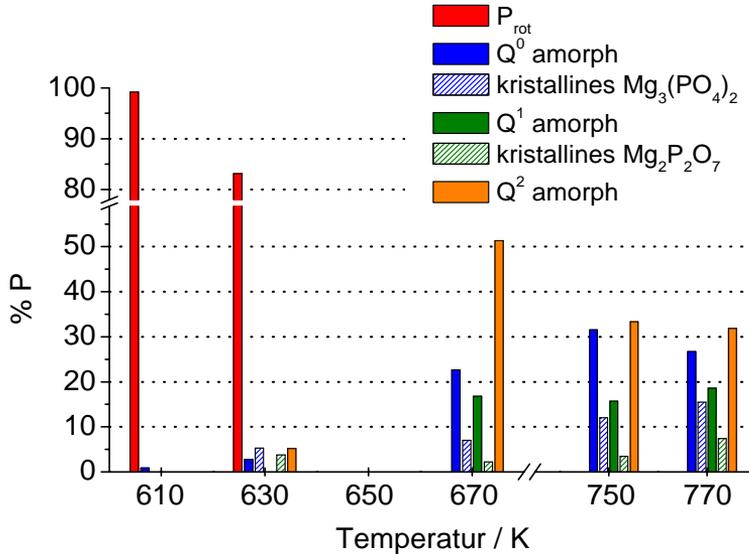


Abb. 4.1.15 Darstellung des relativen Phosphor-Anteiles im roten Phosphor und in den verschiedenen amorphen und kristallinen Magnesiumphosphat-Phasen des flammgeschützten Systems HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$ als Funktion der Temperatur. Die Proben wurden 1h in Luft getempert.

Im Gegensatz zur thermischen Belastung in Stickstoff führt der Temperprozess in aerober Atmosphäre zusätzlich zu kristallinen Mg-Phosphatstrukturen. Allerdings ist der Phosphor-Abbau bzw. -Umbau hauptsächlich durch amorphe Mg-Phosphatphasen geprägt, deren relativer Anteil bei der höchsten Belastung von 770K einen relativen P-Anteil von ca. 77% ausmacht.

Thermische Belastungen von 670K bis 770K führen im Bereich von -14 ppm bis -20 ppm zur Bildung kristalliner $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phasen nebst amorphen Q^1 -Gruppen. Interessanterweise entsteht beim Abkühlen der Probe kein kristallines $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, das durch das Fehlen der charakteristischen Resonanzen bei -14 ppm und -20 ppm geschlossen werden kann. Der Phosphor-Abbau nimmt somit, anders als das binäre System ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$), bei der eine Mischung aus α - und $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phasen identifiziert wurde, unter den gleichen thermischen Bedingungen in Luft eine anderweitige Entwicklung an. Ein weiterer signifikanter Unterschied zum Abbau des binären Systems zeigt sich in der Ausbildung amorpher Mg-Phosphatphasen (besonders Q^2).

4.1.5.2 ^{13}C -CPMAS-Untersuchungen

Die ^{13}C -CPMAS-Spektren (Abb. 4.1.14) der in Luft thermisch belasteten Proben zeigen eine große Ähnlichkeit zum Temperprozess unter Stickstoffbedingungen (Abb. 4.1.12). Die Abbauprodukte sind die gleichen, da die ^{13}C -Resonanzen an den entsprechenden Stellen erscheinen. Jedoch beginnt ein forcierter Abbauprozess bereits bei der ersten Temperaturstufe von 610K, wie dem schwächeren S/N-Verhältnis im Vergleich zur ungetemperten Probe zu entnehmen ist.

Die zweite Temperaturstufe von 630K zeigt, dass die ^{13}C -Resonanzen des Polymerrückgrats (CH_2 bei 32 ppm und CH bei 50 ppm) und des quaternären Kohlenstoffes bei 149 ppm im Spektrum nicht mehr enthalten sind. Die Signalform entspricht dem Spektrum der Probe mit 750K unter N_2 -Bedingungen getempert (siehe Abb. 4.1.12). Weitere thermische Belastung führt zu einer vollständigen Zersetzung des Polymers. Neben hoch ungeordneten aromatischen und aliphatischen Strukturen werden neue Strukturen identifiziert:

- Graphit, breite Resonanz im Bereich von 110 ppm bis 150 ppm
- Carboxylgruppen, schwache Resonanz bei ca. 170 ppm, welche sich deutlich vom Rauschen des NMR-Spektrums abhebt. Der Carboxyl-Bestand steigt mit zunehmender Temperatur zu, wie der steigenden Intensität der Signalamplitude zu entnehmen ist.

Die Abnahme des S/N-Verhältnisses mit zunehmender Temperatur begründet sich durch den Abbauprozess des Polystyrols, bei dem Styrol, Styrolerivate, Toluol, CO_2 und H_2O in die Gasphase gelangen [17, 111]. Dadurch verbleiben weniger Kohlenstoffatome im Rückstand mit dem Ergebnis, dass bei gleicher Anzahl an Akkumulationen ($n_s=11500$, 670K – 770K) weniger ^{13}C -Atome detektiert werden.

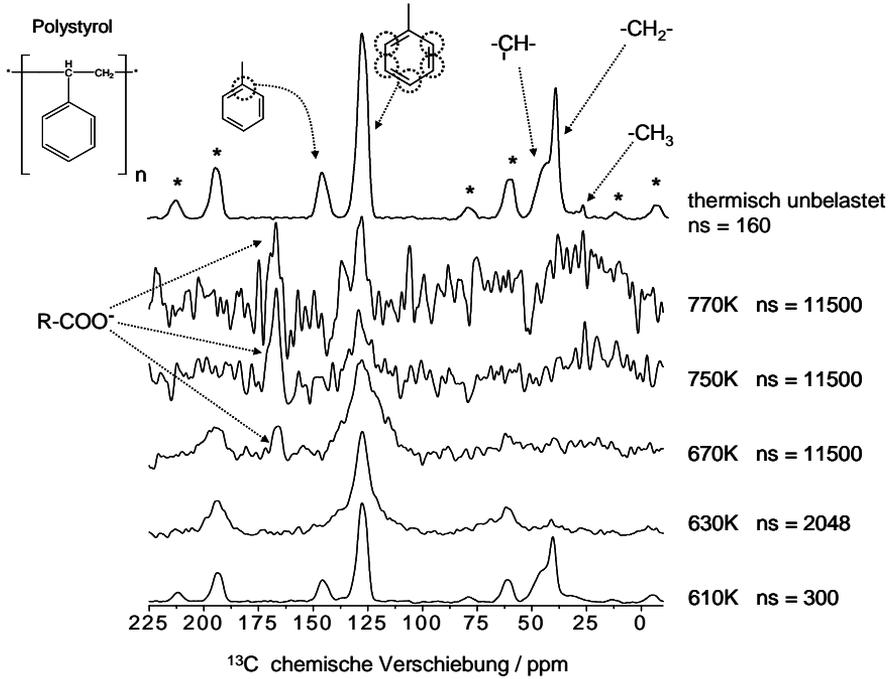


Abb. 4.1.16 ^{13}C -CPMAS-Spektren des flammgeschützten Systems HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / P_{rot} als Funktion der Temperatur. Die Probenserie wurde für 1h in Luft thermisch belastet. Zum Vergleich wurde ein NMR-Spektrum (oben) einer thermisch unbelasteten Probe dargestellt. Um die Signalzuordnung zu ermöglichen, wird die Strukturformel von Polystyrol angegeben. Die Spektren wurden auf die max. Amplitude normiert. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch (*) gekennzeichnet. (ns (*engl.* number of scans) = Anzahl der Akkumulationen)

4.1.5.3 ^1H -RSE-Untersuchungen

Die Ergebnisse der ^1H -NMR-Untersuchungen führen zu keinem zusätzlichen Informationsgewinn und werden daher nicht aufgeführt. Das ^1H -RSE-Spektrum der ersten Temperaturstufe in Stickstoff (610K/ N_2) getempert, entspricht der ersten Temperaturstufe in Luft (610K/Luft). Der Vergleich in Abb. 4.1.13 kann daher ebenso auf die thermische Belastung in Luft bezogen werden. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass bei einer thermischen Behandlung von 610K die Polybutadien-Anteile im HIPS abgebaut sind.

4.1.6 Verbrennungstests im Cone Calorimeter

4.1.6.1 Allgemein

Für die NMR-Messungen wurden jeweils zwei Proben nach dem Verbrennungstest entnommen. Zunächst wurde ein loser schwarzer Rückstand (lose Kruste) vom oberen Teil der Probe entnommen („abgewischt“), welcher zuvor die volle thermische Belastung erfahren hatte. Anschließend wurde von der darunter liegende Schicht Material abgekratzt, die der Pyrolysezone zugeordnet wird. Durch die zwei verschiedenen Brandzeiten mit der jeweils zweifachen Probenentnahme werden unterschiedlich stark thermisch belastete Proben erhalten, die Informationen bezüglich der Hitzedurchdringung und des Phosphoranteils in P_{rot} und Q^n -Gruppen der untersuchten Probe liefern.

4.1.6.2 ^{31}P - und ^{13}C -CPMAS -Untersuchungen an Brandrückständen

Aus den in der Pyrolysezone herrschenden anaeroben Bedingungen sollten aus den bereits gewonnen Erfahrungen mit den Temperprozessen in N_2 -Atmosphäre reine amorphe Mg-Phosphate resultieren. Wider Erwarten dominiert der rote Phosphor die ^{31}P -RSE-Spektren der Pyrolysezone (siehe Abb. 4.1.17).

Eine Verlängerung der thermischen Belastung um ca. 50s führt nur zu einer geringen Zunahme der amorphen Mg-Orthophosphate (von ca. 9% P auf ca. 14% P vom gesamten P-Bestand) wie aus Abb. 4.1.17 zu entnehmen ist; andere Q^n -Gruppen werden nicht gebildet. Begründet wird diese Tatsache damit, dass einerseits die Dauer und die Stärke des externen Wärmeeintrages nicht ausreichen, um P_{rot} schneller umzusetzen, und andererseits, dass eventuell Material vom thermisch unbelasteten Bereich der Probe (unterhalb Pyrolysezone, siehe dazu Abb. 3.1.4) entnommen wurde. Dadurch würde der Anteil an nicht umgesetztem P_{rot} in der Pyrolysezone erhöht. Vergleiche dieser Spektren mit den Spektren aus den Temperprozessen im Ofen geben eine deutliche Ähnlichkeiten mit den unter N_2 thermisch belasteten Proben bei 630K wieder (siehe Abb. 4.1.10), so dass für diese Probenschicht ein anaerober Abbaumechanismus belegt wird.

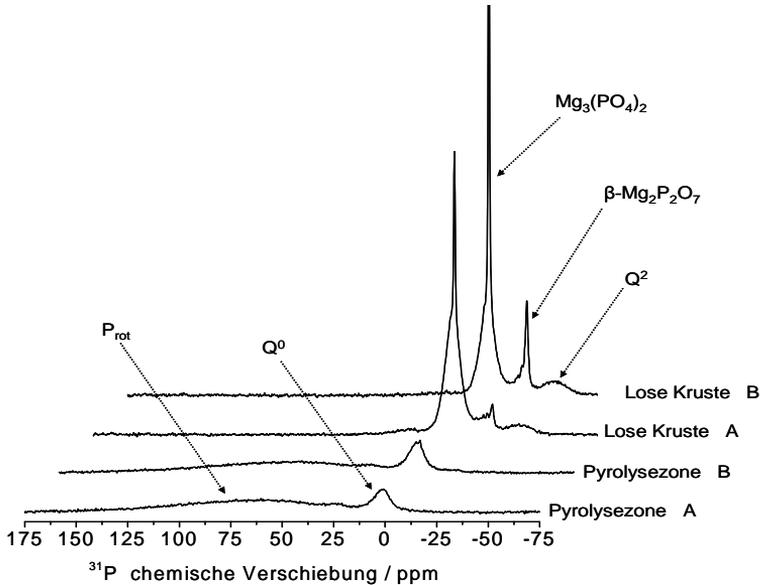


Abb. 4.1.17 ^{31}P -RSE-Spektren des flammgeschützten Systems HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$. Die Proben wurden im Cone Calorimeter bei einem Wärmefluss von $50\text{kW}/\text{m}^2$ für eine Zeit von 100s A und 150s B verbrannt und mit Stickstoffgas abgelöscht. Lose Kruste entspricht dem oberen Teil der Probe; Pyrolysezone entspricht dem darunter befindlichem Material.

Die NMR-Ergebnisse der losen Kruste zeigen aufgrund der starken thermischen Belastung ein anderes Resultat als aus den Temperprozessen im Ofen. Wie aus den ^{31}P -RSE-Spektren (Abb. 4.1.17) hervorgeht, liegt kein roter Phosphor mehr in der losen Kruste vor. Neben geringen Anteilen an kristallinem $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, wird das Spektrum stattdessen von amorphen Mg-Orthosphaten (Q^0) dominiert, die bei einer Dauer von 100s einen relativen P-Anteil von ca. 67% einnehmen. Länger andauernder Hitzeeintrag reduziert den relativen P-Anteil der Q^0 -Gruppen auf ca. 46%.

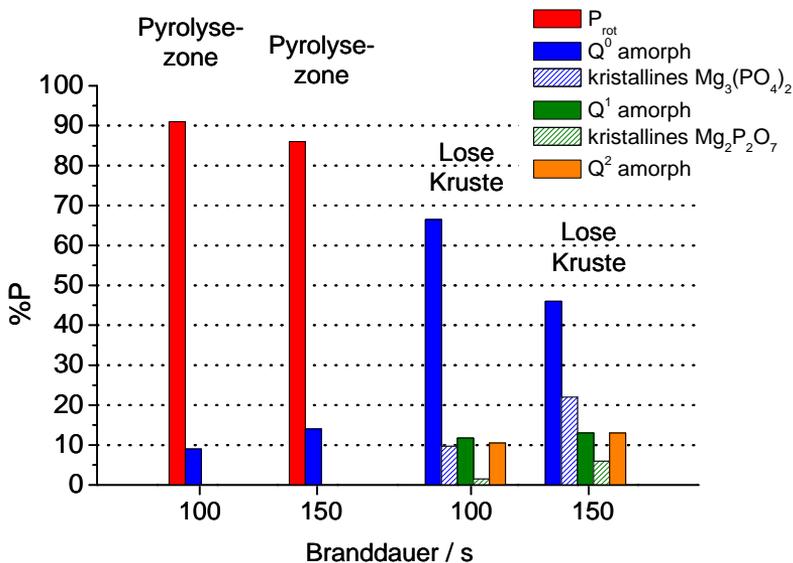


Abb. 4.1.18 Darstellung des relativen Phosphor-Anteiles im roten Phosphor und in den verschiedenen amorphen und kristallinen Magnesiumphosphat-Phasen des flammgeschützten Systems HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot} nach einem Verbrennungsversuch (Branddauer 100s und 150s) im Cone Calorimeter (50kW/m²). Lose Kruste entspricht dem oberen Teil der Probe; Pyrolysezone entspricht dem darunter befindlichem Material.

Die Bildung von kristallinen Mg₃(PO₄)₂- und kristallinen β-Mg₂P₂O₇-Phasen bestätigen den Trend aus den Temperversuchen im Ofen in Luft. Hohe Temperaturen und zusätzlicher Sauerstoff aus der Luft sind notwendig, um kristalline Phosphatstrukturen zu bilden, deren relativer P-Anteil mit zunehmender Temperatur ansteigt. Während der relative P-Anteil der losen Kruste nach 100s Branddauer ca. 12% kristalliner Phosphat-Strukturen aufweist, kommt es bei einer Belastung von 150s zu einem sprunghaften Anstieg dieser Phasen auf ca. 28%. Zwar nimmt der kristalline Phosphat-Anteil mit längerer Verbrennungsdauer in der losen Kruste deutlich zu, jedoch zeigt die quantitative Auswertung des relativen P-Anteiles, dass die amorphen Mg-Phosphate (Q⁰, Q¹ und Q²) den dominierenden Phasenbestand im anorganischen Rückstand stellen (bei 150s Branddauer ca. 72%).

Auffällig ist das Auftreten kristalliner Mg-Phosphatphasen in der losen Kruste, was auf einen Oxidationsprozess und somit aeroben Abbaumechanismus hindeutet. Daraufhin wurde eine Probe des flammgeschützten Systems bei einer Temperatur von 970K in Stickstoff für 1h thermisch belastet (siehe Abb. 4.1.19), um das Phasenverhalten der Mg-Phosphate bei besonders hohen Temperaturen und anaeroben Bedingungen zu untersuchen.

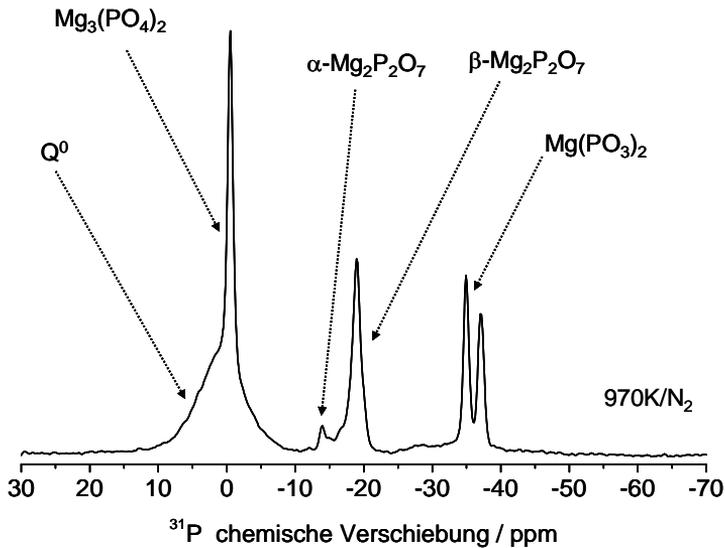


Abb. 4.1.19 ^{31}P -RSE-Spektrum einer im Simon-Müller Ofen getemperten Probe des flammgeschützten Systems HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$ nach einer thermischen Belastung von 970K in Stickstoff-Atmosphäre.

Interessanterweise ist das ^{31}P -NMR-Spektrum in Abb. 4.1.19 von kristallinen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, α - und β - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ -Phasen geprägt, welches deutlich Ähnlichkeit mit den ^{31}P -NMR-Spektren des binären System $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$ getempert in Luft aufweist (siehe Abb. 4.1.5). Durch diesen Temperversuch in N_2 konnte gezeigt werden, dass Kristallisationsprozesse unter anaeroben Bedingungen möglich sind und keinen zusätzlichen Sauerstoff aus der Luft benötigen. Daher wird für das Auftreten von kristallinen Phosphatphasen in der losen Kruste (Abb. 4.1.17) ein anaerober Abbaumechanismus angenommen. Insgesamt konnten die NMR-Daten aus den Cone Calorimeter-Versuchen die von Braun *et al.* [17] für das System HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$ ermittelten anaeroben Abbaumechanismus bestätigen.

Das ^{13}C -CPMAS-Spektrum der Pyrolysezone (Abb. 4.1.20, unten) zeigt ein thermisch kaum belastetes Polymer und entspricht dem ^{13}C -CPMAS-Spektrum der Probe bei 630K in Stickstoff-Atmosphäre getempert (Abb. 4.1.12). Ungeordnete Strukturen sind nur zu einem geringen Anteil vorhanden.

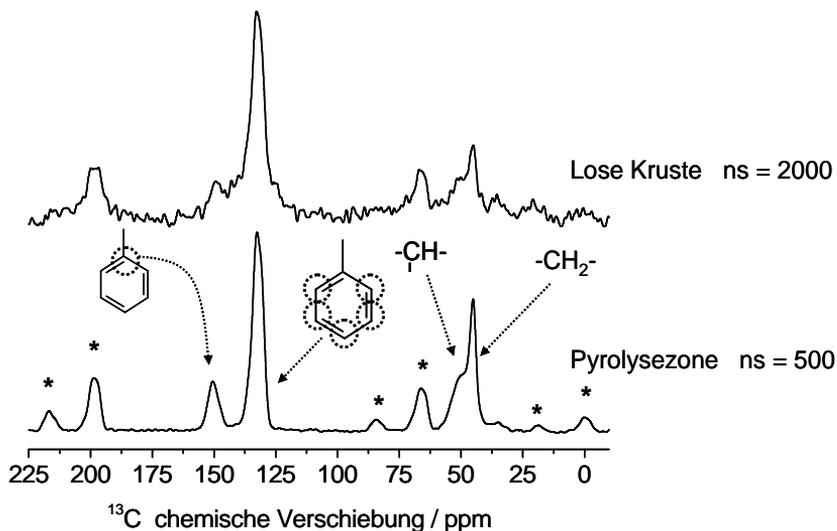


Abb. 4.1.20 ^{13}C -CPMAS-Spektren des flammgeschützten Systems HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot}. Die Proben wurden im Cone Calorimeter bei einem Wärmefluss von 50kW/m² verbrannt und nach 150s mit Stickstoffgas abgelöscht. Lose Kruste entspricht dem oberen Teil der Probe; Pyrolysezone entspricht dem darunter befindlichem Material. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch (*) gekennzeichnet. Die Spektren wurden auf die max. Amplitude normiert. (ns= Anzahl der Akkumulation)

Das ^{13}C -CPMAS-Spektrum der losen Kruste (Abb. 4.1.20, oben) ist durch ein geringeres S/N-Verhältnis geprägt. Die Anzahl der Akkumulationen mussten um den Faktor vier erhöht werden, um ein auswertbares ^{13}C -CPMAS-Spektrum zu erhalten. Trotz des Rauschens sind unzweifelhaft Rückstände von Polystyrol zu erkennen. Alle Polystyrol-typischen Resonanzen sind erhalten geblieben. Jedoch deuten die Anzahl der Akkumulationen und das schwache S/N-Verhältnis auf einen ebenso starken Polymerabbau hin. Nur sind die Zersetzungsprodukte weniger in der Festphase enthalten, denn in der Gasphase zu finden.

4.1.6.3 Besondere Oxidationsprozesse beim Verbrennungstest

Erste ^{31}P -NMR Untersuchungen an verbrannten Rückständen des flammgeschützten System aus dem Cone Calorimeter wiesen neben den bereits bekannten Strukturen aus den Temper-versuchen noch zusätzlich kristallines $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ auf (Abb. 4.1.21, rotes Spektrum). Die Signalzuordnung ergibt sich aus der isolierten Resonanz bei -14 ppm und der angedeuteten Schulter bei -20 ppm. Offensichtlich gelangte nach dem Verbrennungsprozess während des relativ langsamen Abkühlungsprozess Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre an die heiße Probenglut (Nachglühen), der die Bildung von kristallinem $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ auf Kosten amorpher Q²-Gruppen

fördert. Der dadurch manipulierte Phosphor-Phasenbestand würde zu Gunsten kristalliner Strukturen ausfallen. Das Ergebnis würde auf einen aeroben Abbaumechanismus schließen lassen, da kristallines $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nur bei Temperprozessen mit zusätzlich verfügbarem Sauerstoff (Luft) entsteht (Abb. 4.1.7).

Um diese Nachglüheffekte zu unterbinden, wurde eine Apparatur entwickelt, in der der Brennbereich des Cone Calorimeters in einer Kammer eingeschlossen vorliegt. Nach Abschluss des Brennpzesses wird die Kammer mit N_2 -Gas geflutet, mit dem Ziel, nachfolgende Oxidationsreaktionen mit der Atmosphäre zu unterbinden und die Reaktions- bzw. Abbauprozesse im Rückstand zu stoppen.

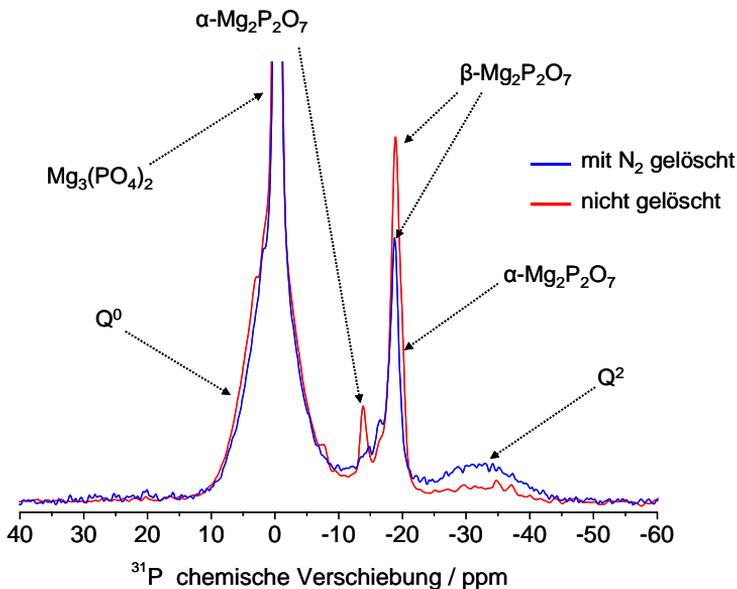


Abb. 4.1.21 ^{31}P -RSE-Spektren des flammgeschützten Systems HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{rot}}$. Die Proben wurden im Cone Calorimeter bei einem Wärmefluss von $50\text{kW}/\text{m}^2$ verbrannt. Das blaue Spektrum zeigt eine mit N_2 abgelöschte Probe, während das rote Spektrum eine ungelöschte Probe darstellt. Die Spektren wurden auf die max. Amplitude normiert.

Wie in Abb. 4.1.21 (blaues Spektrum) deutlich wird, fehlen die Resonanzen des $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in der mit Stickstoff abgelöschten Probe. Stattdessen liegt im Mg-Q^1 -Bereich nur $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als kristalline Struktur vor. Zudem wird ein höherer Bestand an amorphen Q^2 -Gruppen registriert. Ein Einfluss von Luftsauerstoff auf amorphe Q^0 -Gruppen und kristallines $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ konnte nicht beobachtet werden, um Aussagen bezüglich des Abbaus zu treffen.

Die Oxidationsprozesse in der Nachglühphase greifen ebenso auf die Polymeroberfläche über. Im ^{13}C -CPMAS-Spektrum (siehe Abb. 4.1.22 rotes Spektrum) ist die Resonanz bei ca. 170 ppm Carboxylgruppen zuzuordnen, deren Auftreten schon aus den Temperprozessen bekannt ist. In diesem Fall ist die Bildung der Carboxylgruppen jedoch nicht durch den Sauerstoffanteil des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hervorgegangen. Der nötige Sauerstoff wurde von der umgebenden Atmosphäre geliefert, wie aus dem Vergleich mit der gelöschten Probe (siehe Abb. 4.1.22, blaues Spektrum) ersichtlich wird.

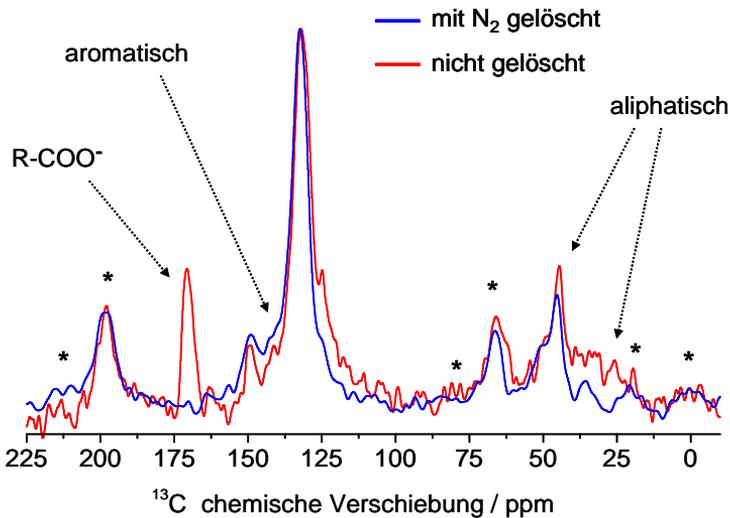


Abb. 4.1.22 ^{13}C -CPMAS-Spektren des flammgeschützten Systems HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / P_{rot} . Die Proben wurden im Cone Calorimeter bei einem Wärmefluss von $50\text{kW}/\text{m}^2$ verbrannt. Das blaue Spektrum zeigt eine mit N_2 abgelöschte Probe, während das rote Spektrum eine ungelöschte Probe darstellt.

Das Ablöschen mit N_2 stoppt zudem den thermischen Abbauprozess des Polymers. Das Spektrum der ungelöschten Probe weist vermehrt gestörte Strukturen auf, deren Bildung durch breitere aromatische und aliphatische Resonanzen verdeutlicht wird. Außerdem ist das Spektrum durch ein geringeres S/N-Verhältnis geprägt, was auf einen geringeren ^{13}C -Bestand in der Probe und somit verstärkten Abbau schließen lässt.

4.2 Kombination von BDP und Zinkborat in PC/ABS-Blends

4.2.1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein PC/ABS-Blend¹⁰ mit den Flammenschutzadditiven BDP und Zinkborat (ZnB) kombiniert. Die aus der thermischen Belastung resultierende Schutzbarriere soll als Funktion der Temperatur und der umgebenden Atmosphäre (Luft, Stickstoff) mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie analysiert werden. Zusätzlich sollen Aussagen über mögliche Wechselwirkungen zwischen BDP und ZnB und ihren Einfluss auf den thermischen Abbau des PC/ABS-Blends getroffen werden. Daher wurde zunächst ein PC/ABS-Blend ohne Zusatz des BDPs thermisch behandelt und analysiert. Anschließend erfolgten Untersuchungen an Rückständen des thermisch belasteten mit BDP und ZnB verarbeiteten PC/ABS-Systems.

4.2.2 Thermischer Abbau des nicht flammgehemmten PC/ABS-Systems.

Zunächst soll der Einfluss von Sauerstoff auf das thermische Abbauverhalten des PC/ABS-Blends ohne Zusatz von BDP untersucht werden. Daher wurden Proben des Systems A (PC/ABS/PTFE/ZnB) bei verschiedenen Temperaturen getempert und die Probenrückstände mit Hilfe von ¹³C-CPMAS-Experimenten charakterisiert. Die von Dr. Schartels Arbeitsgruppe durchgeführten Voruntersuchungen haben gezeigt, dass ein Zusatz von fünf Gew.-% ZnB nicht ausreichend ist, um das PC/ABS-System als flammgeschützt zu bezeichnen.

¹⁰ Ein geringer Zusatz (0,5%) von Polytetrafluorethylen (PTFE) wird zur Erhöhung der Viskosität der Schmelze und zum Vermeiden des brennenden Abtropfens beigemischt.

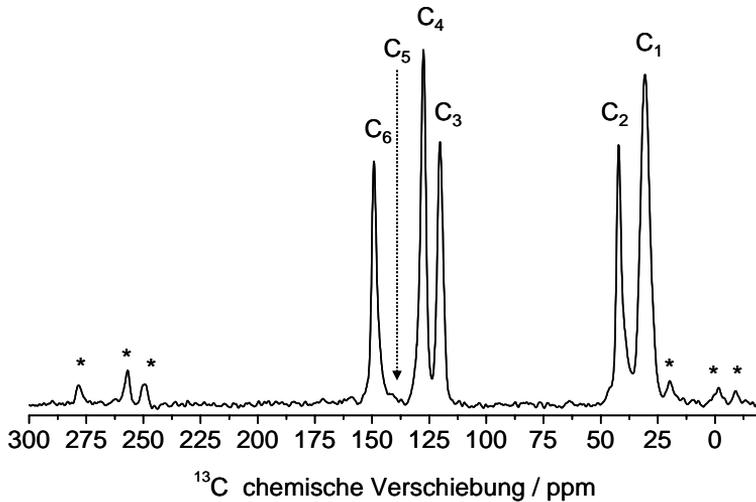


Abb. 4.2.1 ^{13}C -CPMAS-Spektrum vom PC/ABS/PTFE/ZnB – System (thermisch unbelastet). Die ^{13}C -Signalzuordnungen (C_1 - C_6) werden in Tab. 4-2 aufgeführt und ihr Ursprung erklärt. Die nicht-protonierten ^{13}C -Atome des PTFE sowie die dynamischen ^{13}C -Anteile des ABS-Systems werden mit der CPMAS-Technik nicht erfasst. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch (*) gekennzeichnet.

Zur ^{13}C -Signalzuordnung des PC/ABS-Blends in Tab. 4-2 gelangte man mit Hilfe von Vergleichsmessungen an Polymerreinsubstanzen (ABS und PC).

Die ^{13}C -Resonanz des PTFE (theoretisch bei $\delta(^{13}\text{C}) = 112 \text{ ppm}$) ist im Spektrum nicht ersichtlich. Grund ist einerseits der sehr geringe Anteil des PTFE mit 0,5 Gew.-% im PC/ABS-Blend und andererseits die Abwesenheit von Protonen, so dass kein Polarisationstransfer zu den Kohlenstoffatomen ermöglicht wird.

Tab. 4-2 ^{13}C -Signalzuordnung zum PC/ABS/PTFE/ZnB System mit der Angabe zu ihrem Ursprung

PC/ABS	$\delta(^{13}\text{C}) / \text{ppm}$	ABS	PC
*	-8,8	RSB protonierter Aromaten	RSB protonierter $\text{C}_{\text{aromat.}}$
*	-1,5	RSB protonierter Aromaten	RSB protonierter $\text{C}_{\text{aromat.}}$
*	19,8	-	RSB Carboxylkohlenstoff
C_1	30,6	Methylgruppen (Kettenendgruppe des PS)	Methylgruppe
C_2	42,0	aliphatische CH / CH_2 -Gruppen	quartärer $\text{C}_{\text{aliph.}}$
C_3	120,2	-	protonierter C_{aromat}
C_4	127,5	protonierter $\text{C}_{\text{aromat.}}$	protonierter $\text{C}_{\text{aromat.}}$
C_5	142,5	quartärer $\text{C}_{\text{aromat.}}$	-
C_6	149,1	-	Kombinationspeak aus Carboxylkohlenstoff und nicht-protonierte $\text{C}_{\text{aromat.}}$
*	254,4	RSB protonierten $\text{C}_{\text{aromat.}}$	RSB protonierten $\text{C}_{\text{aromat.}}$
*	256,8	RSB protonierten $\text{C}_{\text{aromat.}}$	RSB protonierten C_{aromat}
*	278,3	-	RSB Carboxylkohlenstoff

RSB = Rotationsseitenband

Mit Hilfe von TG-Analysen (durchgeführt von K. H. Pawlowski [22]) konnten für das thermisch belastete PC/ABS-Blend (ohne weitere Zusätze) zwei Abbauschritte erkannt werden. Zunächst tritt der Abbau der ABS-Komponente ein, beginnend ab einer Temperatur von ca. 640K und Erreichen seines Maximums bei ca. 690K – 710K [112]. Anschließend erfolgt der Abbau des PC-Komponente bei einer Temperatur von 770K – 800K [112]. Zur Verdeutlichung dieser Tatsache wird ein Vergleich (Abb. 4.2.2) der ^1H -SP- und ^{13}C -SP-Spektren zwischen ABS (unbelastet), PC/ABS-Blend (unbelastet) und PC/ABS bei 610K getempert herangezogen.

Die mobilen Anteile im ABS-Polymer führen aufgrund ihrer hohen Dynamik zu einer Reduktion der heteronuklearen dipolaren Kopplung, mit dem Ergebnis, dass ^{13}C -CPMAS-Experimente als Aufnahmetechnik nicht geeignet sind und auf die wesentlich länger andauernden ^{13}C -SP-Verfahren zurückgegriffen werden muss.

Wie aus Abb. 4.2.2 (links) entnommen werden kann, sind die mobilen Anteile im ^{13}C -SP-Spektrum bei einer Verschiebung von 27,5 ppm und 32,5 ppm (gelb unterlegt) des ABS (unten)

und im PC/ABS-Blend (Mitte) durch schmale Resonanzen deutlich zu erkennen. Das Gleiche gilt für die in Abb. 4.2.2 (rechts) aufgeführten ^1H -SP-Spektren, in denen schmale, gelb unterlegte Signale die dynamischen Anteile widerspiegeln. Bereits eine thermische Belastung von 610K (oben) ist ausreichend, um die mobilen Anteile so weit abzubauen, dass sie in den ^{13}C - und ^1H -Spektren nicht mehr ersichtlich sind. Es kann daher gefolgert werden, dass die Originalstruktur des ABS-Polymers im PC/ABS-Blend nicht mehr existent ist. Die NMR-Daten zeigen im Gegensatz zu den Thermogravimetrie-Daten (TG) [112] einen um ca. 30K zu niedrigeren Temperaturen verschobenen, beginnenden Abbau der ABS-Komponente. Das ist nur dem Umstand zu zuschreiben, dass bei der TG durch das kontinuierliche Steigen der Temperatur die Probe nicht ins thermische Gleichgewicht gelangt, d.h., die Temperatur im Inneren der Probe muss nicht zwangsläufig die Soll-Temperatur der TG ergeben. Daher erfolgt bei gleicher Temperatur eine unterschiedliche effektive Temperatur der Probe, mit dem Ergebnis, dass die NMR-Ergebnisse eine frühere Umsetzung bzw. Abbau anzeigen.

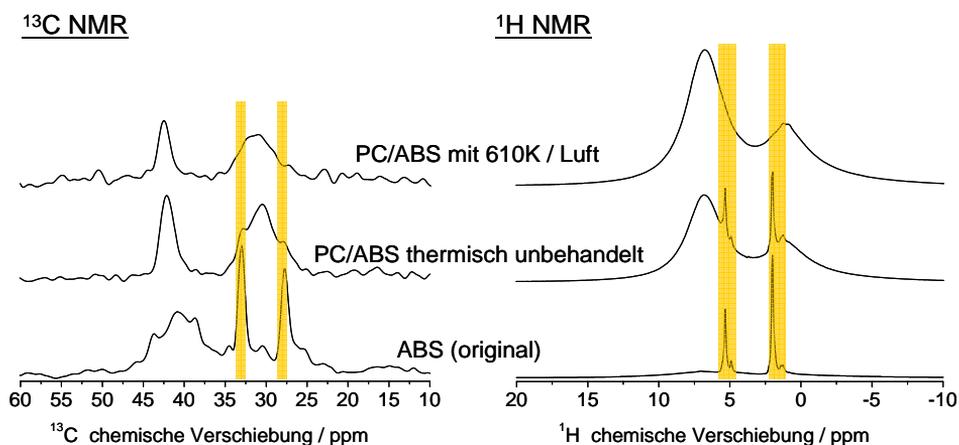


Abb. 4.2.2 ^{13}C -SP-Spektren (links) und ^1H -SP-Spektren im Vergleich (oben: PC/ABS-Blend bei 610K/Luft thermisch belastet, Mitte: PC/ABS-Blend thermisch unbelastet, unten: ABS original thermisch unbelastet). Die scharfen ^{13}C - (links, unten bei 27,5 ppm und 32,5 ppm) und ^1H -NMR-Resonanzen (rechts, unten bei 1,3 ppm, 2,0 ppm, 4,9 ppm und 5,4 ppm) sind gelb unterlegt und geben die mobilen Anteile in der ABS-Struktur wieder.

Im Folgenden (Abb. 4.2.3) werden ^{13}C -NMR-Ergebnisse zum thermischen Abbau des Systems A in Luft als Funktion der Temperatur gezeigt. Die Analyse des organischen Rückstandes gibt den temperaturabhängigen strukturellen Abbau der Polymerkomponenten wieder und gibt Aufschluss über deren Abbaumechanismus.

Der erste Temperaturschritt von 640K zeigt die unveränderten ^{13}C -Resonanzen des PC. Der Signalverlust der bereits abgebauten ABS-Komponenten (Erklärung siehe oben) wird in den Spektren nicht deutlich. Begründet wird diese Tatsache damit, dass ABS im Gesamtsystem nur einen geringen Anteil von 16,4 Gew.-% ausmacht und seine Abbauprodukte sich zunächst auf die mobilen Anteile beziehen, welche mit einem CPMAS-Experiment nicht aufgenommen werden können.

Bis zu einer Temperatur von 700K kann ein gleichmäßiger Abbau der aliphatischen (31 ppm und 42 ppm) und aromatischen (120 ppm, 128 ppm und 149 ppm) Komponenten einschließlich der Carboxylgruppe bei 149 ppm (Kombinationspeak zeigt Carboxylgruppe und aromatische Strukturen [113]) beobachtet werden. Die Resonanzen weisen, neben der ersten Bildung ungeordneter Phasen, deutlich auf die noch intakte Polycarbonat-Struktur hin.

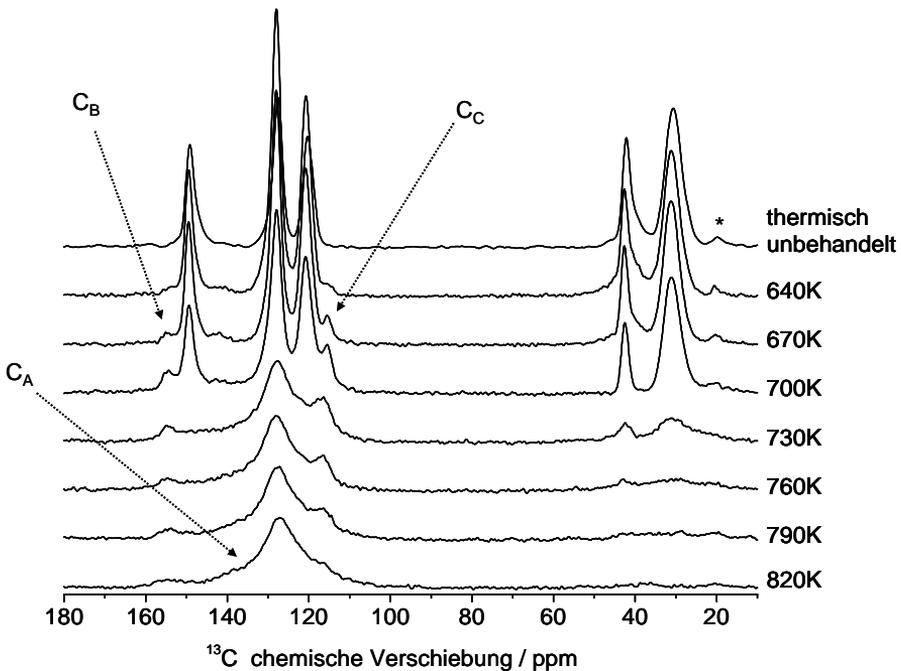


Abb. 4.2.3 ^{13}C -CPMAS-Spektren der Rückstände des thermisch belasteten PC/ABS/PTFE/ZnB Systems (System A) in Luft. Die Resonanzen (C_A , C_B und C_C) sind während des thermischen Prozesses entstanden und werden Carboxylgruppen (C_B) und aromatischen Kohlenstoffen (C_A und C_C) zugeordnet. Die Spektren wurden auf die Masse der gemessenen Proben normiert. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Die größte strukturelle Veränderung findet bei der thermischen Belastung von 730K statt.

Besonders der Verlust der aromatischen Signale bei 120 ppm und 149 ppm und der Carboxylgruppe bei 149 ppm deuten auf massive Veränderungen in der Polymerstruktur hin. Zudem enthält der Kohlenstoffrückstand neben ungeordneten, sp^2 -hybridisierten Strukturen [114] (breite Resonanz bei 140 ppm) und Graphit (breite Resonanz zwischen 110 ppm und 150 ppm [104, 105]) noch ein schwach ausgeprägtes aromatisches PC-Signal (128 ppm) und Reste aliphatischer PC-Struktureinheiten ($C_{\text{quartär}}$ bei 42 ppm und CH_3 und bei 31 ppm).

Steigende thermische Belastung von 730K bis 820K führt zu einem vollständigen Abbau der aliphatischen Strukturen, während der bereits stark abgebaute aromatische Bereich vermehrt die Bildung ungeordneter Strukturen aufweist, wie in einer Zunahme der Signalbreite deutlich zu sehen ist.

Darüber hinaus sind neue ^{13}C -Resonanzen bei 154 ppm (C_B), 141 ppm (C_A) und 116 ppm (C_C) entstanden, deren Bildung bereits ab der ersten Temperaturstufe verfolgt werden kann. Der Bestand der neuen Strukturen verändert sich zwar mit zunehmender Temperatur, jedoch bleibt ihre Präsenz bis zur stärksten thermischen Belastung erhalten. Eine präzise Strukturzuordnung kann aus diesen Experimenten nicht hergeleitet werden.

4.2.2.1 Einfluss von Stickstoff auf den thermischen Abbauprozess

Um den Einfluss von Stickstoff auf den Abbau des PC/ABS/PTFE/ZnB – Systems zu untersuchen, wurden zusätzlich Proben unter den gleichen thermischen Bedingungen in Stickstoffatmosphäre belastet. Die ^{13}C -CPMAS-Spektren der Rückstände zeigen keinen signifikanten Unterschied zum Temperprozess in Luft.

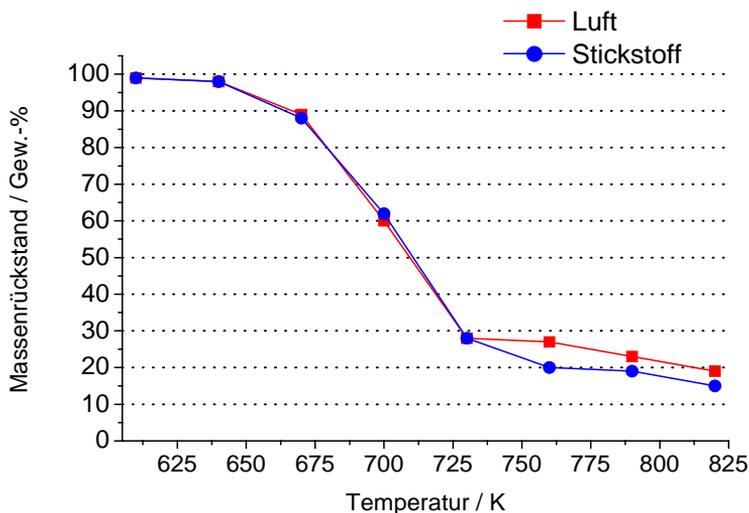


Abb. 4.2.4 Vergleich des Massenrückstand in Gew.-% der getemperten Probenreihen des Systems A als Funktion der Temperatur und Atmosphäre

Der Vergleich der Massenverluste in Abhängigkeit von der Atmosphäre (Abb. 4.2.4) bestätigt die NMR-Ergebnisse. Bis zu einer Temperatur von 730K ist der Verlauf des Massenverlustes unabhängig vom Sauerstoffangebot. Selbst der beschriebene Hauptabbauschritt zwischen 700K und 730K zeigt einen nahezu identischen Verlauf. Die ab 750K und höher vorliegenden Massenrückstände weisen zwar im Kurvenverlauf kleinere Unterschiede auf, deren Abweichungen jedoch in diesem Temperaturbereich nicht mehr signifikant sind.

4.2.3 Ergebnisse zur Reaktion des Zinkborats

4.2.3.1 Allgemeines zur ^{11}B -NMR-Spektroskopie

Natürlich vorkommendes Bor besteht zu 80,4% aus dem ^{11}B -Isotop ($I = 3/2$) und zu 19,6% aus dem ^{10}B -Isotop ($I = 3$). Beide Isotope sind NMR-aktiv und weisen durch ihren Kernspin mit $I > 1/2$ auf einen Quadrupolcharakter hin. Für die NMR-Messungen wurde das ^{11}B -Isotop ausgewählt. Die Entscheidung begründet sich durch die größere natürliche Häufigkeit und das größere magnetogyrische Verhältnis, dessen stärkere Ausprägung zu einem verbesserten Signal zu Rausch-Verhältnis führt. Bevor die strukturelle Veränderung des Zinkborates-Netzwerks (ZnB) beschrieben wird, erfolgen einige Erklärungen bezüglich der Signale und der Linienform des ZnB.

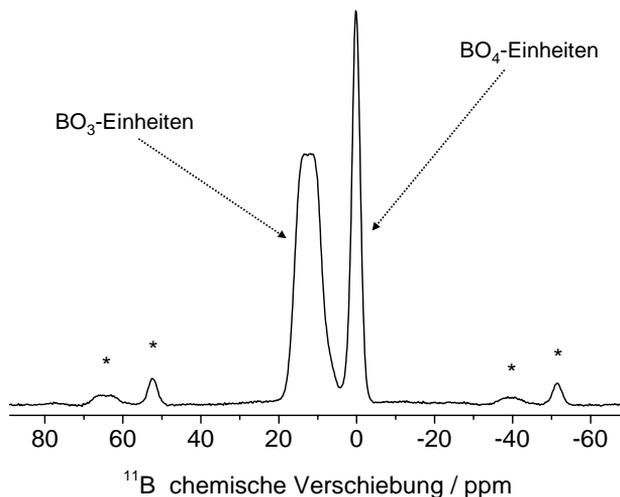


Abb. 4.2.5 ^{11}B -SP-Spektrum von Zinkborat ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) aufgenommen bei einer Induktion (B_0) von 14,1T. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Die ^{11}B -SP-NMR-Spektroskopie ermöglicht eine einfache Unterscheidung zwischen BO_3 - und BO_4 -Gruppen. Die räumliche Symmetrie der BO_4 -Tetraeder resultiert in einer sehr kleinen Quadrupolkopplungskonstante (i.A. $C_Q < 0,85$ MHz [115]). Indessen weisen BO_3 -Gruppen aufgrund ihrer trigonalen Planarität eine Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung (i.A. $C_Q = 2,45 \dots 2,75$ MHz [115]) auf, die auch bei hohen B_0 -Induktionen nicht zu vernachlässigen ist. Erst die Messung an NMR-Spektrometern mit höheren Induktionen und der damit einhergehenden linearen Reduzierung (Gl. 2-24 Kapitel 2.2.3) der störenden Quadrupolwechselwirkungen (2. Ordnung) führt zu einem Auflösungsgewinn. Hinzu kommt noch ein Verschmälerungseffekt um den Faktor drei durch die Anwendung der MAS-Technik. Dies ermöglicht eine separate Betrachtung der BO_3 und BO_4 -Resonanzen über den Parameter der chemischen Verschiebung.

4.2.3.2 ^{11}B -NMR Ergebnisse

Im Bereich des Flammenschutzes von Polymeren wird Zinkborat ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) hauptsächlich in Kombination mit anderen Flammenschutzadditiven angeboten. Zwar weist es selber flammwidrige Mechanismen (Bsp.: Rauchgas- und Nachglühunterdrückung) auf; die Hauptaufgabe liegt jedoch im Erreichen eines synergetischen Effektes mit zusätzlich

verarbeiteten Flammenschutzadditiven. Daher soll zunächst der thermische Abbau des ZnB bei Abwesenheit von BDP untersucht werden, um später Wechselwirkungen und Ursachen struktureller Veränderungen des ZnB-Netzwerkes besser interpretieren zu können. In Abb. 4.2.6 wird die thermisch erzwungene Veränderung des ZnB-Netzwerkes im System A als Funktion der Temperatur in Luft gezeigt.

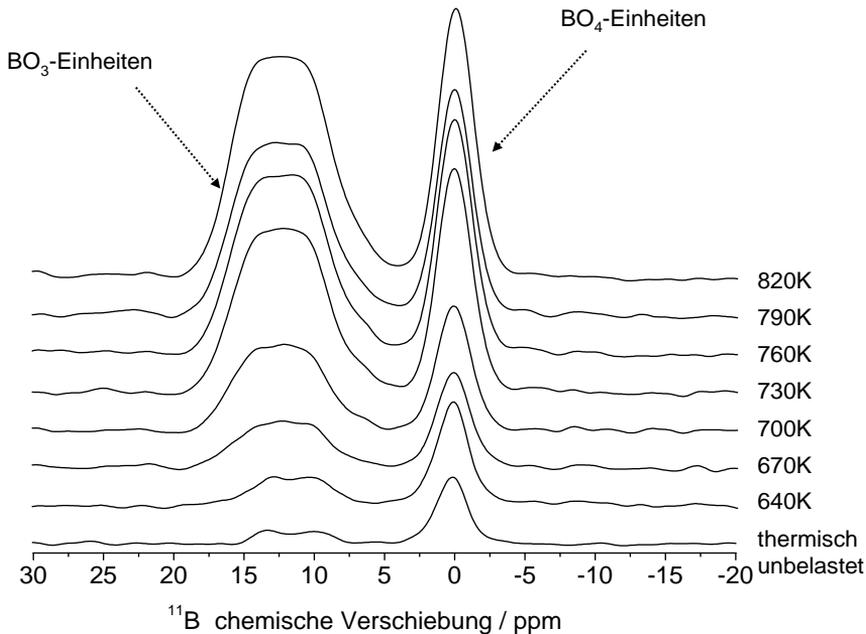


Abb. 4.2.6 ^{11}B -SP-Spektren des in Luft thermisch belasteten Zinkborats im System A. Die Spektren wurden auf die Masse der gemessenen Proben normiert.

Das ^{11}B -SP-Spektrum der thermisch unbelasteten Probe gibt die charakteristischen Resonanzen des ZnB wieder. Das breite Signale zwischen 7,5 ppm und 15 ppm entspricht den trigonal planaren BO_3 -Gruppen, während die schmale Resonanz bei 0 ppm tetraedrisch koordinierten BO_4 -Gruppen gleichkommt. Bei der Auswertung der thermisch bedingten strukturellen Veränderungen der Boratkomponenten im Borat-Netzwerk stellten sich besonders zwei Merkmale heraus, auf die im Folgenden eingegangen wird:

Zunächst fällt eine Zunahme der Linienbreiten für beide Resonanzen auf, wobei die Verbreiterung im Fall der BO_3 -Resonanz überwiegt. Des Weiteren verändert sich das BO_3/BO_4 -Verhältnis (Tab. 4-3) von anfangs 0,49 (640K) auf 1,69 (770K) zu Gunsten der BO_3 -Gruppen.

Während sich bei einer Induktion von 9,4T die Signale von BO_3 - und BO_4 -Gruppen überlagern und eine Separation nur mit Hilfe einer Linienformsimulation möglich wird, sind die Verhältnisse bei 14,1T so günstig, dass eine Bestimmung des Intensitätsverhältnisses bei Auftreten beider Koordinationsformen schon durch einfache Integration der getrennten Signale einschließlich deren Rotationsseitenbänder möglich ist. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse von BO_3 und BO_4 sind in Tab. 4-3 aufgeführt.

Tab. 4-3 Darstellung der relativen Anteile von BO_3 und BO_4 aus den in Luft und Stickstoffatmosphäre thermisch belasteten Rückständen des Systems A als Funktion der Temperatur. Die Signalflächen der einzelnen Borat-Komponenten wurden Drehwinkelbezogen bestimmt und anschließend auf 100% normiert.

Temp. in K	Luft			Stickstoff		
	BO_3/BO_4	BO_3 in %	BO_4 in %	BO_3/BO_4	BO_3 in %	BO_4 in %
640	0,49	33,07	66,93	0,81	44,86	55,14
670	0,96	49,05	50,95	1,14	53,31	46,69
700	1,36	57,70	42,30	1,39	58,16	41,84
730	1,48	59,73	40,27	1,52	60,26	39,74
760	1,56	60,99	39,01	1,55	60,78	39,22
790	1,59	61,41	38,59	1,59	61,41	38,59
820	1,69	62,79	37,21	1,64	62,15	37,85

Des Weiteren zeigt zusätzlich verfügbarer Sauerstoff aus der Luft nur bis zu einer Temperatur von 670K einen Einfluss auf das Abbauverhalten von ZnB (Tab. 4-3). Unter Stickstoffbedingungen liegt zunächst ein höheres BO_3/BO_4 -Verhältnis (bei 640K $N_2 = 0,81$ und Luft = 0,49) vor, welches sich ab 700K dem BO_3/BO_4 -Verhältnis des unter Sauerstoffbedingungen getemperten Rückstandes fast angleicht ($N_2 = 1,39$; Luft = 1,36) und mit ihm bis 820K nahezu identisch verläuft.

Während das Polymer mit steigender thermischer Belastung zunehmend abbaut (Abb. 4.2.3) und die Zersetzungsprodukte des Polymers vermehrt in die Gasphase abgegeben werden, so dass der Kohlenstoffbestand im Rückstand abnimmt, verbleiben Borate im getemperten Rückstand. Ihr Bestand nimmt relativ zum verbleibenden Kohlenwasserstoffrückstand zu, wie aus dem Zuwachs der Signalfläche in Abb. 4.2.6 zu entnehmen ist.

4.2.4 NMR-Ergebnisse zum thermischen Abbau des BDP mit Zinkborat im PC/ABS-Blend

4.2.4.1 ^{11}B -NMR Ergebnisse

Durch die Beimengung der organischen Phosphatkomponente Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat (BDP) zum PC/ABS/PTFE/ZnB - System stellt sich die Frage nach möglichen thermisch erzwungenen Wechselwirkungen zwischen der Phosphatkomponente und dem ZnB und sowie den daraus resultierenden Auswirkungen auf den Abbauprozess der Polymermatrix. Aus diesem Grund wurden die Proben der zweiten Probenserie (mit BDP Zusatz → System B) unter den gleichen thermischen und atmosphärischen Bedingungen belastet. Ein Vergleich zwischen den NMR-Spektren der beiden Probenserien soll Aufschluss über mögliche Wechselwirkungen bringen.

In Abb. 4.2.7 werden die ^{11}B -SP-Spektren der in Luft getemperten Rückstände des Systems B aufgeführt. Analog zur BDP freien Probenserie (System A) sind BO_3 - und BO_4 -Resonanzen die Hauptstrukturmerkmale im Borat-Netzwerk. Mit steigender Temperatur nimmt der BO_3 – Anteil von 37,36% (640K) auf 60,87% (820K) in gleicher Weise zu, so dass auch in diesem Fall ein Umbau der Borat-Netzwerkstruktur zu verzeichnen ist. Des Weiteren nimmt die Störung im Nahordnungsbereich der BO_3 -Gruppen zu, wie man der Verbreiterung der BO_3 -Signalform entnehmen kann. Im Gegensatz zur BDP-freien Probenserie resultiert ab einer thermischen Belastung von 760K bei -5 ppm eine neue Resonanz, die man der Bildung von Borophosphat (BPO_4) zuschreibt [116-118].

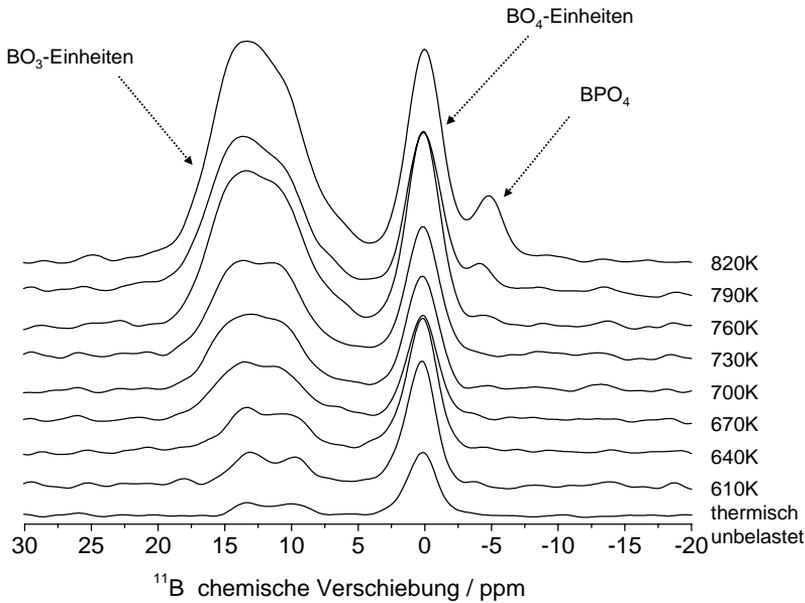


Abb. 4.2.7 ^{11}B -SP-Spektren des in Luft thermisch belasteten Zinkborats im System B. Die Spektren wurden auf die Masse der gemessenen Proben normiert.

Während in der BDP-freien Probenreihe der Boratanteil mit steigender Temperatur in den BO_3 -Gruppen weiter ansteigt und in den BO_4 -Gruppen abnimmt (Tab. 4-3), wird in der BDP enthaltenen Probenreihe (Abb. 4.2.8) ab 800K eine Abnahme des BO_3 -Anteils beobachtet. Offensichtlich wird verfügbares BO_4 nicht weiter zu BO_3 umgesetzt, sondern zur Bildung von BPO_4 eingesetzt, wie aus der relativen Boratzunahme im BPO_4 gefolgert werden kann [119]. Unterstützt wird diese Annahme durch die strukturelle Natur des Borophosphates. Dieser ist aus B(OP)_4 -Einheiten aufgebaut, bei denen BO_4 -Gruppen mit PO_4 -Einheiten verknüpft vorliegen [117, 120-122]. Daher reduziert die thermisch bedingte Bildung des BPO_4 die Menge an frei werdenden BO_4 -Einheiten aus dem Borat-Netzwerk.

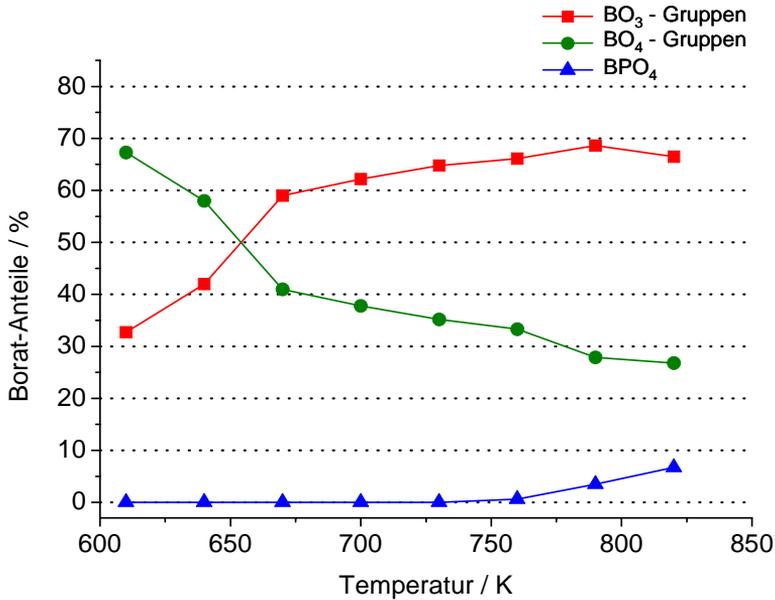


Abb. 4.2.8 Darstellung der thermischen Veränderung des BO_3 - und BO_4 -Anteils im Borat-Netzwerk bei der thermischen Belastung des Systems B in Luft. Die hier aufgeführte quantitative Auswertung der Boratanteile erfolgt aus Abb. 4.2.7 unter Berücksichtigung des Impuls-Drehwinkels für die jeweiligen Borat-Spezies. (BPO_4 = Borophosphat)

Es wurde weiterhin angestrebt, einen Beweis für die Wechselwirkung zwischen der Borat- und Phosphatkomponente zu erbringen. Zur Anwendung kamen dazu $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -Rotational Echo Double Resonanz (REDOR)-Experimente [123]. Bei dieser Methode wird die heteronukleare Wechselwirkung zwischen ^{11}B - und ^{31}P -Kernen, die unter den Bedingungen eines MAS-Experimentes durch Mittelung weitgehend unterdrückt wird, durch Störung des Spinsystems der ^{31}P -Kerne durch rotationssynchronisierte 180° -Impulse wieder eingeführt. Das Signal der ^{11}B -Kerne wird dabei mit einer Rotor-synchronisierten Festkörper-Spin-Echo-Impulssequenz nachgewiesen. Das Vorliegen einer dipolaren Kopplung zwischen ^{11}B und ^{31}P resultiert in einer verminderten Echoamplitude (S_e). Die maximale Echoamplitude (S_0) wird durch ein einfaches Spin-Echo-Experiment am ^{11}B -Kern geliefert. Erst die normierte Differenzintensität, deren Abhängigkeit von der Dipol-Evolutionszeit gegeben wird, lässt auf eine dipolare Wechselwirkung schließen.

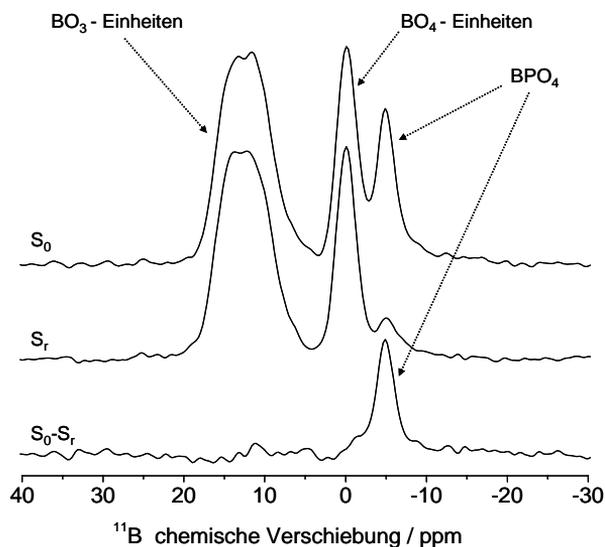


Abb. 4.2.9 ^{11}B -Spin-Echo-MAS-Spektrum (oben, S_0), $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-Spektrum mit 180° -Impulsen auf dem ^{31}P -Kanal (Mitte, S_r) und Differenzspektrum ($S_0 - S_r$) bei einer Evolutionszeit (NT_R) von 1ms. Verwendete Probe: System B, getempert mit 820K/Luft

In Abb. 4.2.9 ist für den bei 820K getemperten Rückstand exemplarisch (oben) das reine ^{11}B -Spin-Echo-Spektrum und in der Mitte das $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-Spektrum dargestellt. Die Differenz aus beiden Spektren ist in der Abbildung unten aufgeführt. Das REDOR-Spektrum (S_r) zeigt bei ca. -6 ppm deutlich eine Reduktion der Signalintensität relativ zum Referenzspektrum (S_0). Die ^{11}B -Resonanz im Differenzspektrum ($S_0 - S_r$) wird unzweifelhaft BPO_4 zugeordnet.

4.2.4.2 ^{31}P -NMR Ergebnisse

Bevor der thermische Abbau des phosphorhaltigen Flammenschutzmittels BDP besprochen wird, soll noch auf einige Besonderheiten bezüglich der ^{31}P -NMR Linienform hingewiesen werden.

Der bei Raumtemperatur vorliegende hochviskose Originalzustand der Ausgangssubstanz BDP [18] äußert sich im ^{31}P -SP-Spektrum (Abb. 4.2.10 unten) mit einer schmalen, flüssigkeitsähnlichen Resonanz ($\delta_{\text{iso}} = -17,6$ ppm), deren Signalbreite etwa 144 Hz beträgt. Im Gegensatz dazu resultiert das im pulverförmigen PC/ABS-System vorliegende BDP in einer festkörperähnlichen breiten Resonanz ($\delta_{\text{iso}} = -19,2$ ppm) mit einer Linienbreite von 1100 Hz.

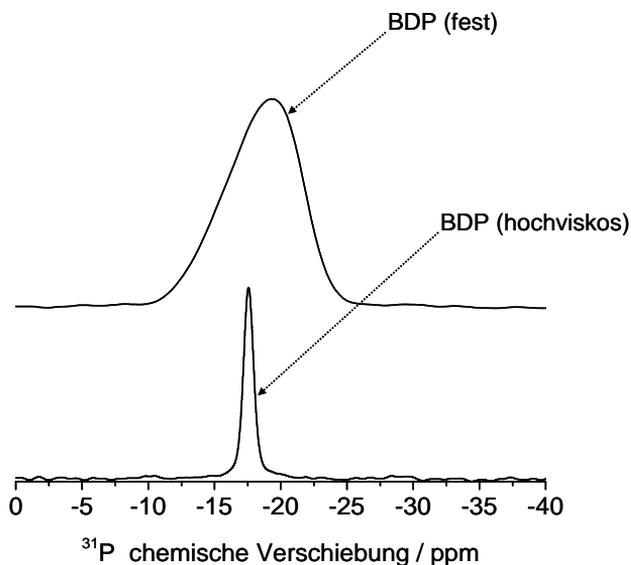


Abb. 4.2.10 Darstellung des isotropen ^{31}P -SP-Spektrums von BDP in Abhängigkeit vom Ausgangszustand (unten: als unbehandeltes Polymer liegt BDP hochviskos vor; oben: BDP liegt zusammen mit dem PC/ABS/PTFE/ZnB als Pulver vor). Beide Proben wurden mit $\omega_{\text{Rot}} = 10\text{kHz}$ vermessen. Für das Vermessen der hochviskosen Probe wurde ein spezielles Rotor-Insert verwendet.

Bei der Herstellung des flammgeschützten PC/ABS-Systems wird ein Extrusionsprozess durchlaufen, in dem offensichtlich die BDP-Komponente ihren flüssigkeitsähnlichen Zustand verliert und zu dem Spektrum in Abb. 4.2.10 (oben) führt. Die breite Resonanz ordnet man dem BDP bzw. BDP-ähnlichen Strukturmotiv (BDP-äs) zu¹¹.

Die ^{31}P -SP-Spektren der thermisch behandelten Proben in Luft werden in Abb. 4.2.11 dargestellt. Die Temperaturstufen von 610K bis 730K (640K, 670K, 700K sind nicht dargestellt) weisen die unveränderte Resonanz des BDP-äs auf. Während bei der nächst höheren Temperaturstufe von 760K erste Anzeichen neuer Phosphatspezies (ca. -10 ppm) erscheinen, erfolgt bei 790K eine deutliche Bildung amorpher Phosphatgruppen. Gleichzeitig nimmt die BDP-äs-Resonanz an Linienbreite zu. Die Resonanz bei -31 ppm ist auf BPO_4 zurückzuführen [118, 124, 125].

Mit steigender Temperatur zeigt das Spektrum bei 3,3 ppm eine neue schmale Resonanz, die $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ zugeordnet wird [126, 127], deren Entstehung ebenso auf einer Wechselwirkung zwischen den eingesetzten Flammschutzadditiven BDP und ZnB basiert.

¹¹ Es ist nicht Ziel dieser Arbeit, die Veränderung der BDP Struktur durch den Herstellungsprozess zu untersuchen, sondern nur die thermische bedingte Veränderung im Temperprozess.

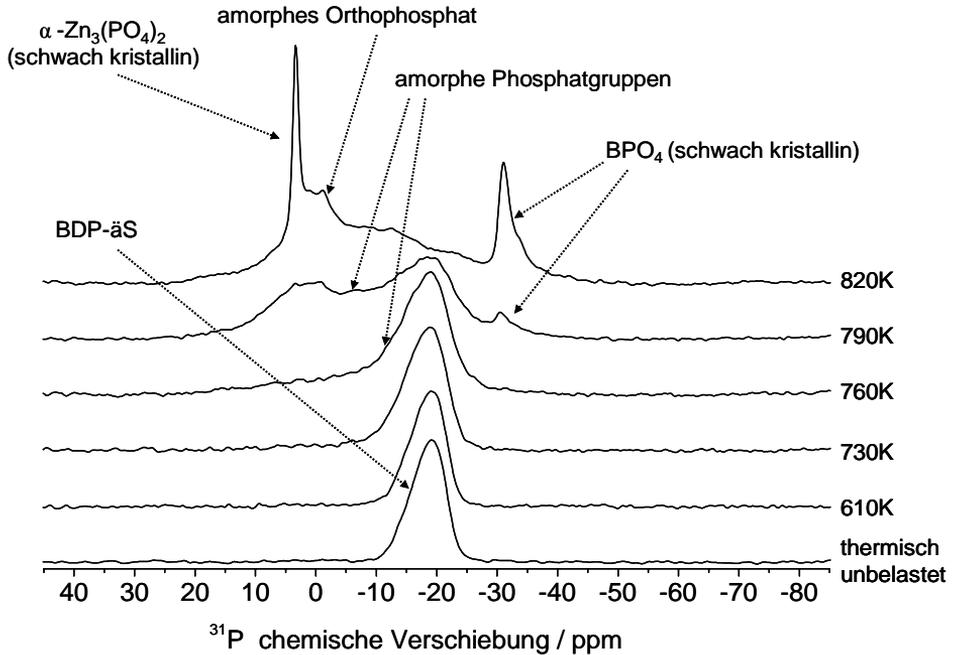


Abb. 4.2.11 ^{31}P -SP-Spektrum der in Luft getemperten Rückstände des Systems B. Zum Vergleich wurde das thermisch unbelasteten Blend des Systems B (unten) aufgeführt. Die Spektren wurden auf die Masse der gemessenen Proben normiert.

Die thermische Belastung von 820K fördert zudem die Entstehung amorpher Phosphatgruppen (einschl. Orthophosphat) zu Lasten des BDP-äs, das als solches im Spektrum nicht mehr enthalten ist. Zudem steht die verstärkte Bildung zu BPO_4 in Übereinstimmung mit der quantitativen Darstellung der Borat-Einheiten in Abb. 4.2.8.

Die sehr schmale Resonanz des $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, weist auf eine hochgeordnete Struktur hin. Daraufhin wurden Röntgen-Pulver-Diffraktometrie-Experimente an den getemperten Proben durchgeführt. In der Auswertung der Diffraktogramme stellte sich heraus, dass die erhaltenen Reflexe im Vergleich zu kristallinem $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ eher breiter und somit als schwach kristallin zu bezeichnen sind. Die gleiche Aussage gilt für das schwach kristalline Borophosphat.

Im Unterschied zur thermischen Belastung in Luft, zeigen die Spektren der Proben in Stickstoff-Atmosphäre belastet (Abb. 4.2.12) zunächst nur geringfügige Differenzen. Als Hauptunterschied ist die Bildung von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ab einer Temperatur von 790K zu nennen.

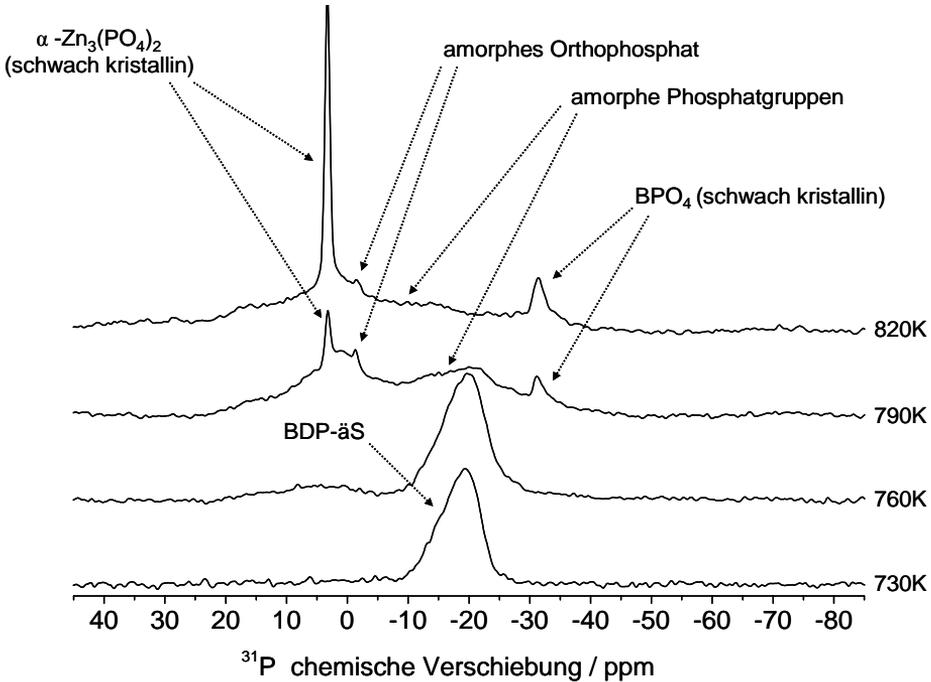


Abb. 4.2.12 ^{31}P -SP-Spektrum der in Stickstoff getemperten Rückstände des Systems B. Die Spektren wurden auf die Masse der gemessenen Proben normiert.

Aufgrund des hohen Anteils an ungeordneten Strukturen, können weitere mögliche Reaktionsprodukte zwischen den Boraten und des BDP-äs nur unzureichend im ^{31}P -SP-NMR-Spektrum erkannt werden. Erste Beweise wurden bereits auf der ^{11}B -Seite über $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR Experimente (Abb. 4.2.9) geliefert. Weitere Beweise sollen auf Basis von $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR (TRansfer of Population in DOuble Resonance) Experimenten erbracht werden (Abb. 4.2.13).

Die Auswertung der $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-Experimente liefert eine heteronukleare, dipolare Kopplung für das Signal bei -31 ppm, deren Auswirkung durch das verbleibende Signal im Differenzspektrum (S_0 - S_c) deutlich wird. Die Messung einer Wechselwirkung für den amorphen Bereich (0 ppm bis -30 ppm, siehe Abb. 4.1.12) konnte nicht realisiert werden. Begründet wird dieses Ergebnis damit, dass die im TRAPDOR-Experiment vorliegende Spin-Echo-Sequenz es nicht vermag, die Magnetisierungen der amorphen Phosphatphasen aufgrund von extrem kurzen T_2 -Zeiten zu refokussieren. Durch die Einstellung kurzer Evolutionszeiten $NT_R \sim 0,2$ ms können amorphe Phasen zwar detektiert werden, nur ist das Zeitfenster zu klein, um eine effektive heteronukleare Kopplung aufzubauen.

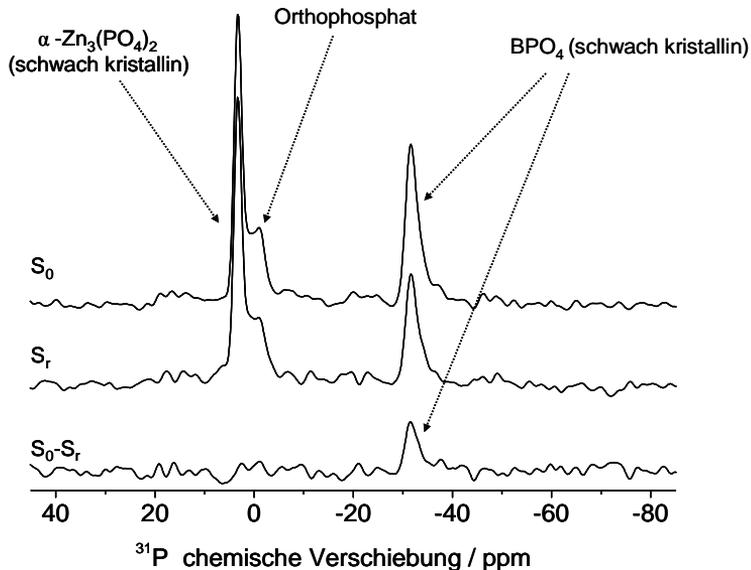


Abb. 4.2.13 ^{31}P -Spin-Echo-Spektrum (oben, S_0), $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-Spektrum mit kontinuierlichem RF-Impuls auf dem ^{11}B -Kanal (Mitte, S_r) und Differenzspektrum ($S_0 - S_r$) bei einer Evolutionszeit (NT_R) von 2,56ms. Verwendete Probe: System B thermisch belastet mit 820K in Luft

Eine weitere Möglichkeit sah vor, während der Evolutionszeit eine ^1H -Entkopplung zwischenzuschalten, um einen Signalverlust durch mögliche heteronukleare Kopplungen zwischen ^1H und ^{31}P zu reduzieren. Anscheinend liegen zu wenige Protonen im amorphen Phosphatnetzwerk vor, da kein Signalgewinn erreicht wurde, so dass die Frage nach weiteren möglichen Wechselwirkungen im Bereich zwischen -5 ppm und -30 ppm noch offen bleibt.

4.2.5 Einfluss von Sauerstoff auf die Wechselwirkung von BDP mit ZnB

Im HIPS-System (Kap. 4.1) konnte für den Temperprozess in Luft eine deutliche Beeinflussung durch Luftsauerstoff im Phasenbestand des festen Rückstandes nachgewiesen werden. Es stellte sich daher die Frage, ob auch bei der thermischen Belastung des flammgeschützten PC/ABS-System eine Einflussnahme durch Luftsauerstoff im Abbauverhalten erfolgt. Zu diesem Zweck wurden thermische Behandlungen in Luft und in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Ein Vergleich der Spektren der Probenrückstände beider Temperprozesse soll Aufschluss über die Rolle von Luftsauerstoff während der thermischen Behandlung bringen.

Zunächst werden die Phosphorspektren (SP-Experiment) der Rückstände nach stärkster thermischer Belastung (820K) miteinander verglichen (Abb. 4.2.14).

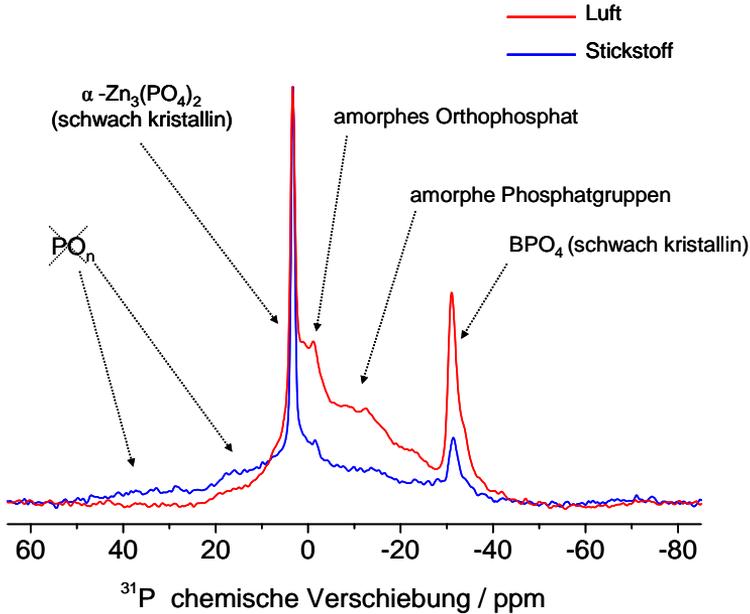


Abb. 4.2.14 Vergleich der ^{31}P -SP-NMR-Spektren der Rückstände des Systems B als Funktion der Atmosphäre getempert bei 820K. Die Spektren wurden auf maximale Amplitude normiert.

Im direkten Vergleich kristallisiert sich ein Unterschied deutlich heraus. Die Durchführung des Temperprozesses in Luft führt, im Vergleich zu $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, zu einem quantitativ höheren PO_4 -Bestand in BPO_4 als unter Stickstoff-Atmosphäre. Tempern in Luft führt zu einem $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BPO}_4$ von 1:5,0, während in Stickstoff-Atmosphäre lediglich ein Verhältnis von 1:1,5 erhalten wird. Der BPO_4 -Bestand liegt in Luft somit um den Faktor von ca. 3,3 höher. Bestätigt wird die vermehrte Bildung von BPO_4 in Luft durch die Ermittlung des relativen Boranteiles auf der Bor-Seite, wie Tab. 4-4 deutlich macht.

Tab. 4-4 Darstellung der relativen Anteile von BO_3 und BO_4 aus den in Luft und Stickstoffatmosphäre thermisch belasteten Rückständen des Systems PC/ABS/PTFE/ZnB/BDP als Funktion der Temperatur. Die Signalfächen der einzelnen Borat-Komponenten wurden Drehwinkelbezogen bestimmt und anschließend auf 100% normiert.

Temp. in K	Luft				Stickstoff			
	BO_3/BO_4	BO_3 in %	BO_4 in %	BPO_4 in %	BO_3/BO_4	BO_3 in %	BO_4 in %	BPO_4 in %
610	0,40	28,58	71,42	0	-	-	-	-
640	0,60	37,36	62,46	0	0,77	43,38	56,62	0
670	1,19	54,24	45,76	0	1,16	53,72	46,28	0
700	1,36	57,54	42,46	0	1,49	59,84	40,16	0
730	1,52	60,26	39,74	0	1,45	59,10	40,90	0
760	1,63	61,52	37,63	0,85	1,63	61,98	38,02	0
790	2,02	63,63	31,42	4,95	1,81	63,45	35,13	1,42
820	2,04	60,87	29,79	9,34	2,00	63,05	31,59	5,36

Bei der in Luft durchgeführten thermischen Belastung entsteht im Rückstand bei einer Temperatur von 790K um den Faktor von ca. 3,5 und bei 820K um den Faktor von ca. 1,7 relativ mehr BPO_4 als beim Temperprozess in Stickstoff-Atmosphäre.

Des Weiteren wird bei der thermischen Belastung in Luft ein absolut höherer Phosphatbestand für amorphe Phosphatgruppen registriert (siehe auch Abb. 4.2.15).

Interessanterweise ergeben sich für beide Temperprozesse im Tieffeld (im Bereich von 5 ppm bis 40 ppm) neue ^{31}P -Resonanzen. Dabei handelt es sich eindeutig nicht um Phosphate. Dieser chemische Verschiebungsbereich entspricht einem $\text{O}=\text{P}(\text{CH}_3)$ -Strukturmotiv [106], wobei anstelle der Methylgruppen auch Phenylgruppen in Frage kämen.

Weitere Unterschiede ergeben sich aus dem Vergleich der ^{31}P -CPMAS-Spektren in Abb. 4.2.15. Die Resonanz des in Luft thermisch abgebauten BDP ist im Spektrum nicht mehr enthalten, stattdessen erscheint an der Stelle der isotropen chemischen Verschiebung eine breite Resonanz von amorphen Phosphatgruppen. Zwar kann unter Stickstoffbedingungen die Hauptresonanz des BDP infolge einer verstärkten Bildung amorpher Phosphatgruppen ebenso nicht mehr

4.2.6 Einfluss von BDP und Zinkborat auf den thermischen Abbau des PC/ABS-Systems

Anhand von ^{13}C -CPMAS-Spektren soll der Einfluss der beiden Flammschutzadditive BDP und ZnB auf den thermischen Abbauprozess der Polymermatrix untersucht werden. Zu diesem Zweck erfolgten Vergleichsuntersuchungen an zwei Probenreihen, die sich nur durch den Zusatz von BDP unterschieden. Eine vergleichende Darstellung der ^{13}C -CPMAS-Spektren für die drei wichtigsten Temperaturschritte ist in Abb. 4.2.16 aufgeführt, wobei eine gleiche CP-Effizienz in beiden Probenreihen vorausgesetzt wird.

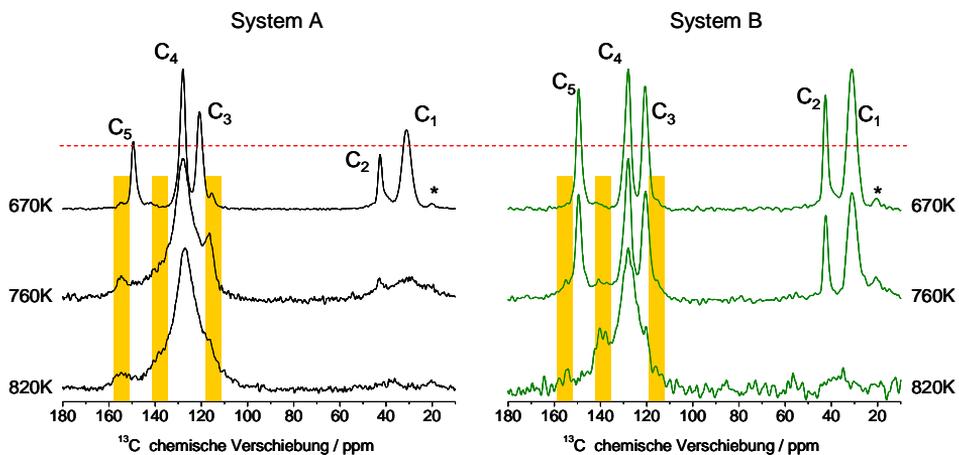


Abb. 4.2.16 ^{13}C -CPMAS-Spektren der Rückstände der bei verschiedenen Temperaturen getemperten Systeme (System A, schwarz; System B, grün) im Vergleich. ^{13}C -Signalzuordnung: C₁ = Methyl, C₂ = quartärer Kohlenstoff, C₃ und C₄ = aromatischer Kohlenstoff, C₅ = Kombinationspeak aus aromatischen und Carboxylkohlenstoff. Rote gestrichelte Linie soll die Amplitudendifferenzen zwischen den Spektren der Proben getempert bei 670K zeigen. Gelbe Balken weisen auf die Bildung neuer Resonanzen hin. Alle Spektren wurden auf maximale Amplitude normiert. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Bereits nach dem ersten Temperschritt ist die thermisch instabilere ABS-Komponente im PC/ABS-System abgebaut. (siehe dazu Abb. 4.2.2). Für die thermischen Belastungen unterhalb 670K konnten keine Unterschiede zwischen beiden Probenreihen erkannt werden.

Erst bei einer Temperaturstufe von 670K wird für das System A eine Abnahme der Signalintensität, bei 42 ppm und 31 ppm für den aliphatischen Bereich, aber bei 120 ppm (aromatisch) und bei 149 ppm (Kombinationspeak) deutlich. Die Abnahme der Signalamplituden geht nicht mit einer Zunahme der Signalbreiten einher.

Eine Temperaturerhöhung von 90K offenbart den flammerschützenden Effekt der eingesetzten Additive. Während das mit BDP und ZnB versetzte Polymer nur erste Anzeichen einer thermischen Zersetzung liefert, weist das ungeschützte PC-Polymer große Bereiche des stark abgebauten Polycarbonats auf. Im aliphatischen Bereich (10 ppm – 50 ppm) liegen abgebaute, hoch gestörte Kohlenwasserstoff-Verbindungen vor, deren strukturelle Zuordnung nicht mehr möglich ist. Der aromatische Bereich (105 ppm – 160 ppm) weist überwiegend sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome auf, der nicht mehr zwischen Graphit [104, 105, 128] und unterschiedlichen Aromatenspezies differenziert werden kann. Der zusätzliche Abbau der Carboxylgruppe bei 170 ppm unterstreicht die Schlussfolgerung, dass die PC-Struktur im Rückstand nicht mehr enthalten ist. Gleichzeitig äußert sich das Spektrum durch ein schwächeres S/N-Verhältnis. Begründet wird dieser Umstand damit, dass vermehrt abgebautes Polymer in Form von hauptsächlich CO_2 , aber auch CH_4 , CO und Phenolderivaten in die Gasphase abgegeben wurde [22] und somit der Kohlenstoffbestand absolut sinkt. Durch die Abhängigkeit der Signalintensität von der Anzahl der gemessenen ^{13}C -Isotope ergibt sich durch den geringer vorliegenden ^{13}C -Bestand eine niedrigere Signalamplitude. Das Skalieren auf maximaler Amplitude, wie in Abb. 4.2.16 dargestellt, erhöht demnach nicht nur die Signalamplitude der Hauptresonanz, sondern auch das Rauschen. Eine Bestätigung für diese Annahme ergibt sich aus den gemessenen Masseverlusten beider Systeme in Abb. 4.2.17.

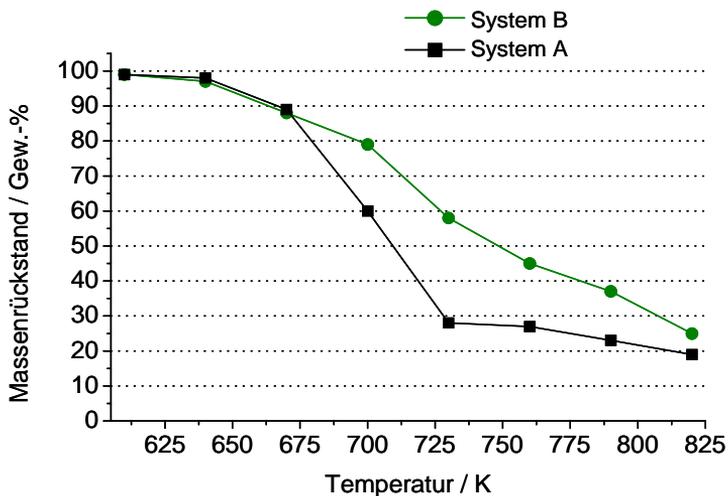


Abb. 4.2.17 Vergleich des Massenrückstandes in Gew.-% der in Luft getemperten Probenreihen der beiden PC/ABS – Systeme (System A, schwarz) und (System B, grün) als Funktion der Temperatur.

Demnach führt der Zusatz von BDP ab Temperaturen $> 670K$ zu einem geringeren Massenverlust und verschiebt somit den PC-Abbau zu höheren Temperaturen. Besonders

deutlich wird der Unterschied bei 730K, bei dem 50 Gew.-% weniger Rückstand für das ungeschützte System A gemessen wurde.

Die Temperaturstufe (Abb. 4.2.16) von 820K zeigt sowohl für das flammgeschützte (System B) als auch für das ungeschützte Polymer (System A) einen undefinierten Kohlenstoffrückstand, bestehend aus Graphit und aromatischen Strukturen.

Bei genauerer Betrachtung fallen ab der ersten Temperaturstufe drei neue ^{13}C -Resonanzen auf, die selbst bei der höchsten Temperaturstufe von 820K erhalten bleiben. Der strukturelle Ursprung ist nicht eindeutig. Aber aus den chemischen Verschiebungen lässt sich für das Signal bei 154 ppm eine Carboxylgruppe und für die Resonanzen bei 140 und 116 ppm einen aromatischen Charakter ableiten. Weitere Erklärungen liefert Abb. 4.2.3.

4.2.7 NMR-Ergebnisse nach Brandversuchen im Cone Calorimeter:

4.2.7.1 ^{31}P -NMR-Ergebnisse

Die thermisch erzwungenen Wechselwirkungen und Abbauvorgänge, die innerhalb der PC/ABS-Systeme A und B bis zu einer thermischen Belastung von 820K stattgefunden haben, sollen mit realen Verbrennungsversuchen im Cone Calorimeter verglichen werden. Dazu wurden die Proben mit einer Wärmeflussrate von $50\text{kW}/\text{m}^2$ belastet und nach 65s bzw. 150s mit Stickstoff abgelöscht. Analog dem HIPS-System sind zwei verschiedene Proben nach jedem erfolgten Verbrennungsversuch zur NMR-Messung gelangt. Zunächst wurde Substanz vom oberen Teil des vollständig abgebauten Rückstandes entnommen, welches dem losen Rückstand entspricht. Anschließend wurde von der darunter liegende Schicht, der Pyrolysezone, Material „abgekratzt“. In Abb. 4.2.18 wird die thermische Umsetzung des BDP als Bestandteil des Systems B in Abhängigkeit von der Verbrennungsdauer und Probenform dargestellt.

Bemerkenswerterweise beginnt die thermische Umsetzung in der Pyrolysezone mit einer Bildung von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (ca. 3 ppm) und amorphem Orthophosphat (-1 ppm). Die Linienbreite der BDP- αS -Resonanz bleibt zunächst unverändert.

Die zeitliche Verlängerung (150s) der Hitzebelastung in der Pyrolysezone führt zu einer deutlichen Zunahme von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ und Orthophosphat.

Die Amplitude der BDP- α S-Resonanz nimmt leicht ab. Zudem wird eine geringe Zunahme der Linienbreite erkannt, welche auf die Zunahme einer amorphen Struktur hindeutet. Gleichzeitig ist die Bildung neuer amorpher Phosphatgruppen im Bereich von -5 ppm bis -10 ppm zu erkennen.

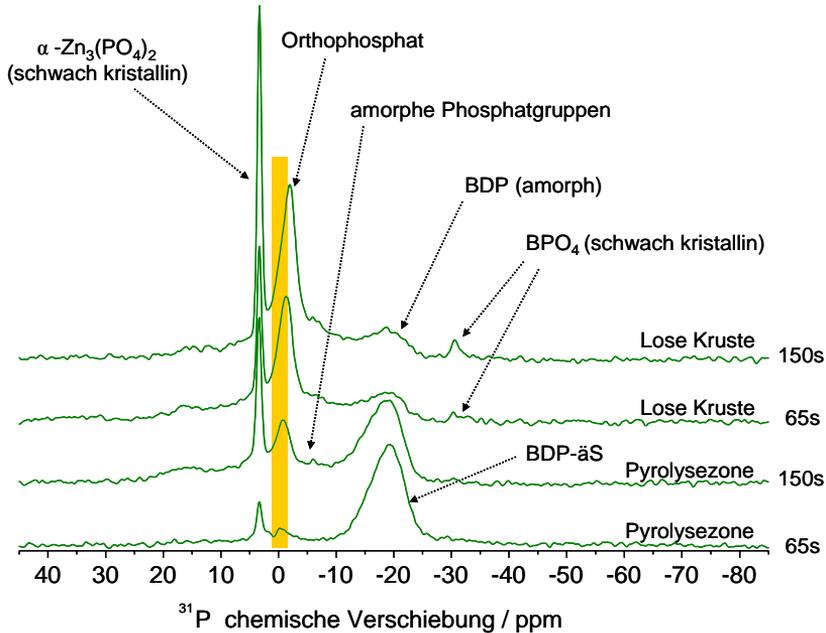


Abb. 4.2.18 ^{31}P -SP-Spektren der Rückstände des Systems B nach Verbrennungstests im Cone Calorimeter bei einer Wärmeflussrate von $50\text{kW}/\text{m}^2$. Die Verbrennung wurde nach 65s bzw. 150s unterbrochen. Lose Kruste und Pyrolysezone stellen die entnommenen Probenregionen dar. Die Spektren wurden auf die gemessenen Massen der Proben normiert. Der gelbe Balken soll die Drift der chemischen Verschiebung für das Orthophosphat kenntlich machen.

Die äußerst starke Hitzebelastung in der losen Kruste (65s) setzt den Trend der thermischen Umsetzung innerhalb der Pyrolysezone fort. Zusätzlich wird die Bildung von BPO_4 bei ca. -31 ppm leicht angedeutet, dessen Entstehung aber hohe Temperaturen und lange Verbrennungszeiten (150s) benötigt, um deutlich im Spektrum zu erscheinen. Zwar ist BDP im Rückstand noch enthalten, jedoch wurde durch die hohe thermische Belastung die strukturelle Ordnung stark reduziert, mit dem Ergebnis, dass eine breite, aber noch deutlich zu erkennende Resonanz resultiert.

Die deutliche Ausprägung des Orthophosphates (-1,78 ppm) wird mit T_1 -Relaxationsmessungen untersucht.

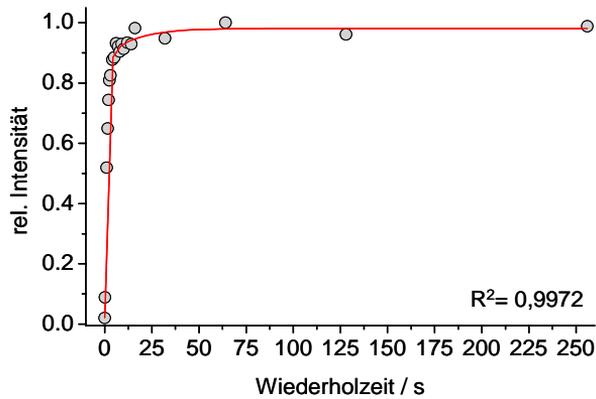


Abb. 4.2.19 Darstellung der experimentell ermittelten ^{31}P -Signalintensitäten für das Orthophosphat mit dem Saturation-Recovery NMR-Experiment über dem Impulsabstand τ .

Das Angleichen der einzelnen Orthophosphat-Signalamplituden über dem Impulsabstand τ erfolgt mit einer biexponentiellen Funktion:

$$M(t) = M_{0k} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{1k}}} \right) + M_{0l} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{1l}}} \right) \quad \text{Gl. 4-3}$$

(M_0 gibt die Magnetisierung zum Zeitpunkt t an; T_{1k} und T_{1l} stellen die longitudinale Relaxationszeit für Komponenten mit kurzer (k) und langer (l) Relaxationszeit dar)

Aus der Übereinstimmung der experimentell ermittelten Daten mit dem Anpassen einer zweifach exponentiellen Funktion kann gefolgert werden, dass sich unterhalb der ^{31}P -NMR-Resonanz zwei Orthophosphat-Strukturen mit verschiedenen Nahordnungsbereichen und somit verschiedenen T_1 -Zeiten befinden. Die Funktion liefert zwei unterschiedliche T_1 -Zeiten. Der Bereiche mit einer geringeren Nahordnung liefert das breite Untergrundsignal und besitzt eine T_1 -Zeit von 1,2s. Die schmalere Signalform spiegelt den höheren Nahordnungsbereich wieder und zeigt eine T_1 -Zeit von 15,3s.

Des Weiteren fällt beim Orthophosphat mit steigender Belastung eine Drift der isotropen Resonanz von ca. 2 ppm in Richtung höheres Feld (grauer Balken in Abb. 4.2.18.) auf.

Interessanterweise hat der thermische Abbauvorgang im Verbrennungsversuch eine andere Reihenfolge als bei den Ofenversuchen.

Während die Ofenversuche eine schrittweise Umsetzung des BDP zu amorphen Phosphatgruppen aufweisen und die Bildung von BPO_4 bei hoher Temperatur und das Entstehen von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_3$ nur bei höchster Temperatur (820K) erfolgt, zeigt der Verbrennungsversuch im Cone Calorimeter zwar gleiche Signale, ihr Auftreten jedoch erfolgt nur in umgekehrter Reihenfolge.

Bei den Temperversuchen konnte bereits das $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_3/\text{BPO}_4$ - Verhältnis Hinweise auf den Einfluss von Sauerstoff auf den Abbauprozess des Systems B liefern. Überträgt man diesen Indikator auf die Verbrennungsversuche im Cone Calorimeter, kann im direkten Vergleich der $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_3/\text{BPO}_4$ - Verhältnisse (siehe Tab. 4-5) ein anaerobes Verhalten im Abbauprozess für die lose Kruste angenommen werden.

Tab. 4-5 Berechnete $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BPO}_4$ - Verhältnisse aus den ^{31}P -NMR-Spektren der angegebenen Probenrückständen

Thermische Belastung der Probe	$\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BPO}_4$
820K/Luft	1/5,0
820K/ N_2	1/1,5
50kW/m ² (150s, Lose Kruste)	1/0,13

Wird die Wärmeeinstrahlung im Cone Calorimeter variiert (35kW/m² bzw. 70kW/m²) resultiert kein signifikanter Unterschied im $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_3/\text{BPO}_4$ - Verhältnis.

4.2.7.2 Einfluss von BDP und ZnB auf PC/ABS-Abbau

Der flamm-schützende Einfluss der Kombination von BDP mit ZnB auf die thermisch bedingte Veränderung der Polymermatrix während des Verbrennungsprozesses wird anhand von ^{13}C -CPMAS-Spektren in Abb. 4.2.20. diskutiert. Das Abbauverhalten bei kurzer thermischer Belastung (65s) weist nur geringe Unterschiede auf. Daher wird auf ihre Darstellung verzichtet.

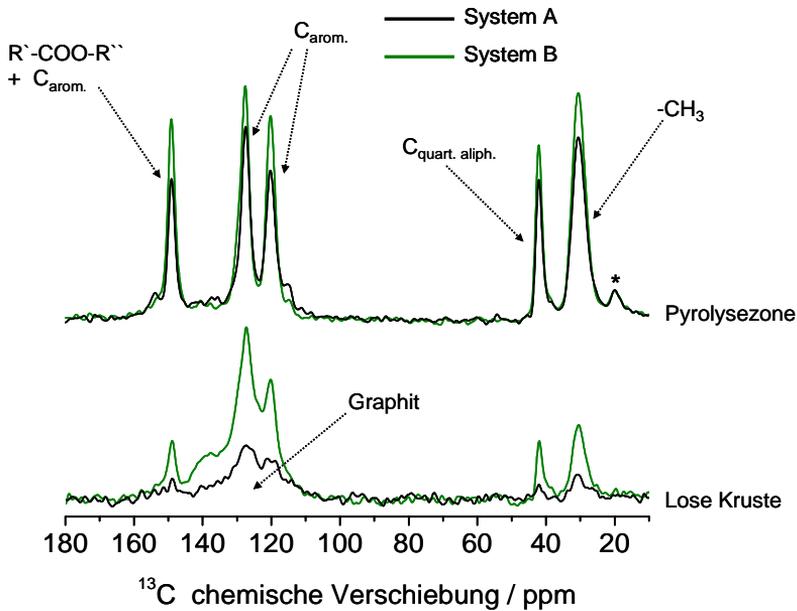


Abb. 4.2.20 ^{13}C -CPMAS-Spektren der Rückstände des Systems A (grün) und des Systems B nach Verbrennungstests im Cone Calorimeter bei einer Wärmeflussrate von 50 kW/m^2 nach 150s. Die Spektren wurden auf Masse der gemessenen Proben normiert. MAS-Rotationsseitenbänder sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

Die Spektren der Pyrolysezone zeigen für das ungeschützte Polymer (System A) beginnende Abbaureaktionen durch eine leichte Abnahme der Signalintensität im Vergleich zum flammgeschützten Polymer (System B). Deutlichere Unterschiede ergeben sich erst in der losen Kruste nach voller thermischer Belastung. Zwar sind im flammgeschützten Polymer verstärkt Abbauprodukte (breite Resonanz 120 ppm - 145 ppm) und Graphit enthalten, trotzdem können sämtliche PC-typischen Resonanzen zugeordnet werden und weisen auf bestehende PC-Struktur im Rückstand hin. Im Gegensatz dazu weist das Spektrum des ungeschützten Polymers auf ein nahezu vollständig abgebautes Material hin, welches durch hauptsächlich gestörte Strukturen und der Bildung von Graphit geprägt ist.

4.3 Ausblick: NMR-Untersuchungen an einem flammgehemmten glasfaserverstärktem Polyamid-6,6 – System

4.3.1 Einleitung

Flammgehemmte glasfaserverstärkte Polyamid-6,6 (PA66/GF) – Systeme werden unter anderem in Bauteilen für Elektro- und Elektronikgeräte eingesetzt. Der Markt liefert, je nach Anwendung, verschiedene Flammschutzkonzepte, wobei halogen-, stickstoff- und phosphorhaltige Systeme zum Einsatz kommen [3, 129, 130]. Eine viel versprechende Alternative stellt der Einsatz organischer oder anorganischer phosphorhaltiger FSM dar, wobei die erst kürzlich entwickelten und mittlerweile kommerziell erhältlichen Metallphosphinate eine neue Klasse phosphorhaltiger FSM darstellen. Seit ihrer Einführung liegen erst wenige wissenschaftliche Daten zum Flammenschutzmechanismus in den unterschiedlichsten Polymeren vor.

Mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie soll das Verhalten von solch einem Metallphosphinat in Form des Aluminiumphosphinats (ALPi) in Kombination mit Melaminpolyphosphat (MPP) und Zinkborat (ZB) in PA66/GF untersucht werden. Aufgrund der im PA66/GF vorhandenen funktionellen Gruppen werden verschiedene thermisch erzwungene Interaktionen zwischen dem Polymer und der flammhemmenden Additive in fester Phase erwartet [131]. Zu diesem Zweck wurden Proben des flammgeschützten PA66/GF-Systems im Cone Calorimeter bei einer Wärmeflussrate von 50kW/m^2 verbrannt und mit Hilfe von ^{11}B , ^{31}P und ^{27}Al -NMR-Experimenten charakterisiert. Aus den verbrannten Proben wurde Material von der Oberflächenschicht und von dem direkt darunter befindlichem Material (Bulk) zur NMR-Messung herangezogen. Die hieraus gewonnenen Ergebnisse konnten bereits erfolgreich publiziert werden (siehe [132]).

4.3.2 Erste NMR-Ergebnisse

Die ^{11}B -, ^{31}P - und ^{27}Al -NMR-Spektren der verbrannten Proben sind in Abb. 4.3.1 von oben nach unten aufgeführt. Jedes Spektrum zeigt einen Vergleich zwischen dem voll thermisch belasteten Material (Oberflächenmaterial) und dem weniger belasteten darunter befindlichem Material (Bulk).

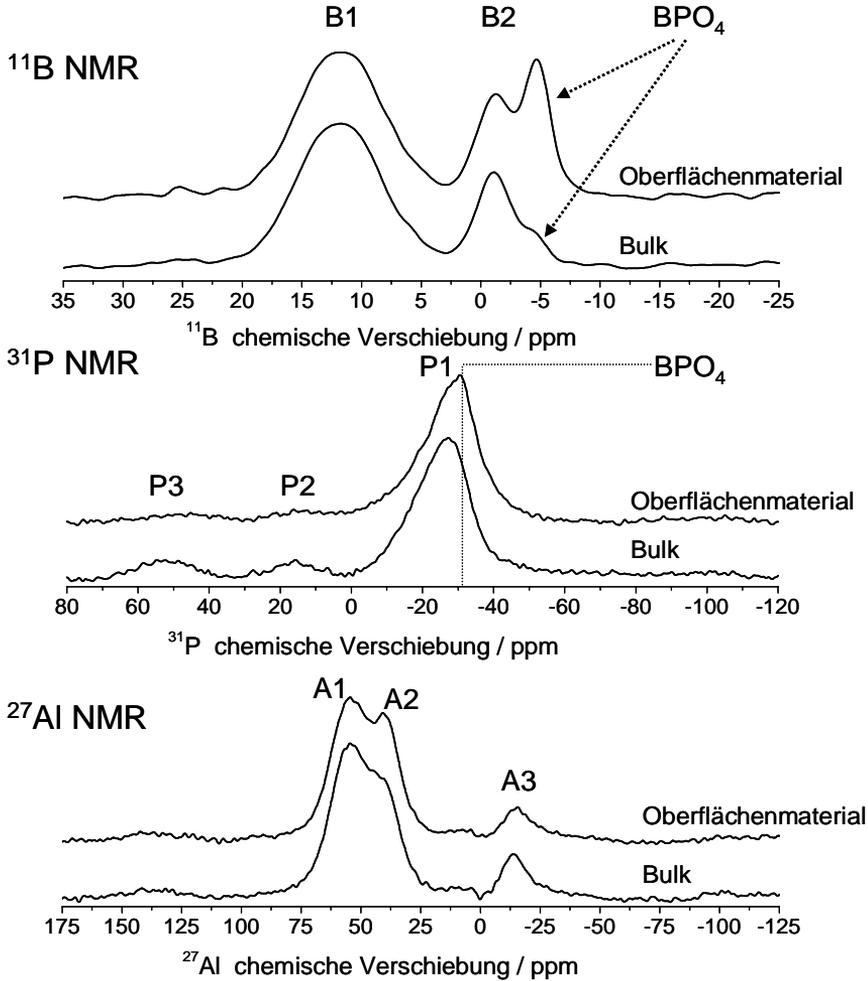


Abb. 4.3.1 ^{11}B -, ^{31}P - und ^{27}Al -SP-NMR-Spektren der Rückstände des PA66/GF/AlPi/MPP/ZnB Systems nach einem Verbrennungsversuch im Cone Calorimeter bei einer Wärmeflussrate von 50 kW/m^2

Im ^{11}B -SP-Spektrum erkennt man deutlich, dass sowohl in der Oberflächenschicht als auch im Bulk planare BO_3 -Einheiten (B1) die Borat-Struktur im festen Rückstand dominiert. Des Weiteren werden geringe Anteile tetraedrischer BO_4 -Einheiten (B2) in beiden Proben identifiziert, wobei zwischen zwei verschiedenen BO_4 -Einheiten unterschieden wird: Die linke Resonanz (bei $\delta = -1$ ppm) wird dem amorphen Borat-Netzwerk, bestehend aus BO_3 - und BO_4 -Einheiten, zugeteilt, während die rechte Resonanz, aufgrund der chemischen Verschiebung von -4.5 ppm, Borophosphat (BPO_4) zugeordnet wird.

Der Vergleich der beiden Proben macht deutlich, dass hinsichtlich der thermischen Belastung relativ mehr BPO_4 an der Oberfläche als im Bulk gebildet wird.

Die ^{31}P -SP-NMR-Spektren (Abb. 4.3.1; Mitte) bestätigen diese Ergebnisse. Die breite Hauptresonanz (P1) mit ihrer chemischen Verschiebung von -25 ppm gibt deutliche Hinweise auf die Bildung eines amorphen Aluminiumphosphat-Netzwerks. Im Spektrum des Oberflächenmaterials wird eine leichte Verschiebung der Peak-Position in Richtung des höheren Feldes deutlich. Dieses Signal bei -31 ppm wird der Bildung von BPO_4 zugeschrieben. Für die in Abbildung 4.3.1 (^{31}P -NMR, Mitte) mit P2 und P3 gekennzeichneten Signale wird ein P-C-Bindungscharakter vorgeschlagen, begründet durch das Auftreten der Resonanzen im positiven ppm-Bereich, in dem keine PO_n -Spezies mehr zu erwarten sind. Mittels $^{31}\text{P}\{^{13}\text{C}\}$ -REDOR- bzw. $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-Messungen sollen diese Struktur motive zukünftig nachgewiesen werden. Mit weiteren ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{27}Al -NMR-Messungen an verschiedenen getemperten Rückständen könnten die Umsetzung und die Abbaumechanismen der eingesetzten FSM und des Polymers verfolgt und zusätzlich Aussagen über das Phasenverhalten amorpher und kristalliner Strukturen geliefert werden. Zusätzliche $^{31}\text{P}\{^{27}\text{Al}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-Messungen wären denkbar, um mögliche Wechselwirkungen zwischen den Additiven zu beschreiben. Auf Basis dieser NMR-Experimente konnte eindeutig die Bildung von Aluminiumphosphaten und Borophosphaten nachgewiesen werden. Ihrer thermisch erzwungenen Bildung wird ein effektiver Barrieremechanismus zugeschrieben.

In den ^{27}Al -SP-NMR-Spektren können für beide Proben drei Signale gefunden werden. Das dominierende A1-Signal äußert sich durch eine asymmetrische Linienführung und wird den Glasfasern (tetraedrisch koordinierte AlO_4 -Einheiten in einem Silikat-Netzwerk) des PA66/GF zugeordnet. Eine weitere Resonanz (A2) bei einer chemischen Verschiebung von 40 ppm, jedoch schwächer in ihrer Ausprägung, befindet sich auf der rechten Schulter der Hauptresonanz (A1). Dieser Bereich ist charakteristisch für tetraedrisch koordinierte AlO_4 -Einheiten, die mit Phosphatgruppen durch Sauerstoffbrücken verbunden vorliegen. Die Resonanz bei -17 ppm (A3) repräsentiert oktaedrisch koordinierte AlO_6 -Einheiten, die von Phosphatgruppen umgeben sind. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den ^{31}P -NMR-Spektren. Bei höchster thermischer Belastung (Oberflächenmaterial) nimmt der relative Anteil an oktaedrisch koordinierten Al-Spezies zu Gunsten der Bildung von AlO_4 -Einheiten ab, die einen höheren Kondensationsgrad im amorphen Aluminiumphosphat-Netzwerk aufweisen.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Im ersten System wurde hochschlagfestes Polystyrol (HIPS) mit Magnesiumhydroxid (MH) und rotem Phosphor (P_{rot}) flammgeschützt. Um den thermisch bedingten Wechselwirkungsmechanismus zwischen den Flammenschutzadditiven im Detail zu untersuchen, wurden zunächst Proben des binären Systems ($Mg(OH)_2/P_{rot}$) bei Temperaturen von 610K bis 770K in Luft und in Stickstoff-Atmosphäre getempert. Anschließend erfolgten unter den gleichen Bedingungen Temperexperimente am flammgeschützten System (HIPS/ $Mg(OH)_2/P_{rot}$).

Der organische Rest weist wie der anorganische Rückstand nach den Temperversuchen hoch gestörte Strukturen auf. Mit zunehmendem Masseverlust baut die Polystyrolstruktur weiter ab, graphitartige Verbindungen entstehen und ab einer Temperatur von 750K konnte die Bildung von Carboxylgruppen im Rückstand nachgewiesen werden. Offensichtlich stammt der zur Bildung notwendige Sauerstoff, besonders bei den Temperversuchen in Stickstoff-Atmosphäre, aus der Kondensationsreaktion des Magnesiumhydroxids, der mangels zusätzlicher Sauerstoffquelle¹² im System enthalten ist. Auch nach höchster thermischer Belastung von 770K sind aromatische Verbindungen neben hoch gestörten aliphatischen Strukturen dem Rückstand erhalten geblieben. Die Struktur und Anordnung dieser ungeordneten Strukturen kann mit diesen NMR-Daten nicht ermittelt werden. Eine mögliche Struktureklärung liefert C. Jäger *et al.* mittels NMR-Untersuchungen an α -C:H layer [128]: Eine Schicht nichtprotonierter, sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome stellt demnach eine bestimmte Probenregion dar, welche an der Oberfläche von ungeordneten aliphatischen Strukturen (sp^2 - sp^3 -Kohlenstoff-Netzwerk) und kurzen CH- und CH_2 -Ketten umgeben ist. Aufgrund der an der Oberfläche befindlichen aliphatischen Protonen ist ein ^{13}C -CPMAS-Experiment zu den ortsnahen graphitischen Kohlenstoffatomen möglich. Protonenfreie Bereiche des Graphits können mit diesem Experiment nicht erfasst werden.

Vergleicht man die ^{31}P -NMR-Ergebnisse aus den Temperprozessen in Luft und in Stickstoff des binären Untersystems ($Mg(OH)_2/P_{rot}$) miteinander, so wird der besondere Einfluss von Sauerstoff auf das Abbau- bzw. Umsetzungsverhalten des P_{rot} ersichtlich. In Stickstoff resultieren neben wenig kristallinen Mg-Ketten-/Ringphosphaten hauptsächlich amorphe Mg-Phosphate. Dabei wird der vollständige Abbau bzw. die Umsetzung des P_{rot} erst ab Temperaturen von 750K eingeleitet. Der für die Phosphatbildung notwendige Sauerstoff wird von $Mg(OH)_2$ geliefert. Wird beim Temperprozess dem thermisch heißen System Sauerstoff aus der Luft zur Verfügung

¹² Gelöster Sauerstoff im Polymer und ca. 1 Vol.% O_2 in N_2 -Gas können vernachlässigt werden.

gestellt, resultiert bereits ab Temperaturen von 630K eine beschleunigte Reaktion zwischen P_{rot} und $Mg(OH)_2$ zu hauptsächlich kristallinem $Mg_3(PO_4)_2$, kristallinen α - und β - $Mg_2P_2O_7$ und kristallinem $Mg(PO_3)_2$. Offensichtlich wird durch Sauerstoff der Reaktionsweg in Richtung geordneter Strukturen begünstigt, bei gleichzeitigem schnellem Abbau des P_{rot} .

Vergleicht man die thermischen Belastungen in unterschiedlichen Atmosphären des flammgeschützten Systems ($HIPS/Mg(OH)_2/P_{\text{rot}}$) miteinander, werden eindeutige Unterschiede im Umsetzungsverhalten der beiden FSM deutlich. Ähnlich dem binären System resultieren beim Temperprozess in Stickstoff-Atmosphäre nur amorphe Mg-Phosphate. Zudem konnte Mg-Orthophosphat als stabilstes Reaktionsprodukt erkannt werden. Gleichzeitig sind amorphe Mg-Ketten-/Ringphosphate enthalten, welche aber mit zunehmender Temperatur verstärkt zu Mg-Orthophosphat abbauen. Zudem wird durch die Abwesenheit von Sauerstoff das Umsetzungsverhalten des P_{rot} zu höheren Temperaturen verschoben. Es sind Temperaturen von ca. 750K notwendig, um P_{rot} zu vornehmlich röntgenamorphen Mg-Phosphaten umzusetzen.

In Auswertung der ^{31}P -NMR-Daten des Temperprozesses in Luft stellte sich heraus, dass kristallines $Mg_3(PO_4)_2$ und die Hochtemperaturmodifikation β - $Mg_2P_2O_7$ nur zu einem geringen Anteil im Rückstand enthalten sind. Der größte Anteil, ähnlich der Temperatur in Stickstoffgas, wird stattdessen von amorphen Mg-Ortho- und Ketten-/Ringphosphaten gestellt. Auf den ersten Blick ist dieses Ergebnis überraschend, da der in Luft durchgeführte Temperprozess des binären Systems zu hauptsächlich kristallinen Phosphaten führte. Dieser Phasenwandel wird der Anwesenheit des Polymers zugeschrieben und lässt sich folgendermaßen begründen: Während der thermischen Belastung liegen $Mg(OH)_2$ und P_{rot} eingebettet in der Polymermatrix bzw. Polymerschmelze vor. Dabei fungiert das Polymer als eine Art Sauerstoffbarriere, so dass der Zugang des Sauerstoffs zu den Reaktionszentren erschwert ist. Als Folge zeigt die Reaktion zwischen $Mg(OH)_2$ und P_{rot} einen anaeroben Charakter, wie man es aus den Temperprozessen unter N_2 -Bedingungen kennt. Mit steigender Temperatur erreicht zunehmend mehr O_2 die Reaktionszentren und die Umsetzung zu kristallinem $Mg_3(PO_4)_2$ und kristallinem β - $Mg_2P_2O_7$ wird ermöglicht. Ihr relativer Phosphat-Anteil stimmt mit den Ergebnissen der losen Kruste aus den Cone Calorimeter Experimenten überein und würde auf einen Oxidationsprozess an der Oberfläche der losen Kruste hindeuten. Erst durch die ^{31}P -NMR-Messung einer bei 970K in Stickstoffatmosphäre getemperten Probe des flammgeschützten Systems, bei dem hauptsächlich kristalline $Mg_3(PO_4)_2$ -, α - und β - $Mg_2P_2O_7$ - und $Mg(PO_3)_2$ -Phasen resultieren, konnte deutlich ein Kristallisation unter anaeroben Bedingungen gezeigt werden. Daher können aus der Entstehung kristalliner Magnesium-Phosphatstrukturen in der losen Kruste anaerobe Kristallisationsprozesse

geschlussfolgert werden. Zudem hat sich in der Pyrolysezone P_{rot} nur zu einem geringen Anteil in amorphes Magnesium-Orthophosphat umgesetzt. Bedingt durch den in der Probe vorliegenden Temperaturgradienten und der Ausbildung glasiger Barrieren aus amorphen Magnesium-Phosphatphasen in der losen Kruste werden in der Pyrolysezone nicht so hohe Temperaturen wie in der losen Kruste erreicht, so dass eine anaerobe Kristallisation unterbleibt. Des Weiteren kann durch den fehlenden Kontakt zur Atmosphäre kein Sauerstoff zu den Reaktionszentren gelangen. Dadurch kann keine Bildung zu sauerstoffreichen kristallinen Magnesium-Phosphaten erfolgen. Diese ^{31}P -NMR-Ergebnisse konnten den von Braun *et al.* erkannten anaeroben Abbau-mechanismus bestätigen.

Im Gegensatz zu den Temperversuchen werden durch den Verbrennungsprozess im Cone Calorimeter im organischen Rückstand keine Carboxylgruppen gebildet. Offensichtlich wird durch die geringe Oberfläche (hier feste Polymerplatte; bei den Temperversuchen wurden Pulverproben verwendet) der verfügbare Sauerstoff (aus Luft und $\text{Mg}(\text{OH})_2$) bevorzugt zur Bildung von Phosphaten verwendet. Gleichzeitig reicht die Hitze in den unteren Schichten nicht mehr aus, um einerseits mit Sauerstoff aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ die Bildung von Carboxylgruppen zu ermöglichen und andererseits intaktes Polymer zur Reaktion zu bringen.

In einem zweiten System wurde sowohl die gegenseitige Wechselwirkung als auch der Einfluss der Flammschutzadditive Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat (BDP) und Zinkborat (ZnB) auf den thermischen Abbau eines Polycarbonat/Acrylnitril-butadien-styrol (PC/ABS) Polymerblends untersucht. Durch den Einsatz der Festkörper-NMR-Spektroskopie konnten erstmalig die thermisch induzierte Wechselwirkungen zwischen den eingesetzten Flammschutzadditiven durch die Bildung von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ bei 820K, Luft, 790K, N_2) und BPO_4 bei 790K für dieses System nachgewiesen werden. Während dem $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ keine signifikante Rolle im Abbauvorgang zugeschrieben wird, zeigt die Bildung von BPO_4 einen stabilisierenden Einfluss auf Hitzebarriereschichten [119], so dass seine Bildung äußerst erwünscht ist. Zudem konnte für das flammgeschützte PC/ABS-Blend eine deutliche Verschiebung des Abbauvorganges der Polymermatrix um 60K zu höheren Temperaturen gezeigt werden. Dieses Ergebnis wird der Bildung von amorphen Phosphatgruppen zugerechnet, deren Entstehung ab einer Temperatur von 760K erfolgt. Mit steigender Temperatur wird BDP verstärkt zu amorphen Phosphatgruppen abgebaut. Das BDP ist bei 820K vollständig abgebaut und es liegen hauptsächlich nur amorphe Phosphatgruppen, amorphes Orthophosphat, schwach kristallines BPO_4 und schwach kristallines $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ im phosphorhaltigen Rückstand vor, die als glasige

Überzüge eine schützende Barrierschicht aufbauen und mit ihm dem thermisch bedingten Abbau als auch dem Masseverlust entgegenwirken.

Für die Bildung amorpher Phosphatgruppen und BPO_4 wurde eine deutliche Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot erkannt. Liegt Luftsauerstoff beim Temperprozess vor, wird dieser während des thermischen Abbaus in die Reaktionsprodukte eingebaut und resultiert in einem höheren Phosphat- und BPO_4 -Bestand. Zudem verschiebt Sauerstoff das Verhältnis von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BPO}_4$ zu einem relativ höheren BPO_4 -Bestand, so dass dieses Verhältnis als möglicher Indikator für aerobe und anaerobe Abbauvorgänge dienen kann. Darüber hinaus wurde ab einer Temperatur von 790K eine neue breite anisotrope ^{31}P -Resonanz im Bereich von 0 bis 60 ppm erhalten. Die Bildung neuer Phosphatstrukturen kann in diesem Verschiebungsbereich ausgeschlossen werden; dieser entspräche eher einem $\text{O}=\text{P}-\text{CH}$ -Strukturmotiv, welches den Ergebnissen durchgeführter $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ -CPMAS-Experimenten entspricht. Durch weitere Untersuchungen, insbesondere $^1\text{H}-^{31}\text{P}\{^{13}\text{C}\}$ -REDOR-Messungen, könnte der vorgenommene Strukturvorschlag eingegrenzt werden.

Die ^{31}P -SP-Spektren der Verbrennungsrückstände aus dem Cone Calorimeter zeigten im Vergleich zu den Temperversuchen im Ofen für das BDP einen veränderten Abbaueweg bei gleichen Reaktionsprodukten. Dabei erfolgt die Bildung von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ und Orthophosphat vor der Umsetzung zu amorphen Phosphatgruppen. Dies liegt wohl in dem Umstand begründet, dass die thermische Bildung der Reaktionsprodukte einem inhomogenen Prozess folgt. Darüber hinaus verschiebt sich das Verhältnis von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BPO}_4$ massiv in Richtung des $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, so dass im direkten Vergleich dieser Verhältnisse zwischen den Temperversuchen und den Verbrennungsversuchen ein anaerober Abbauprozess für die Brandversuche angenommen wird. Eine präzisere Charakterisierung sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Die Bildung von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ und BPO_4 geht mit einem gleichzeitigen Abbau des Zinkborat-Netzwerks einher, dessen BO_3/BO_4 -Verhältnis sich dramatisch zu Gunsten von BO_3 -Einheiten verschiebt. Die im Ofen thermisch erzwungenen Veränderungen des BO_3/BO_4 -Verhältnisses innerhalb des ZnB-Netzwerks können damit erklärt werden, dass sich das aufgebrochene Borat-Netzwerk beim Abkühlungsprozess in einer geringeren Ordnung zusammenfügt und dadurch einen amorpheren Charakter erhält. Einen weiteren Erklärungsansatz liefern Schubert *et al.* [133], welcher bereits Anwendung in einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit der Gruppe um Bourbigot [119] gefunden hat. Demnach kommt es zwischen 520K und 690K im ZnB zu einer

Wasserfreisetzung infolge einer Kondensation von B-OH-Gruppen (Bor mit Koordinationszahl 4). Die neu entstandene Form des ZnB entspricht einem dehydrierten ZnB mit amorpher Struktur. Diese Aussagen stehen in Übereinstimmung mit den hier dargelegten Ergebnissen insofern, als dass die Abnahme der relativen Anteile von BO_4 -Gruppen bei gleichzeitiger Zunahme von BO_3 -Gruppen erkannt wurde. Die Wasserabspaltung konnte ebenfalls mit der thermogravimetrischen Analyse bestätigt werden (TG-Kurve nicht angezeigt).

Der bereits in der Literatur bekannte PC/ABS-Abbau [134], bei dem als erstes ABS und nachfolgend PC thermisch abbaut, konnte mit den NMR-Daten bestätigt werden. Für das BDP-freie System wurde nach einer thermischen Belastung von 760K ein vollständig abgebautes Polymer mit ungeordneten aromatischen und aliphatischen Strukturen sowie Graphit im Rückstand erhalten. Das mit BDP flammgeschützte PC/ABS-System weist bei gleicher Belastung sämtliche PC-typischen ^{13}C -Resonanzen im Spektrum auf. Trotz eines Massenverlustes von ca. 55 Gew.-% verbleibt PC als intaktes Polymer im Rückstand. Für beide Systeme konnten nach thermischer Belastung der Proben im ^{13}C -Spektrum drei neue Resonanzen bei 154 ppm (C_B), 141 ppm (C_A) und 116 ppm (C_C) identifiziert werden. Ein Hinweis auf die Struktur wird bereits durch die chemische Verschiebung geliefert, die für C_A und C_C aromatische Spezies und für C_B die Bildung von carboxylhaltige Gruppen nahe legt. Eine Bestätigung der Signalzuordnung wird durch mehrere wissenschaftliche Artikel zum thermischen Abbau des PC [18, 114, 135-137] geliefert. Ihnen ist gemeinsam, dass der thermisch erzwungene PC-Abbau über intramolekulare Austauschreaktionen (Bsp. Fries-Umlagerung) erfolgt und schon bei niedrigeren Temperaturen (ca. 670K) zu einer Bildung von Xanthonen führt (erklärt C_A und C_C). Zusätzlich wird die Bildung zyklischer Carbonate beschrieben (erklärt C_B). Die neuen Resonanzen treten unabhängig von der Atmosphäre auf. Damit wird die vorherige Behauptung bestärkt, dass die Bildung der neuen Carboxylgruppe C_B ein Abbauprodukt des PC ist und nicht durch eine Reaktion mit Luftsauerstoff entstanden ist.

5 Zusammenfassung

Flammgeschütztes HIPS-System

Das erste flammgeschützte System besteht aus einer Kombination aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und P_{rot} in hochschlagfestem Polystyrol (HIPS). Zunächst wurden Pulverproben des reinen binären Untersystems, bestehend aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und P_{rot} , in Luft und anschließend in Stickstoff-Atmosphäre getempert. Erstmals konnten hierbei ^{31}P -NMR-Daten zum roten Phosphor geliefert werden, deren Detektion einer Methodenentwicklung vorangegangen ist. Aus den ^{31}P -NMR-Untersuchungen der thermisch abgebauten Rückstände ergab sich, dass die Festphasenreaktionen zwischen P_{rot} und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ deutlich abhängig vom Sauerstoffangebot sind. Dabei zeigte sich, dass der Temperprozess in Luft bereits bei niedrigen Temperaturen (630K) eine vollständige Reaktion zwischen P_{rot} und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erreicht, mit dem Ergebnis, dass überwiegend kristalline Magnesium-Phosphatphasen (770K, 71% vom gesamten P-Bestand) im festen Rückstand dominieren. Hingegen wird beim Temperprozess in Stickstoff-Atmosphäre die vollständige Reaktion von P_{rot} mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu verschiedenen Magnesium-Phosphaten um 120K zu höheren Temperaturen verschoben, wobei bei der höchsten Temperaturstufe hauptsächlich amorphe Magnesium-Phosphatstrukturen (770K, 93% vom gesamten P-Bestand) neben geringen Anteilen an kristallinem Magnesium-Ketten-/Ringphosphaten im festen Rückstand gebildet werden.

Im zweiten Schritt erfolgten analog zum binären System Temperversuche an Proben des flammgeschützten System HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / P_{rot} . Die ^{31}P -NMR-Untersuchungen an den unter Stickstoff-Atmosphäre getemperten Proben spiegeln den Trend des Abbaumechanismus des binären Systems wider. Eine vollständige Umsetzung des P_{rot} mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu hauptsächlich amorphen Mg-Phosphatstrukturen (99% relativer Phosphat-Anteil) erfolgt erst ab einer Temperatur von 730K, wobei amorphes Magnesium-Orthophosphat mit Hilfe der quantitativen Auswertung als stabilste Phosphatphase im festen Rückstand erkannt wurde. Die thermische Belastung in Luft zeigt ähnlich dem binären System eine um 60K frühere vollständige Umsetzung des P_{rot} mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Der Einfluss von Sauerstoff ist in diesem Abbauprozess nicht ersichtlich, da hauptsächlich amorphe (77% relativer Phosphat-Anteil bei der höchsten Temperaturstufe) Magnesium-Orthophosphat- und -Ketten-/Ringphosphatphasen neben geringen Anteilen an kristallinen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entstehen.

Mit Hilfe von ^{13}C -CPMAS-Experimenten erfolgte die Charakterisierung des thermischen Abbaus der Polymermatrix. Auch hierbei wurde eindeutig eine Abhängigkeit des thermischen Abbaus von der umgebenden Atmosphäre erkannt. Zwar ergeben sich nach thermischer Belastung in Luft und in Stickstoff-Atmosphäre die gleichen ^{13}C -Resonanzen und somit gleichartige Rückstände, allerdings fördert Luft-Sauerstoff bereits bei niedrigeren Temperaturen den Abbau der Polymermatrix zu ungeordneten aliphatischen und aromatischen Strukturen. Die Bildung von Graphit konnte ebenso nachgewiesen werden. Interessanterweise konnte unabhängig von der während des Temperprozesses umgebenden Atmosphäre die Entstehung von Carboxylgruppen aufgezeigt werden, wobei der zur Bildung notwendige Sauerstoff von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ geliefert wird. Des Weiteren hat sich aus dem Vergleich des während des Temperprozesses vonstatten gehenden Massenverlustes und der Umsetzung des P_{rot} zu den verschiedenen Q^n -Gruppen ergeben, dass der Hauptabbau schritt des HIPS vor der Bildung einer amorphen anorganischen Barrierschicht aus Mg-Phosphatphasen, erfolgt, d. h. bei hauptsächlich nicht umgesetzten P_{rot} .

Die ^{31}P -NMR-Daten aus den Proben der Verbrennungsversuche im Cone Calorimeter konnten für die Pyrolysezone, durch die Bildung von amorphem Magnesium-Orthophosphat bei wenig umgesetzten P_{rot} , einen anaeroben Abbaumechanismus zeigen. Für die lose Kruste fanden sich deutliche Hinweise auf einen anaeroben Kristallisationsprozess, so dass insgesamt der bereits von Braun *et al.* erkannte anaerobe Abbaumechanismus bestätigt werden konnte.

Flammgeschütztes PC/ABS-System

In einem zweiten System wurden die thermisch bedingten Reaktionen zwischen den beiden Flammenschutzadditiven Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat (BDP) und Zinkborat (ZnB) in einem Polycarbonat/Acrylnitril-butadien-styrol- (PC/ABS-) Polymerblend sowie ihr Einfluss (als Kombination ZnB/BDP und nur ZnB) auf den thermischen Abbau des PC/ABS-Blends erneut bei unterschiedlichen Atmosphären (Luft und Stickstoff) als Funktion der Temperatur untersucht. Bei der thermischen Belastung des BDP in den PC/ABS-Proben konnten in den ^{31}P -NMR-Spektren die Bildung von hauptsächlich amorphen Phosphatstrukturen (einschließlich amorphem Orthophosphat) nachgewiesen werden. Ebenso führt zunehmende thermische Belastung zu einer gesteigerten struktureller Unordnung in der BDP-Struktur. Erst bei Temperaturen ab 760K konnte erstmals die Bildung von schwach kristallinem $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ und schwach kristallinem Borophosphat (BPO_4) als Reaktionsprodukte beider Flammenschutzmitteln ZnB und BDP in diesem flammgeschütztem System gezeigt werden. Mit Hilfe von $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR- und $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-Experimenten konnte die Bildung des BPO_4 bestätigt

werden. Ab einer Temperatur von 760K wurden zusätzlich NMR-Resonanzen von phosphorhaltigen Abbauprodukten im positiven ppm-Bereich ($\delta(^{31}\text{P})=0$ bis +45 ppm) identifiziert. Hierbei konnte die Bildung von Phosphaten ausgeschlossen werden, jedoch war eine genaue strukturelle Charakterisierung mit diesen NMR-Daten nicht möglich. Des Weiteren konnte in den ^{13}C -CPMAS-Spektren der thermisch abgebauten Rückstände für den Einsatz der Kombination ZnB/BDP im Vergleich zu ZnB eine um 60K zu höheren Temperaturen verschobenen Hauptabbauschrittes des PC/ABS-Blends demonstriert werden.

In der Auswertung der relativen Borat-Anteile aus den ^{11}B -NMR-Spektren des ZnB im PC/ABS-Blend stellte sich heraus, dass mit steigender thermischer Belastung ein Abbau des Zinkborat-Netzwerkes zu einem amorphen Borat-Netzwerk erfolgt. Dabei verändert sich beim Temperprozess das BO_3/BO_4 -Verhältnis von 0,5 (640K/Luft) auf 1,7 (820K/Luft) zu Gunsten der BO_3 -Einheiten. Dieser Umbauprozess bleibt von der während des Temperprozesses umgebenden Atmosphäre (Luft oder Stickstoff) nahezu unbeeinflusst. Zudem konnte aus den ^{11}B -NMR-Spektren eine mit steigender Temperatur sukzessive Akkumulation des Borat-Bestandes im thermisch abgebauten Rückstand demonstriert werden. Durch den Zusatz von BDP konnte eine Veränderung des Abbauprozesses des Borat-Netzwerkes erkannt werden. Dabei zeigte sich, dass das BO_3/BO_4 -Verhältnis sich von 0,4 (640K/Luft) zu 2,0 (820K/Luft) stärker transformiert. Die BO_3 -Resonanzen veränderten sich erheblich mit steigender Temperatur in Richtung eines deutlich amorphen Netzwerkes. Erst ab einer Temperatur von 760K konnte die Bildung von BPO_4 , dessen Borat-Bestand mit steigender Temperatur zunimmt, nachgewiesen werden.

Eine weitere zentrale Fragestellung im vorliegenden System war, wie Sauerstoff die thermisch erzwungenen Reaktionen von BDP mit ZnB beeinflussen kann. Dabei konnte in den ^{31}P -NMR Spektren gezeigt werden, dass Luftsauerstoff deutlich in den Reaktionsprozess eingreift und somit zu einem höheren BPO_4 -Bestand im Vergleich zur Bildung von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ führt. Das Verhältnis von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ zu BPO_4 diene sodann als Indikator für aerobe und anaerobe Abbaumechanismen, wodurch in Rückständen aus Verbrennungsversuchen ein anaerober Abbaumechanismus nachgewiesen werden konnte.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass die Festkörper-NMR-Spektroskopie überaus gut geeignet ist, Erkenntnisse über den Phasenbestand und Interaktionen der in die Polymere eingebrachten Flammenschutzmittel nach thermischer Belastung zu gewinnen. Dabei liefern NMR-Daten wertvolle Informationen zum Verständnis, in welcher Weise sich Flammenschutzmittel im festen Rückstand als Funktion der Temperatur und Atmosphäre verändern.

6 Summary

Flame Retarded HIPS-System:

The first flame retarded system contains a combination of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and P_{red} in high impact polystyrene (HIPS). For a start, powder samples of the binary subsystem $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{red}}$ were heat-treated in air and nitrogen atmosphere. In this context a NMR method to obtain ^{31}P -NMR data of P_{red} was processed and applied for the first time. The ^{31}P NMR investigations of the heat-treated residues showed that the solid state reactions between P_{red} and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ are dependent on oxygen supply. If oxygen from the atmosphere is available, a complete reaction between $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and P_{red} is already achieved at lower temperatures (630K) and crystalline magnesium-phosphates (770K, 71% of the total P contents) dominate the solid residue. However, annealing in nitrogen atmosphere shifts the complete reaction between the two by 120K to higher temperatures. In this case, mainly amorphous magnesium-phosphate structures (770K, 93% of the total P contents) are formed in the solid residue with crystalline magnesium chain and ring phosphates at the highest temperature.

In a second step and in analogy to the binary subsystem, solid residues of the flame retarded system (HIPS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{P}_{\text{red}}$) were heat-treated. ^{31}P NMR data of the samples annealed in nitrogen atmosphere reflect the trend of decomposition of the binary subsystem. The complete conversion of P_{red} with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to predominantly amorphous magnesium phosphate structures (99% of the total P contents) primarily occurs at a temperature of 730K. Amorphous magnesium orthophosphate represents the most stable form in the solid residue. When the annealing process is performed in air, a complete conversion of P_{red} with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ occurs by about 60K lower than was observed with regard to the binary subsystem. Although to some extent crystalline $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ are found, the major phosphate contents show in amorphous magnesium ortho and chain/ring phosphates. The influence of oxygen on the decomposition mechanism is not unambiguous. Formed are mainly amorphous magnesium orthophosphates and amorphous chain and ring phosphates (77% of the total P contents at the highest temperature) besides some little crystalline $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

^{13}C CPMAS experiments were carried out in order to characterise the thermal decomposition of the polymer, which, again is clearly dependent on the ambient atmosphere during the annealing

process. Oxygen from air promotes the decomposition of the polymer to amorphous aliphatic and aromatic structures. In fact, the residues obtained from the annealing process in air and in nitrogen are the very similar. The same ^{13}C resonances are observed, proving the formation of disordered aliphatic and aromatic structures and the formation of graphitic structures. However, oxygen promotes the decomposition process already at lower temperatures. It is interesting to note that carboxyl groups are formed independently from the ambient atmosphere. The necessary oxygen for this formation is provided by $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Comparison of the conversion of P_{red} to various Q^n -groups with the evolution of mass loss showed that the formation of an amorphous inorganic coating of magnesium phosphates takes place predominantly after the main decomposition step of HIPS, i.e. a major share of the embedded P_{red} is still present.

The ^{31}P NMR spectra of the flame retarded polymer fire residues obtained after a cone calorimeter test reveal for the pyrolysis zone an anaerobic decomposition process because of the formation of amorphous magnesium orthophosphates and remaining P_{red} . For the loose char strong indications of anaerobic crystallization processes were found, which altogether confirms the anaerobic decomposition mechanisms already identified by Braun *et al.*

Flame Retarded PC/ABS-System:

In a second system, thermal reactions between the two flame retardants bisphenol-A-bis-diphenylphosphate (BDP) and zinc borate (ZnB) in a polycarbonate/acrylnitril-butadien-styrene (PC/ABS) were investigated, again, as a function of temperature and atmosphere (air and nitrogen). Additionally, the influence of ZnB and of the combination BDP/ZnB on the thermal decomposition of PC/ABS was studied. ^{31}P NMR spectra of BDP in the heat-treated PC/ABS residues clearly showed the formation of mainly amorphous phosphate structures and amorphous orthophosphate. Furthermore, a raised temperature leads to an increasing structural disorder in the BDP structure. For the first time for this flame retarded system, it could be demonstrated that at temperatures of 760K the formation of weak crystalline $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ and weak crystalline borophosphate (BPO_4) are reaction products of the two flame retardants ZnB and BDP. By applying $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR and $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR experiments, the formation of BPO_4 was confirmed. At a temperature of 760K, so far unexpected NMR resonances ($\delta(^{31}\text{P})=0$ to +45 ppm) of phosphorus containing decomposition products could be identified. Due to their appearance in the positive ppm range, the formation of phosphates can be excluded. However, a structural examination with these NMR data was not possible yet. ^{13}C CPMAS spectra for the ZnB/BDP containing heat treated residues show a shift of the main

decomposition step of PC/ABS by about 60K to higher temperatures in contrast to the ^{13}C CPMAS spectra for the residues containing only ZnB.

Evaluation of the relative borate content from the ^{11}B NMR spectra of the ZnB containing PC/ABS residue allows the conclusion that during increasing heat-treatment the zinc borate network decomposes into a more amorphous borate network. During the annealing process, the BO_3/BO_4 ratio increases from about 0,5 (640K/air) to ca. 1,7 (820K/air) to the benefit of BO_3 units. This conversion process is nearly independent of the ambient atmosphere (air or nitrogen). In addition, the ^{11}B NMR spectra demonstrate how the borate content in the heat-treated samples increases with raising temperature. Adding of BDP changes the decomposition process of the borate network. The BO_3/BO_4 ratio transforms much more from 0,4 (640K/air) to 2,0 (820K/air). The line shape of the BO_3 units changes considerably with rising temperature, pointing towards an amorphous borate network. At a temperature of 760K and higher, the formation of BPO_4 could be verified. Its borate content increases with temperature.

A central question was the influence of oxygen on the thermal reaction mechanisms between BDP and ZnB. It has been shown in the ^{31}P NMR spectra that, compared to $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, oxygen interferes in the reaction process and the decomposition in air forms more BPO_4 . The $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2/\text{BPO}_4$ ratio served as an indicator of aerobic or anaerobic decomposition processes, proving an anaerobic decomposition mechanism for the fire residues obtained from cone calorimeter tests.

In conclusion, solid state NMR is a powerful tool for investigating the formation of amorphous and crystalline structures of flame retardants, polymers and their mutual interactions after heat treatment. It allows for important insights into the specific ways in which flame retarded additives change and transform as function of temperature and atmosphere.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die Festkörper-NMR-Messungen erfolgten an einem DMX 400 und an einem AVANCE 600 Spektrometer der Firma Bruker (Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Deutschland). Die magnetische Induktion im homogenen Bereich der Kryomagneten betragen 9,04T (DMX 400) und 14,01T (AVANCE 600). Je nach Experiment wurden kommerzielle Probenköpfe der Firma Bruker eingesetzt. Die Probenrotationsgeschwindigkeit wurde individuell gewählt. Der für die Magic Angle Sample Spinning -Technik notwendige magische Winkel wurde mit KBr ermittelt und justiert. Alle MAS-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die chemische Verschiebung der NMR-Signale sind in Tab. 7-1 angegeben. Die sekundären Standards wurden auf anerkannte Flüssigkeitsstandards referenziert.

Tab. 7-1 Chemische Verschiebungen der verwendeten Festkörper-NMR Standards [43, 106]

Isotop	Standard	δ_{Standard} in ppm
^1H	Adamantan (\rightarrow CH bzw. CH_2 , rel. zu TMS)	1,78
^{11}B	BPO_4 (rel. zu $\text{BF}_3(\text{OEt}_2)$).....	-4,1
^{13}C	Adamantan (\rightarrow CH-Gruppe, rel. zu TMS).....	38,5
	Glycin (\rightarrow R-COOH, rel. zu TMS).....	176,4
^{27}Al	YAG (\rightarrow AlO_6 , rel. zu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$).....	0,6
^{31}P	Hydroxyapatit [138] (rel. zu 85 Gew-% H_3PO_4).....	2,3

Die Messdaten wurden zunächst mit der Software XWinNMR 1.1 und Topspin 2.0b erfasst. Die weitere Verarbeitung und Darstellung der NMR-Spektren erfolgte mit Origin 6.1GTM.

Für die NMR-Messungen wurden die Proben zunächst im Mörser homogenisiert, in kommerzielle MAS-Rotoren aus Zirkoniumdioxid überführt und manuell verdichtet. Die Rotoren hatten einen Außendurchmesser von 2,5mm bzw. 4mm bei einer Länge von 12mm bzw. 15mm und einer Füllmenge von 12 μ l bzw. 100 μ l. Bei zu wenig vorliegendem Material wurde der verbleibende Rotorraum mit PTFE-Band gefüllt. Zum Verschließen der MAS-Rotoren wurden Rotorkappen aus Kel-F-Kunststoff mit implementierter Turbinenstruktur verwendet.

7.2 Einzelimpuls-Experimente

Die größte Amplitude eines NMR-Signals zeigt sich, wenn der Magnetisierungsvektor, infolge eines 90°-Impulses, in die xy-Ebene umgeklappt wird. Da der Drehwinkel α des Impulses gemäß Gl. 2-27 mit der Impulslänge t_p zusammenhängt, kann praktischerweise die Bestimmung des 90°-Impulses über den Vergleich der NMR-Signale nach Anwendung verschiedener Impulslängen (z.B. von 0,5 μ s bis 10 μ s) erfolgen. Die Impulslänge, aus der das Signal mit der größten Amplitude resultiert, wird als 90°-Impuls bezeichnet, mit welchem anschließend die Proben im SP-Experiment gemessen werden. Bei **¹H-Kernen** wird die maximale Amplitude bei einem gesetzten Powerlevel von 8 – 10dB bestimmt.

Die Bestimmung des 90°-Impulses für **¹³C-** und **³¹P-Isotope** erfolgten über das *cp90*-Experiment. Erfolgt nach dem Spinlock in einem optimal eingestellten CPMAS-Experiment ein Impuls auf der x-Kernseite, wird der x-Kern-Magnetisierungsvektor aus der xy-Ebene gelenkt. Dies hat zur Folge, dass die ¹³C-Signalintensität im Spektrum abnimmt. Die Amplitude erfährt einen Nulldurchgang, wenn der Magnetisierungsvektor um 90° in die z bzw. -z-Richtung geklappt wird. Die hierfür notwendige Impulslänge entspricht einem 90°-Impuls. Durch Variationen der x-Kern-Impulslänge (0,5 μ s bis 10 μ s) ist der 90°-Flipwinkel erst dann bestimmt, wenn kein Signal detektiert wird. Die Vorteile dieser Methode gegenüber einer standardmäßigen Bestimmung (s.o.) begründen sich in einer enormen Zeitersparnis. Das *cp90*-Experiment ist nunmehr von den T₁-Zeiten der Protonen abhängig (wenige s) und nicht mehr von den T₁-Zeiten der x-Kerne (viele s bis min). Die Messung der ¹³C- bzw. ³¹P-Magnetsierung erfolgte bei gleichzeitiger Protonenentkopplung mit der TPPM (*two pulse phase modulation*)-Sequenz [139].

Die Bestimmung des optimalen Flipwinkels für **Quadrupolkerne** (hier ¹¹B ($I=3/2$) und ²⁷Al ($I=5/2$)) erfolgt zunächst klassisch nach einem SP-Experiment (s.o.). Anschließend wird nach

folgender Berechnung die Impulslänge (t_p) zur Messung der Quadrupolkerne festgelegt [47, 140, 141]:

$$t_p = \frac{t_p^{\text{max Amplitude}}}{I + 1/2} \quad \text{Gl. 7-1}$$

$t_p^{\text{max. Amplitude}}$ entspricht dabei der Impulslänge zum Erreichen der max. Amplitude.

Der hierfür verwendete Probenkopf ist mit einem Bornitrit-Stator ausgestattet, so dass bei den ^{11}B -MAS-Experimenten ein starkes ^{11}B -Hintergrundsignal des Bornitrits detektiert wurde. Durch die Aufnahme eines leeren Rotors unter identischen Bedingungen wurde das reine ^{11}B -Hintergrundsignal des Stators erhalten. Der Abzug dieses Signals von sämtlichen ^{11}B -NMR-Probenspektren führte zu einem ^{11}B -NMR-Spektrum, das nur die Resonanzen der Probe enthält.

^1H -SP-Experiment an PC/ABS/PTFE/ZnB / (mit und ohne BDP)

^1H -Anregungsfrequenz	400,14MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Rotor	4mm
90° -Impulslänge	2,0 μs
Relaxationsintervall	3s
Rotationsfrequenz ν_R	13kHz
Anzahl der Akkumulationen	16

^{11}B -SP-Experiment an PC/ABS/PTFE/ZnB / (mit und ohne BDP)

^{11}B -Anregungsfrequenz	192,58MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4mm
90° -Impulslänge	1,25 μs
Relaxationsintervall	20s
Rotationsfrequenz ν_R	10kHz
^1H Entkopplungsverfahren	kein
Anzahl der Akkumulationen	100

¹³C-SP-Experiment an HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot}

¹³ C-Anregungsfrequenz	150,95MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Rotor	2,5mm
90°-Impulslänge	5,1μs
Relaxationsintervall	5s
Rotationsfrequenz ν_R	27,5kHz
¹ H Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	5120

³¹P-SP-Experiment an PC/ABS/PTFE/BDP/ZnB

³¹ P-Anregungsfrequenz	161,9MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Rotor	4mm
90°-Impulslänge	5,5μs
Relaxationsintervall	600s
Rotationsfrequenz ν_R	13kHz
¹ H Entkopplungsverfahren	TPPM
Anzahl der Akkumulationen	72

²⁷Al-SP-Experiment an PA66/AlPi/MPP/ZnB

²⁷ Al-Anregungsfrequenz	156,40MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4mm
Vorsättigung, Anzahl der Impulse	68
90°-Impulslänge	1,5μs
Relaxationsintervall	2s
Rotationsfrequenz ν_R	12,5kHz
¹ H Entkopplungsverfahren	keins
Anzahl der Akkumulationen	100

7.3 Kreuzpolarisations-Experimente

In einem CPMAS-Experiment weisen die Hartmann-Hahn-Bedingungen (HH) eine deutliche Abhängigkeit von der MAS-Frequenz ω_{rot} auf. Besonders wenn diese in der Größenordnung der dipolaren Kopplung der zu untersuchenden Kerne oder der Betrag der Kopplung kleiner als die Rotationsfrequenz ist, kommt es zu einer Fehlanpassung der HH-Bedingungen. In einem CP-Profil ergibt sich dadurch eine Serie von schmalen Abstimmungsbanden (*engl.* sideband matching), welche durch die Rotationsgeschwindigkeit getrennt werden. Zudem weisen Signale, die in einem großen ppm-Bereich erscheinen (beispielsweise ^{13}C -Resonanzen treten im Bereich von ca. 0-200 ppm auf), unterschiedliche Hartmann-Hahn-Bedingungen auf. Es gestaltet sich daher schwierig, die optimalen CP-Bedingungen zu ermitteln und aufrechtzuerhalten. Zur Durchführung der CPMAS-Experimente wurde daher die RAMP-CP-Technik (*Ramped-Amplitude Cross Polarisation*) eingesetzt [142-144]. Im Gegensatz zum herkömmlichen CPMAS-Experiment wird während des Spinlocks eine lineare Rampe von monoton absteigenden Amplituden (100% bis 50% Rampe) auf dem ^1H -Kernkanal bei gleichzeitig konstanten Amplituden auf den x-Kernkanal eingestrahlt. Hierdurch werden die Hartmann-Hahn-Bedingungen (Gl. 2-30) unter MAS (Rotationsfrequenz mit ω_{rot} ; $n = \text{Seitenbänder}$) und unter Berücksichtigung endlicher Pulsbreiten verbreitert [145].

$$\omega_{II} = -\omega_{IS} \pm n\omega_{rot} \quad \text{Gl. 7-2}$$

$n = \pm 1, \pm 2$, mit $\omega_{II} = -\gamma_I B_{II}$ und $\omega_{IS} = -\gamma_S B_{IS}$

Mit steigender ω_{rot} verschieben sich die optimalen CP-Bedingungen von den HH-Bedingungen.

^1H - ^{13}C -CPMAS-Experiment an HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot}

^{13}C -Anregungsfrequenz	150,9MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Rotor	4mm
90° ^1H -Impulslänge	2,75 μs
Relaxationsintervall	6s
Kontaktpulslänge	2ms
^1H Entkopplungsverfahren	TPPM
Rotationsfrequenz ν_R	10kHz
Anzahl der Akkumulationen	unterschiedlich (160 bis 20480)

^1H - ^{31}P -CPMAS- Experiment an PC/ABS/PTFE/BDP/ZnB

^{31}P -Anregungsfrequenz	161,9MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Rotor	4mm
^1H 90°-Impulslänge	2,75 μs
Relaxationsintervall	3s
Kontaktimpulslänge	0,5ms bis 4ms
^1H Entkopplungsverfahren	TPPM
Rotationsfrequenz ν_{R}	12kHz
Anzahl der Akkumulationen	1024

7.4 Rotor-synchronisierte Spin-Echo NMR-Experimente

^1H -Rotor-synchronisiertes Spin-Echo-Experiment an HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot}

^1H -Anregungsfrequenz	400,14MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Rotor	2,5mm
90°-Impulslänge	2,7 μs
180°-Impulslänge	5,4 μs
Relaxationsintervall	6s
Echozeit	1 Rotorperiode = 37 μs
Rotationsfrequenz ν_{R}	27kHz
Anzahl der Akkumulationen	64

^{31}P -Rotor-synchronisiertes Spin-Echo-Experiment an HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot}

^{31}P -Anregungsfrequenz	161,9 MHz
Probenkopf	Doppelresonanz
Rotor	4 mm
90°-Impulslänge	2,7 μs
180°-Impulslänge	5,4 μs
Relaxationsintervall	600s
^1H Entkopplungsverfahren	keins
Echozeit	1 Rotorperiode = 37 μs
Rotationsfrequenz ν_{R}	27kHz
Anzahl der Akkumulationen	72

Die Pulslängenbestimmung wurde mit dem cp90-Experiment (siehe 7.2) durchgeführt. Der 180°-Echoimpuls weist in allen Experimenten die doppelte Länge des 90°-Impulses auf.

7.5 REDOR-Experimente

Infolge von Wechselfeldinhomogenitäten werden nicht alle Spins auf der dephasierenden Seite einem 180°-Impuls unterworfen, sondern einem Puls, der den Magnetisierungsvektor entweder zu größeren oder zu kleineren Werten von 180° dreht. Dadurch wird die Dipolwechselwirkung unvollständig refokussiert, welche zu Fehlern im Dephasierungsverhalten führt. Um ein homogenes B_1 -Feld über der Probe zu garantieren, werden die Rotoren daher nur zu einem Drittel mit Probe gefüllt [146]. Zudem wurde mit einem XY-4 Superzyklus gearbeitet, um Ungenauigkeiten der 180°-Impulse zu kompensieren [147]. Die reflektierten Pulsleistungen wurden beim Setup und während der gesamten Messzeit mit einem Oszilloskop (Tektronix, Digital Phosphor Oszilloscope, 500MHz, 5GS/s) verfolgt.

$^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ -REDOR-Experiment an PC/ABS/PTFE/ZnB/BDP

^{11}B -Anregungsfrequenz	192,57MHz
^{31}P -Anregungsfrequenz	242,97MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4mm
^{11}B 90°-Impulslänge	5,0 μs
^{11}B 180°-Impulslänge	10,00 μs
^{31}P 180°-Impulslänge	9,00 μs
Relaxationsintervall	3s
^1H Entkopplungsverfahren	kein
Echozeit	13 Rotorperioden = 1,3 ms
Rotationsfrequenz ν_R	10kHz
Anzahl der Akkumulationen	256

7.6 TRAPDOR-Experimente

Im TRAPDOR-Experiment wurde nur in der ersten Hälfte der Spin-Echo-Zeit ein kontinuierlicher RF-Impuls auf den I-Spin Kanal eingestellt. Eine Einstrahlung während der

gesamten Spin-Echo-Zeit hat zu keiner verstärkten Dephasierung geführt [47]. Zudem wies eine ^1H -Entkopplung während des gesamten Experiments keine Vorteile im Sinne einer verbesserten Signalintensität auf und wurde daher nicht angewendet. Die reflektierten Pulsleistungen wurden beim Setup und während der gesamten Messzeit mit einem Oszilloskop der Marke TektronixTM verfolgt.

$^{13}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -TRAPDOR-Experiment an PC/ABS/PTFE/ZnB/BDP

^{31}P -Anregungsfrequenz	242,97MHz
^{11}B -Anregungsfrequenz	192,57MHz
Probenkopf	Tripelresonanz
Rotor	4mm
^{31}P 90° -Impulslänge	4,75 μs
^{31}P 180° -Impulslänge	9,00 μs
Relaxationsintervall	10s
^1H Entkopplungsverfahren	keins
Echozeit	31 Rotorperioden = 2,5ms
Rotationsfrequenz ν_R	12kHz
Anzahl der Akkumulationen	512

7.7 Quantitative Auswertung

7.7.1 Phosphor im HIPS-System

Aufgrund der im Kap. 4.1.2 beschriebenen Problematik mit der Signalaufnahme des ^{31}P -Kerns erfolgte die Messung der ^{31}P -Resonanzen mit einem ^{31}P -RSE-Experiment. Die dabei durchgeführte quantitative Auswertung der ^{31}P -Signale erfordert einen ausrelaxierten Zustand der ^{31}P -Kerne, der nach einer experimentellen Wiederholzeit von 600s erreicht wurde. Das Anpassen der Spektren wurde mit WinNMR [148] und der jeweils aktuellsten *dmfit*-Software [96] durchgeführt. Der in Abb. 7.7.1 dargestellte Fit eines ^{31}P -RSE-Spektrums einer getemperten Probe soll als Beispiel für die in dieser Arbeit erfolgte quantitative Auswertung fungieren. Die Flächen der Einzelsignale geben den relativen Anteil der jeweiligen Phosphatspezies wieder.

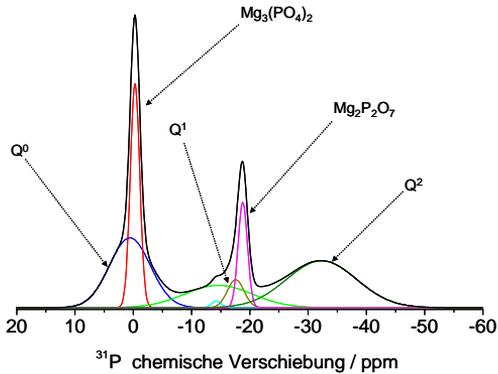


Abb. 7.7.1 Darstellung eines angepassten ^{31}P -RSE-Spektrums einer HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot} Probe nach einer thermischen Belastung von 770K in Luft. Die Einzelsignale der verschiedenen Phosphatspezies wurden mit dmfit2005 erzeugt. (Q⁰ = amorphes Mg-Othosphat, Q¹ = amorphes Mg-Diphosphat, Q² = amorphes Mg-Ketten- und Ringphosphat)

7.7.2 Borate im PC/ABS-System

Die quantitative Auswertung der NMR-Spektren von Bor (^{11}B , Spin $I = 3/2$) gestaltet sich komplizierter. Das liegt an dem Umstand, dass bei Quadrupol-Kernen mit einem Anregungsimpuls verschiedene Übergänge (Zentral- und Satellitenübergang) angeregt werden können. Das Ausmaß ihrer Anregung verändert die effektive Impulslänge und Signalintensitäten im Spektrum. Eine zu lang gewählte Impulslänge kann zu schwerwiegenden Signalverzerrungen führen und eine Interpretation komplizieren [140]. Erschwerend kommt noch hinzu, dass die zu messenden Proben unterschiedliche chemische Strukturen (BO_3 , BO_4 und BPO_4) mit verschiedenen C_q enthält. Erst die Anwendung sehr kurzer Anregungsimpulse, deren Länge die Bedingung

$$(I + 1/2)\omega_1 t_p \leq \pi / 6 \quad \text{Gl. 7-3}$$

erfüllen, führt zu quantitativ auswertbaren Spektren [149].

In den ^{11}B -SP NMR-Experimenten wurde eine Impulslänge (t_p) von 1,25 μs eingestellt. Dadurch konnte für alle Boratspezies (BO_3 , BO_4 und BPO_4) eine quasi-lineare Anregung im sinusförmigen Verlauf der Magnetisierung (Abb. 7.7.2) erreicht werden [150].

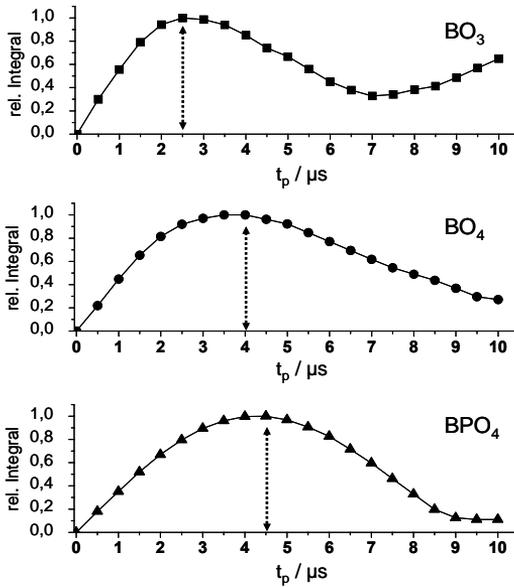


Abb. 7.7.2 Darstellung des relativen Integrals als Funktion der ^{11}B -Impulslänge (t_p) für BO_3 , BO_4 und BPO_4 . Die ^{11}B -Signalflächen wurden jeweils auf die maximale Fläche normiert. Doppelpfeile geben die maximale Fläche nach erfolgter Anregung mit $2,5\mu\text{s}$ für BO_3 (oben), $4,0\mu\text{s}$ für BO_4 (Mitte) und $4,5\mu\text{s}$ für BPO_4 (unten) an.

Hierbei wird eine gleichmäßige Anregung innerhalb der vorhandenen Boratspezies gewährleistet. Für die quantitative Auswertung der einzelnen Borat-Gruppen werden anschließend die Signalflächen (Zentralresonanz und Rotationsseitenbänder) mit einem Faktor multipliziert [150], welcher sich aus der Signalfläche der Impulslänge der eingestellten Anregung ($1,25\mu\text{s}$) und der Signalfläche der Impulslänge aus der maximalen Anregung (90° -Impuls $\rightarrow 2,5\mu\text{s}$ für BO_3 (B_1 -Feld = $100,0\text{kHz}$), $4,0\mu\text{s}$ für BO_4 (B_1 -Feld = $62,5\text{kHz}$) und $4,5\mu\text{s}$ für BPO_4 (B_1 -Feld = $55,6\text{kHz}$)) ergibt.

8 Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AlPi	Aluminiumdiethylphosphinat
α	Impuls-Drehwinkel
B	Magnetische Induktion
B_0	Statische Induktion
B_1	Induktion des HF-Wechselfeld
BDP	Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat
BDP-äs	BDP-ähnliches Strukturmotiv
B_{eff}	Effektive Induktion
BP	Borophosphat
C_Q	Quadrupolkopplungskonstante
CP	Kreuzpolarisation (<i>engl.</i> : Cross Polarisation)
CSA	Anisotropie der chemischen Verschiebung(<i>engl.</i> : chemical shift anisotropy)
CT	Zentralübergang (<i>engl.</i> : central transition)
D	Dipolare Kopplungskonstante (in Hz)
EFG	Elektrischer Feldgradient
E_m	Energieniveaus
eQ	Elektrisches Quadrupolmoment
η	Asymmetrieparameter
FID	Freier Induktionsabfall (<i>engl.</i> : Free induction decay)
FSM	Flammschutzmittel
FT	Fourier Transformation

γ	Magnetogyrisches Verhältnis
\hbar	Plancksche Wirkungsquantum
HF	Hochfrequenz
HIPS	Hochschlagfestes Polystyrol (<i>engl.</i> : high impact polystyrene)
I	Kernspin
IR	Inversion-Recovery
Kel-F	Polychlortrifluorethylen ($-\text{CClF}-\text{CF}_2-$) _n
LKS	Laborkoordinatensystem
m	Magnetquantenzahl
M_x, M_y, M_z	Makroskopische Magnetisierung in x, y und z-Richtung des Feldes
M_0	Gleichgewichtsmagnetisierung
MAS	Probenrotation im magischen Winkel (<i>engl.</i> : Magic Angle Sample Spinning)
MH	Magnesiumhydroxid
MPP	Melaminpolyphosphat
μ	Magnetisches Moment
μ_0	Permeabilitätskonstante ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg m s}^{-2} \text{ A}^{-2}$)
ν_{nut}	Nutationsfrequenz
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ns	Anzahl der Akkumulationen (<i>engl.</i> : number of scans)
ω	Frequenz in Hz
ω_L	Larmorfrequenz
φ	Polarwinkel
P_4	Weißer Phosphor
PAS	Hauptachsensystem (<i>engl.</i> : Principle Axis System)
PA66	Polyamid 6,6
PC	Polycarbonat
ppm	<i>engl.</i> : parts per million
P_{rot}	Roter Phosphor
PS	Polystyrol

PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
Q^0	Amorphes Orthophosphat
Q^1	Amorphes Diphosphat
Q^2	Amorphes Ketten-/Ringphosphat
r	Kern-Verbindungsvektor
RDP	Resorcinol-bis-diphenylphosphat
REDOR	Rotational echo double resonance
RF	Radiofrequenz
RKS	Rotierendes Koordinatensystem
RSE	Rotor-synchronisiertes Spin Echo
S/N	Signal zu Rausch-Verhältnis (<i>engl.</i> : Signal to noise)
σ_D	Diamagnetischer Anteil der Abschirmungskonstante
σ_P	Paramagnetischer Anteil der Abschirmungskonstante
σ_{iso}	Isotroper Wert der chemischen Verschiebung
σ	Tensor der chemischen Verschiebung
SP	Einzelimpuls (<i>engl.</i> : Single pulse)
SR	Saturation-Recovery
ST	Satellitenübergang (<i>engl.</i> : satellite transition)
θ	Polarwinkel
T_1	Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation bzw. Spin-Gitter Relaxation
T_2	Zeitkonstante der transversale Relaxation bzw. Spin-Spin Relaxation
T_2^*	Effektive Spin-Spin Relaxationszeit
T_p	Impulsbreite bzw. Impulsdauer
TMS	Tetramethylsilan
Tr	Spur (<i>engl.</i> : Trace)
TRAPDOR	Transfer of population in double resonance
V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}	Tensor-Elemente des EFG
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat ($Y_3Al_5O_{12}$)
ZnB	Zinkborat

9 Literatur

1. Ash, M. und Ash, I., *The Index of Flame Retardants*. **1997**, Aldershot: Gower Publishing Ltd.
2. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Hrsg. Grand, A.F. und Wilkie, C.A. **2000**, New York - Basel: Marcel Dekker, INC.
3. Troitzsch, J., *Plastics Flammability Handbook. Principles - Regulations - Testing and Approval*. **2004**: Carl Hanser Verlag.
4. Jäger, C., *Two-Dimensional NMR Investigations of the Structure of Glasses: Novel Approaches*, in Schott Series on Glass and Glass Ceramics ; Science, Technology and Applications; Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics Bach, H. und Krause, D., Hrsg. **1999**, Springer-Verlag: New York. S. 207.
5. Schmidt-Rohr, K. und Spiess, H.W., *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. **1994**, London: Academic Press.
6. Eckert, H., Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1992**. 24(3): 159-293.
7. Bindra, S.K. und Narang, R.S., Combustion of flame retardants. *Chemosphere*, **1995**. 31(11-12): 4413-4425.
8. Lewin, M. und Savage, E.D., *Fire Retardancy Materials*, Hrsg. Horrocks, A.R. und Price, D. **2001**, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd. Chapter 2, p.31.
9. Schartel, B. und Braun, U., Comprehensive fire behaviour assessment of polymeric materials based on cone calorimeter investigations. *e-Polymers*, **2003**. art. no. 013.
10. Schartel, B. und Braun, U., Fire Retardancy Mechanisms of Phosphorus in Thermoplastics. *PMSE*, **2004**. 91(152).
11. Green, J., in A.F. Grand and C.A. Wilkie (Hrsg.), *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, **2000**, Kapitel 5, S. 147.
12. Weil, E.D., *Formulation and Modes of Action of Red Phosphorus*, in Proceeding of the 11th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Lewin, M., Hrsg. **2000**: Norwalk. S. 179.
13. UBA, *Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals*, Research Report UBA-FB 000171/1e, Federal Environmental Agency's TEXTE No. 40/2001, Federal Environmental Agency, Berlin **2001**.

14. Gatti, N., New red phosphorus masterbatches find new application areas in thermoplastics. *Plastics, Additives and Compounding*, **2002**. 4(4): 34-37.
15. Pecht, M. und Deng, Y., Electronic device encapsulation using red phosphorus flame retardants. *Microelectron. Reliab.*, **2006**. 46(1): 53-62.
16. Green, J., A Review of Phosphorus-Containing Flame Retardants. *J. Fire. Sci.*, **1992**. 10(6): 470-487.
17. Braun, U. und Scharfel, B., Flame Retardant Mechanisms of Red Phosphorus and Magnesium Hydroxide in High Impact Polystyrene. *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**. 205(16): 2185-2196.
18. Levchik, S.V. und Weil, E.D., Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates. *Polym. Int.*, **2005**. 54(7): 981-998.
19. Levchik, S.V. und Weil, E.D., A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants. *J. Fire. Sci.*, **2006**. 24(5): 345-364.
20. Levchik, S.V., Bright, D.A., Moy, P. und Dashevsky, S., New Developments in Fire Retardant: Non-Halogen Aromatic Phosphates. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2000**. 6(3): 123-128.
21. Levchik, S.V., Bright, D.A., Alessio, G.R. und Dashevsky, S., New Halogen-Free Fire Retardant for Engineering Plastic Applications. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2001**. 7(2): 98-103.
22. Pawlowski, K.H. und Scharfel, B., Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polym. Int.*, **2007**. 56(11): 1404-1414.
23. Bloch, F., Hansen, W.W. und Packard, M., Nuclear Induction. *Phys. Rev.*, **1946**. 69(3-4): 127.
24. Purcell, E.M., Torrey, H.C. und Pound, R.V., Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.*, **1946**. 69(1-2): 37.
25. Ernst, R.R. und Anderson, W.A., Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. *Rev. Sci. Instr.*, **1966**. 37(1): 93-102.
26. Rabi, I.I., Millman, S., Kusch, P. und Zacharias, J.R., The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments The Magnetic Moments of ${}^6_3\text{Li}$, ${}^7_3\text{Li}$ and ${}^{19}_9\text{F}$. *Phys. Rev.*, **1939**. 55(6): 526.
27. Abragam, A., *The principles of nuclear magnetism*. **1961**, Oxford: University Press.

28. Mehring, M., *Principles of High Resolution NMR in Solids*. 1983, Berlin: Springer Verlag.
29. Ernst, R.R., Bodenhausen, G. und Wokaun, A., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. 1987, Oxford: Clarendon Press.
30. Friebolin, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. 3. Aufl. 1999, Weinheim: WILEY-VCH.
31. Schatz, G. und Weidinger, A., *Nukleare Festkörperphysik*. 1985, Stuttgart: Teubner Verlag.
32. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 1996, New York: John Wiley and sons.
33. Levitt, M.H., *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. 2001, Chichester: John Wiley & Sons.
34. Duer, M.J., *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. 2004, Oxford: Blackwell.
35. Günther, H., *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*. 1992, Stuttgart, New York: Thieme.
36. Traficante, D.D., *Relaxation: An Introduction*, in Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Grant, D.M. und Harris, R.K., Hrsg. 1996, John Wiley & Sons: Chichester. S. 3988-4003.
37. Atkins, P.W., *Quanten*. 2. Aufl. 1993, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
38. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*, Hrsg. Höpfner, A. Band 2nd. 1996, Weinheim: VCH Vertragsgesellschaft mbH.
39. Mason, J., Conventions for the reporting of nuclear magnetic shielding (or shift) tensors suggested by participants in the NATO ARW on NMR shielding constants at the University of Maryland, College Park, July 1992. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1993. 2(5): 285-288.
40. Veeman, W.S., Carbon-13 chemical shift anisotropy. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1984. 16: 193-235.
41. Komoroski, R., A., *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, in Methods in Stereochemical Analysis, Komoroski, R., A., Hrsg. 1986, VCH: Denton.
42. Grant, D.M. und Harris, R.K., *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*. Chemical Shift tensors. Band 2. 1995, New York: Wiley. 1298.
43. Fyfe, C.A., *Solid State NMR for chemists*, Hrsg. Press, C.F.C. 1983, Ontario, Canada.

44. Wasylshen, R.E., *Dipolar & Indirect Coupling Tensors in Solids*, in Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Grant, D.M. und Harris, R.K., Hrsg. **1996**, John Wiley & Sons: Chichester. S. 1685-1695.
45. Haeberlen, U., Bestimmung von Molekül- und Kristallstrukturen mit Methoden der klassischen und hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1987**. 327(1): 62-63.
46. Man, P.P., *Quadrupolar Interaction*, in Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance Grant, D.M. und Harris, R.K., Hrsg. **1996**, Wiley: New York. S. 3838-3847.
47. Smith, M.E. und van Eck, E.R.H., Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1999**. 34(2): 159-201.
48. Cohen, M.H. und Reif, F., *Solid State Physics*. Band 5. **1957**, New York: Academic Press.
49. Vega, A.J., *Quadrupolar Nuclei in Solids*, in Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Grant, D.M. und Harris, R.K., Hrsg. **1996**, Wiley: New York. S. 3869-3889.
50. Slichter, C.P., *Principles of Magnetic Resonance*. 3. Aufl. **1990**, Berlin: Springer.
51. Fukushima, E. und Roeder, S.B.W., *Experimental Pulse NMR - A Nuts and Bolts Approach*. **1981**, Reading: Addison-Wesley.
52. Freude, D. und Haase, J., *NMR Basic Principles and Progress*. Band 29. **1993**: Springer Verlag.
53. Andrew, E.R., Bradbury, A. und Eades, R.G., Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature*, **1958**. 182: 1659.
54. Andrew, E.R., Bradbury, A. und Eades, R.G., Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation. *Nature*, **1959**. 183: 1802-1803.
55. Lowe, I.J., Free Induction Decays of Rotating Solids. *Phys. Rev. Lett.*, **1959**. 2: 285-287.
56. A. -R. Grimmer und B. Blümlich, *NMR 30 Basic Principles and Progress*. Solid-State NMR I Methods, Hrsg. P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld und J. Seelig. **1994**, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
57. Sanders, J.K.M. und Hunter, B.K., *Modern NMR spectroscopy: a guide for chemists* **1987**, New York: Oxford University Press.
58. Hahn, E.L., Spin Echoes. *Phys. Rev.*, **1950**. 80(4): 580-594.

-
59. Farrar, T.C. und Becker, E.D., *Pulse and fourier transform NMR: introduction to theory and methods*. 1971, New York: Academic Press.
60. Pines, A., Gibby, M.G. und Waugh, J.S., Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. A Method for High Resolution NMR of Dilute Spins in Solids. *J. Chem. Phys.*, 1972. 56(4): 1776-1777.
61. Hartmann, S.R. und Hahn, E.L., Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys. Rev.*, 1962. 128(5): 2042-2053.
62. Pines, A., Gibby, M.G. und Waugh, J.S., Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *J. Chem. Phys.*, 1973. 59(2): 569-590.
63. Ando, S., Harris, R.K. und Reinsberg, S.A., Analysis of Cross-Polarization Dynamics between Two Abundant Nuclei, ^{19}F and ^1H , Based on Spin Thermodynamics Theory. *J. Magn. Res.*, 1999. 141(1): 91-103.
64. Schaefer, J., Stejskal, E.O. und Buchdahl, R., Magic-Angle ^{13}C NMR Analysis of Motion in Solid Glassy Polymers. *Macromolecules*, 1977. 10(2): 384-405.
65. Gullion, T. und Schaefer, J., Rotational-echo double-resonance NMR. *J. Magn. Res.*, 1989. 81(1): 196-200.
66. Gullion, T., Introduction to rotational-echo, double-resonance NMR. *Conc. Magn. Res.*, 1998. 10(5): 277-289.
67. Fechtelkord, M., *Solid state NMR spectroscopy as supporting method in Rietveld structure refinements of rock-forming minerals: New development and examples*. EMU NOTES IN MINERALOGY: Spectroscopic Methods in Mineralogy, Hrsg. A. Beran und Libowitzky, E. Band 6. 2004, Vienna, Austria. 421-463.
68. Pan, Y., Gullion, T. und Schaefer, J., Determination of C--N internuclear distances by rotational-echo double-resonance NMR of solids. *J. Magn. Res.*, 1990. 90(2): 330-340.
69. van Eck, E.R.H., Janssen, R., Maas, W.E.J.R. und Veeman, W.S., A novel application of nuclear spin-echo double-resonance to aluminophosphates and aluminosilicates. *Chem. Phys. Lett.*, 1990. 174(5): 428-432.
70. Grey, C.P., Veeman, W.S. und Vega, A.J., 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. *J. Chem. Phys.*, 1993. 98(10): 7711-7724.
71. Vega, A.J., MAS NMR spin locking of half-integer quadrupolar nuclei. *J. Magn. Res.*, 1992. 96(1): 50-68.

72. Vega, A.J., CP/MAS of quadrupolar $S = 3/2$ nuclei. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1992**. 1(1): 17-32.
73. van Eck, E.R.H., Kentgens, A.P.M., Kraus, H. und Prins, R., A Solid State Double Resonance NMR Investigation of Phosphorus-Impregnated γ - Al_2O_3 . *J. Phys. Chem.*, **1995**. 99(43): 16080-16086.
74. van Wullen, L. und Kalwei, M., ^{13}C - ^{27}Al TRAPDOR and REDOR Experiments for the Detection of ^{13}C - ^{27}Al Dipolar Interactions in Solids. *J. Magn. Res.*, **1999**. 139(2): 250-257.
75. Vollmert, B., *Polymer Chemistry*. **1973**, : Springer Verlag New York Inc.
76. Asia-Oceania I.S.O 5660 Cone Calorimeter Inter-laboratory trials. *NISTIR 6030* **1997**.
77. Wang, Z., Qu, B., Fan, W. und Huang, P., Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxide and some synergists. *J. App. Polym. Sci.*, **2001**. 81(1): 206-214.
78. Wang, Z., Wu, G., Hu, Y., Ding, Y., Hu, K. und Fan, W., Thermal degradation of magnesium hydroxide and red phosphorus flame retarded polyethylene composites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2002**. 77(3): 427-434.
79. Riva, A., Camino, G., Fomperie, L. und Amigouet, P., Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions. *Polym. Degrad. Stab.*, **2003**. 82(2): 341-346.
80. Song, L., Hu, Y., Lin, Z., Xuan, S., Wang, S., Chen, Z. und Fan, W., Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**. 86(3): 535-540.
81. Camino, G., Riva, A., Vizzini, D., Castrovinci, A., Amigouet, P. und Pereira, P.B., *A. Riva, D. Vizzini, A. Castrovinci, P. Amigouet und P. B. Pereira, in M. Le Bras, C.A. Wilkie, S. Bourbigot, S. Duquesne und C. Jama (Hrsg.), Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers, RSC, Cambridge, 2005; Kapitel 18, S. 248.*
82. Horn, W.E., *in A.F. Grand und C.A. Wilkie (Hrsg.), Fire Retardancy of Polymeric Materials, Marcel Dekker, New York, 2000, Kapitel 9, S. 285.*
83. Larcey, P.A., Redfern, J.P. und Bell, G.M., Studies on magnesium hydroxide in polypropylene using simultaneous TG-DSC. *Fire Mater.*, **1995**. 19(6): 283-285.
84. Cui, W., Guo, F. und Chen, J., Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene. *Fire Safety J.*, **2007**. 42(3): 232-239.

-
85. Olego, D.J., Baumann, J.A., Kuck, M.A., Schachter, R., Michel, C.G. und Racaah, P.M., The Microscopic structure of bulk amorphous red phosphorus: A Raman scattering investigation. *Solid State Comm.*, **1984**. 52(3): 311-314.
86. Fasol, G., Cardona, M., Hönle, W. und von Schnering, H.G., Lattice dynamics of hitorf's phosphorus and identification of structural groups and defects in amorphous red phosphorus. *Solid State Comm.*, **1984**. 52(3): 307-310.
87. Böcker, S. und Häser, M., Covalent Structures of Phosphorus: A Comprehensive Theoretical Study. *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**. 621: 258-286.
88. Hartl, H., Neues zur Struktur des amorphen roten Phosphors. *Angew. Chem.*, **1995**. 107(23/24): 2857-2859.
89. Pfitzner, A., Bräu, M.F., Zweck, J., Brunklaus, G. und Eckert H., Phosphorus Nanorods - Two Allotropic Modifications of a Long-Known Element. *Angew. Chem.*, **2004**. 116(32): 4324-4327.
90. Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. **1995**, New York: Walter de Gruyter.
91. Heckmann, G. und Fluck, E., ³¹P-Kernresonanzdaten von weißem Phosphor und Lösungen des weißen Phosphors. *Z. Naturforschg.*, **1969**. 24b: 1092-1094.
92. Spiess, H.W., Grosescu, R. und Haeberlen, H., Molecular motion studied by NMR powder spectra. II. Experimental results for solid P₄ and solid Fe(CO)₅. *Chem. Phys.*, **1974**. 6(2): 226-234.
93. Grimmer, A.R., Dissertation. **1968**, Humboldt-Universität: Berlin. S. 66.
94. Crutchfield, M.M., Dungan, C.H., Letcher, J.H., Mark, V. und Van Wazer, J.R., *P³¹ Nuclear Magnetic Resonance*, Hrsg. Grayson, M. und Griffith, E.J. Band 5. **1967**, New York - London - Sydney: John Wiley & Sons.
95. Gutowsky, H.S. und McCall, D., W., Electron Distribution in Molecules. IV. Phosphorus Magnetic Resonance Shifts. *J. Chem. Phys.*, **1954**. 22(2): 162-164.
96. Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z. und Hoatson, G., Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.*, **2002**. 40(1): 70-76.
97. Mudrakovskii, I.L., Shmachkova, V.P., Kotsarenko, N.S. und Mastikhin, V.M., ³¹P NMR Study of I-IV Group Polycrystalline Phosphates. *J. Phys. Chem. Solids*, **1986**. 47(4): 335-339.

98. Hartmann, P., Vogel, J. und Schnabel, B., The Influence of Short-Range Geometry on the ^{31}P Chemical-Shift Tensor in Protonated . Phosphates. *J. Magn. Res.*, **1994**. 111(1): 110-114.
99. Feike, M., Graf, R., Schnell, I., Jäger, C. und Spiess, H.W., Structure of Crystalline Phosphates from ^{31}P Double-Quantum NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**. 118(40): 9631-9634.
100. Jäger, C. und Ehrt, D., Investigations of Solid-State Reactions of Binary Polyphosphate Fluoride Systems by Means of Thermal-Analysis, X-Ray-Diffraction and Nmr-Spectroscopy .3. System $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 + \text{MgF}_2$. *Z. Phys. Chemie: Neue Folgen*, **1988**. 159: 103.
101. Fayon, F., Massiot, D., Suzuya, K. und Price, D.L., ^{31}P NMR study of magnesium phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**. 283(1-3): 88-94.
102. Robertson, B.E. und Calvo, C., Crystal structure of $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *J. Solid State Chem.*, **1970**. 1(2): 120-133.
103. Gausepohl, H. und Warzelhan, V., Polystyrol und Styrolcopolymer. *Angew. Makromol. Chem.*, **1997**. 244(1): 17-41.
104. Dick, C.M., Liggat, J.J. und Snape, C.E., Solid state ^{13}C NMR study of the char forming processes in polychloroprene. *Polym. Degrad. Stab.*, **2001**. 74(3): 397-405.
105. Gilman, J.G., Lomakin, S., Kashiwagi, T., VanderHart, D.L. und Vitaly, N., Characterization of flame-retarded polymer combustion chars by solid-state ^{13}C and ^{29}Si NMR and EPR. *Fire Mater.*, **1998**. 22(2): 61-67.
106. Duncan, M.T. und Hill, M., *A Compilation of Chemical Shift Anisotropies*. **1990**, Chicago: The Farragut Press.
107. Portis, A.M., Electronic Structure of F Centers: Saturation of the Electron Spin Resonance. *Phys. Rev.*, **1953**. 91(5): 1071.
108. Maricq, M.M. und Waugh, J.S., NMR in rotating solids. *J. Chem. Phys.*, **1979**. 70(7): 3300-3316.
109. Hafner, S. und Spiess, H.W., Multiple-pulse assisted line-narrowing by fast magic-angle spinning. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1997**. 8(1): 17-24.
110. Davis, J.H., Auger, M. und Hodges, R.S., High resolution ^1H nuclear magnetic resonance of a transmembrane peptide. *Biophys. J.*, **1995**. 69(5): 1917-1932.
111. Braun, U. und Schartel, B., Effect of Red Phosphorus and Melamine Polyphosphate on the Fire Behavior of HIPS. *J. Fire. Sci.*, **2005**. 23(1): 5-30.

112. Schartel, B., Pawlowski, K.H. und Lyon, R.E., Pyrolysis combustion flow calorimeter: A tool to assess flame retarded PC/ABS materials? *Thermochim. Acta*, **2007**. 462(1-2): 1-14.
113. Earl, W.L. und Vanderhart, D.L., Measurement of ^{13}C chemical shifts in solids. *J. Magn. Res.*, **1982**. 48(1): 35-54.
114. Jang, B.N. und Wilkie, C.A., A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**. 86(3): 419-430.
115. Kriz, H.M. und Bray, P.J., The ^{11}B quadrupole interaction and nonbridging oxygens in crystalline borates. *J. Magn. Res.*, **1971**. 4(1): 76-84.
116. Turner, G.L., Smith, K.A., Kirkpatrick, R.J. und Oldfield, E., Boron-11 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of borate and borosilicate minerals and a borosilicate glass. *J. Magn. Res.*, **1986**. 67(3): 544-550.
117. Brow, R.K. und Tallant, D.R., Structural design of sealing glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**. 222: 396-406.
118. Zeyer-Düsterer, M., Montagne, L., Palavit, G. und Jäger, C., Combined ^{17}O NMR and ^{11}B - ^{31}P double resonance NMR studies of sodium borophosphate glasses. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2005**. 27(1-2): 50-64.
119. Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S. und Delobel, R., Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Thermochim. Acta*, **2007**. 456(2): 134-144.
120. Hummel, F.A. und Kupinski, T.A., Thermal Properties of the Compound BPO_4 . *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**. 72(11): 5318-5319.
121. Achary, S.N. und Tyagi, A.K., Strong anisotropic thermal expansion in cristobalite-type BPO_4 . *J. Solid State Chem.*, **2004**. 177(11): 3918-3926.
122. Koudelka, L., Mosner, P., Zeyer, M. und Jäger, C., Structure and properties of mixed sodium-lead borophosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **2005**. 351(12-13): 1039-1045.
123. Elbers, S., Strojek, W., Koudelka, L. und Eckert, H., Site connectivities in silver borophosphate glasses: new results from ^{11}B $\{^{31}\text{P}\}$ and ^{31}P $\{^{11}\text{B}\}$ rotational echo double resonance NMR spectroscopy. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2005**. 27(1-2): 65-76.
124. Villa, M., Carduner, K.R. und Chiodelli, G., A ^{31}P -NMR study of borophosphate glasses. *J. Solid State Chem.*, **1987**. 69(1): 19-23.
125. Grimmer, A.-R., Müller, D., Gözel, G. und Kniep, R., Multinuclear (^{11}B , ^{31}P) MAS NMR spectroscopy of borophosphates. *Fres.J. Anal. Chem.*, **1997**. 357(5): 485-488.

126. Jakeman, R.J.B., Cheetham, A.K., Clayden, N.J. und Dobson, C.M., Phosphorus-31 magic angle spinning NMR study of the cation distribution in $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**. 107(22): 6249-6252.
127. Jakeman, R.J.B., Cheetham, A.K., Clayden, N.J. und Dobson, C.M., A magic angle spinning NMR study of the phase diagram $Ca_{3-x}Zn_x(PO_4)_2$. *J. Solid State Chem.*, **1989**. 78(1): 23-34.
128. Jäger, C., Gottwald, J., Spiess, H.W. und Newport, R.J., Structural properties of amorphous hydrogenated carbon. III. NMR investigations. *Phys. Rev. B*, **1994**. 50(2): 846.
129. Levchik, S.V. und Weil, E.D., Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons. *Polym. Int.*, **2000**. 49(10): 1033-1073.
130. Weil, E.D. und Levchik, S.V., Current Practice and Recent Commercial Developments in Flame Retardancy of Polyamides. *J. Fire. Sci.*, **2004**. 22(3): 251-264.
131. Pearce, E.A. und Weil, E.D., *Fire smart polymers*, in Fire and Polymers, Nelson, G.L. und Wilkie, C.A., Hrsg. **2001**, American Chemical Society: Washington, US. S. 37-48.
132. Braun, U., Scharfel, B., Fichera, M.A. und Jäger, C., Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6. *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**. 92(8): 1528-1545.
133. Schubert, D.M., Alam, F., Visi, M.Z. und Knobler, C.B., Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. *Chem. Mater.*, **2003**. 15(4): 866-871.
134. Green, J., Flame Retarding Polycarbonate/ ABS Blends with a Brominated Phosphate. *J. Fire. Sci.*, **1991**. 9(4): 285-295.
135. Oba, K., Ishida, Y., Ito, Y., Ohtani, H. und Tsuge, S., Characterization of Branching and/or Cross-Linking Structures in Polycarbonate by Reactive Pyrolysis-Gas Chromatography in the Presence of Organic Alkali. *Macromolecules*, **2000**. 33(22): 8173-8183.
136. Puglisi, C., Sturiale, L. und Montaudo, G., Thermal Decomposition Processes in Aromatic Polycarbonates Investigated by Mass Spectrometry. *Macromolecules*, **1999**. 32(7): 2194-2203.
137. Montaudo, G. und Puglisi, C., Thermal decomposition processes in bisphenol a polycarbonate. *Polym. Degrad. Stab.*, **1992**. 37(1): 91-96.
138. Hartmann, P., Jager, C., Barth, S., Vogel, J. und Meyer, K., 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. *J. Solid State Chem*, **2001**. 160(2): 460-468.
139. Bennett, A.E., Rienstra, C.M., Auger, M., Lakshmi, K.V. und Griffin, R.G., Heteronuclear decoupling in rotating solids. *J. Chem. Phys.*, **1995**. 103(16): 6951-6958.
140. Schmidt, V.H., *Proc. Ampere Int. Summer School II*, **1971**. 75.
141. Lippmaa, E., Samoson, A. und Magi, M., High-resolution aluminum-27 NMR of aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**. 108(8): 1730-1735.
142. Metz G., Wu X. L. und Smith S. O., Ramped-Amplitude Cross Polarization in Magic-Angle-Spinning NMR. *J. Magn. Res. A*, **1994**. 110(2): 219-227.
143. Conte, P., Spaccini, R. und Piccolo, A., State of the art of CPMAS ¹³C-NMR spectroscopy applied to natural organic matter. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2004**. 44(3-4): 215-223.
144. Peersen O. B., Wu X. L., Kustanovich I. und Smith, S.O., Variable-Amplitude Cross-Polarization MAS NMR. *J. Magn. Res.*, **1993**. 104(3): 334-339.
145. Stejskal, E.O., Schaefer, J. und Waugh, J.S., Magic-angle spinning and polarization transfer in proton-enhanced NMR. *J. Magn. Res.*, **1977**. 28(1): 105-112.
146. Nishimura, K., Fu, R. und Cross, T.A., The Effect of RF Inhomogeneity on Heteronuclear Dipolar Recoupling in Solid State NMR: Practical Performance of SFAM and REDOR. *J. Magn. Res.*, **2001**. 152(2): 227-233.
147. Gullion, T., Baker, D.B. und Conradi, M.S., New, compensated Carr-Purcell sequences. *J. Magn. Res.*, **1990**. 89(3): 479-484.
148. WINNMR. Version 930630, Bruker-Franzen Analytik GmbH. .
149. Samoson, A. und Lippmaa, E., Excitation phenomena and line intensities in high-resolution NMR powder spectra of half-integer quadrupolar nuclei. *Phys. Rev. B*, **1983**. 28(11): 6567.
150. Massiot, D., Bessada, C., Coutures, J.P. und Taulelle, F., A quantitative study of ²⁷Al MAS NMR in crystalline YAG. *J. Magn. Res.*, **1990**. 90(2): 231-242.
151. Sternberg, U., Theory of the influence of the second co-ordination sphere on the chemical shift. *Mol. Phys.*, **1988**. 63(2): 249 - 267.
152. Turner, G.L., Smith, K.A., Kirkpatrick, R.J. und Oldfield, E., Structure and cation effects on phosphorus-31 NMR chemical shifts and chemical-shift anisotropies of orthophosphates. *J. Magn. Res.*, **1986**. 70(3): 408-415.

10.1 Qⁿ-Gruppen Nomenklatur

Qⁿ-Gruppen sind Basisstruktureinheiten (Phosphate, Silikate, etc.), bei denen der Index n die Anzahl der weiterverbrückenden Sauerstoffatome wiedergibt. Eine Übersicht über Qⁿ-Gruppen wird von P. Hartmann *et al.* gegeben [98]. In dieser Arbeit wurde die Qⁿ-Gruppen-Nomenklatur auf Phosphateinheiten angewendet. Ein isoliertes Orthophosphat wird mit Q⁰ bezeichnet. Ein Diphosphat weist eine Sauerstoffbrücke zwischen zwei Phosphateinheiten auf und wird daher mit Q¹ betitelt. Ketten- und Ringphosphate zeigen zwei weiterverbrückende Sauerstoffatome und werden mit Q² angegeben. Verzweigungsgruppen (Q³) sind in den thermisch belasteten Rückständen nicht aufgetreten. Der ³¹P chemische Verschiebungsbereich der einzelnen Qⁿ-Gruppen wird in Tab. 10-1 angegeben

Tab. 10-1 Typische ³¹P chemische Verschiebungswerte unprotonierter Phosphate [98]

Struktureinheiten	Phosphate	$\delta_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ in ppm
Q ⁰	Monophosphate	+12 bis -30
Q ¹	Diphosphate, Endgruppen von Kettenphosphaten	+4 bis -33
Q ²	Mittelgruppen von Kettenphosphaten, Ringphosphate, Polyphosphate, Ultraphosphate	-18 bis -53
Q ³	Ultraphosphate, P ₄ O ₁₀	-47 ± 2

Die ³¹P isotropen Verschiebungswerte der Phosphatanionen korrelieren mit der umgebenden Feldstärke der verwendeten Kationen [151]. Dabei zeigen die Ladungszahl und der Kationradius einen Einfluss auf die isotrope chemische Verschiebung. Beispielsweise liegen die $\delta_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ von Li₃PO₄ bei 10,8 ppm, $\delta_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ von Mg₃(PO₄)₂ bei -1 ppm und $\delta_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ von AlPO₄ (P-O-Al) bei -24,5 ppm [152].

10.2 ^1H -NMR-Spektren

10.2.1 Flammgeschütztes HIPS-System

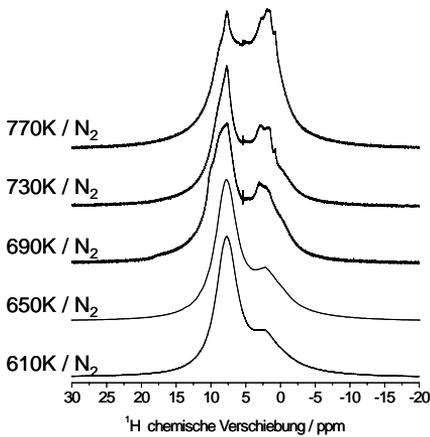


Abb. 10.2.1 Darstellung der ^1H -RSE-Spektren des HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot} - Systems in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Proben wurden für 1h im Simon-Müller-Ofen in Luft bei gegebener Temperatur belastet. Die Spektren sind auf max. Amplitude normiert.

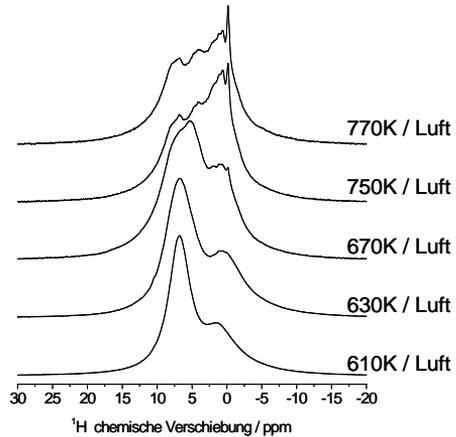


Abb. 10.2.2 Darstellung der ^1H -RSE-Spektren des HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot} - Systems in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Proben wurden für 1h im Rohrofen unter Stickstoff-Atmosphäre bei gegebener Temperatur belastet. Die Spektren sind auf max. Amplitude normiert.

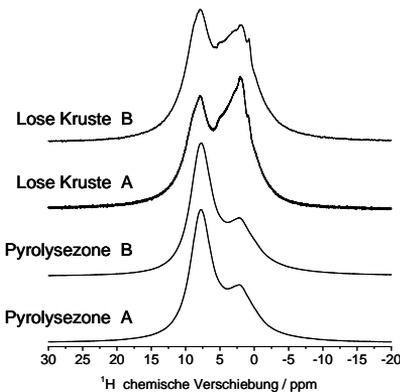


Abb. 10.2.3 Vergleich der ^1H -RSE-Spektren des HIPS/Mg(OH)₂/P_{rot} Systems nach Verbrennungstest (50kW/m²) im Cone Calorimeter. Das Material wurde nach 100s (A) und nach 150s (B) mit Stickstoffgas abgelöscht.

10.2.2 Flammgeschütztes PC/ABS-System

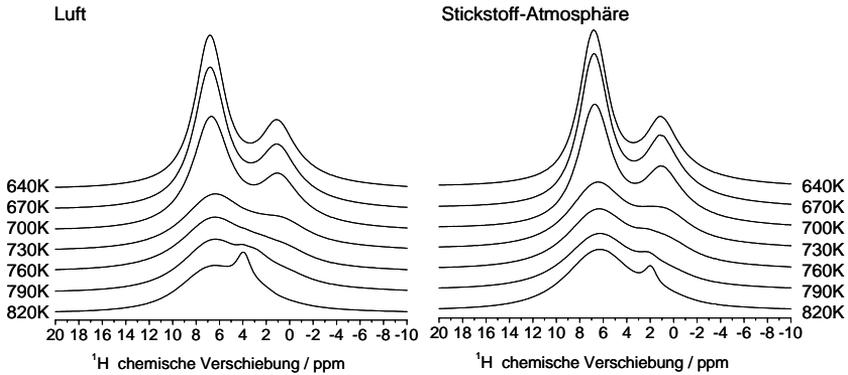


Abb. 10.2.4 ¹H-SP-Spektren der Proben des PC/ABS/PTFE/ZnB-Systems getempert in Luft (links) und in Stickstoff-Atmosphäre (rechts). Die Spektren wurden auf die jeweilige Masse der gemessenen Proben normiert.

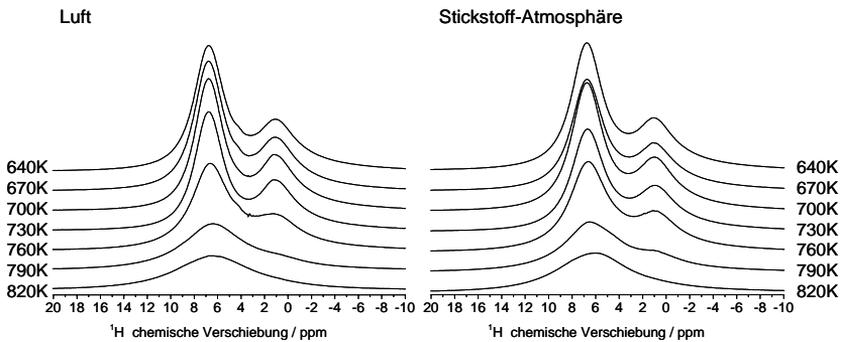


Abb. 10.2.5 ¹H-SP-Spektren der Proben des PC/ABS/PTFE/ZnB/BDP-Systems getempert in Luft (links) und in Stickstoffatmosphäre (rechts). Die Spektren wurden auf die jeweilige Masse der gemessenen Proben normiert.

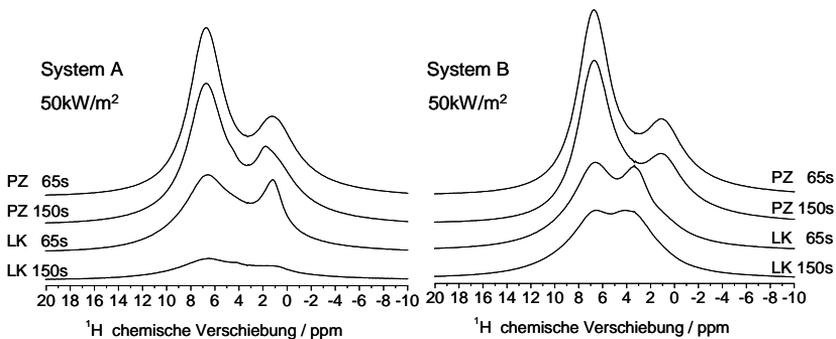


Abb. 10.2.6 ¹H-SP-Spektren der Proben des PC/ABS/PTFE/ZnB-Systems (links) und des PC/ABS-PTFE/ZnB/BDP-Systems (rechts) nach Verbrennung im Cone Calorimeter mit 50kW/m². Die Spektren wurden auf die jeweilige Masse der gemessenen Proben normiert. PZ = Pyrolysezone, LK = Lose Kruste

10.3 Publikationsverzeichnis

Originalarbeiten

U. Braun, B. Schartel, **M. A. Fichera**, C. Jäger, *Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6*, Polym. Degrad. Stab., **92** (2007) 8, 1528-1545

M. A. Fichera, U. Braun, B. Schartel, H. Sturm, U. Knoll, C. Jäger, *Solid-state NMR investigations of the pyrolysis and thermo-oxidative decomposition products of a polystyrene / red phosphorus / magnesium hydroxide system*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, **78** (2007), 378-386

M. A. Fichera, C. Jäger, B. Schartel, U. Braun, K. H. Pawlowski, *Solid state NMR for monitoring the thermal decomposition of flame retarded polymers*, In: Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, M. Lewin (Editor), BCC Research, Norwalk, 2007

ISBN: 1-59623-321-4

Mattijs K. Julsing, **Mario A. Fichera**, Frank Malz, Monique Ebbelaar, Rein Bos, Herman J. Woerdenberg, Wim J. Quax, Oliver Kayser, *Bioconversion of plant mono and sesquiterpenoids by recombinant human cytochrome P450 monooxygenases*, Journal of Pharmaceutical Biology, im Druck

Vorträge

C. Jäger, **M. A. Fichera**, "NMR-Untersuchungen zum thermischen Abbau von flammgeschützten Polymeren", Treffen mit Clariant AG-Vertretern an der BAM am 22.08.2006

M. A. Fichera, C. Jäger, "Festkörper-NMR Untersuchungen am flammgeschützten System HIPS / Mg(OH)₂ / P_{rot}", 1. Workshop: Flammenschutz von Polymeren, Usedom, 19-22 März 2005

M. A. Fichera, C. Jäger, "Festkörper - NMR. Eine Einführung - ", 2. Workshop: Flammschutz von Polymeren, Usedom, 01-04 April 2006

M. A. Fichera, U. Braun, B. Schartel, U. Panne, C. Jäger, "A solid state NMR study of the pyrolysis and thermo-oxidative decomposition products of flame retardant HIPS", ANAKON 2007 Fachgruppe Analytische Chemie, 27-30 März, Jena

M. A. Fichera, B. Schartel, U. Braun, K. H. Pawlowski, C. Jäger, "Solid state NMR for monitoring the thermal decomposition of flame retarded polymers", 18th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, 21-23 Mai, Stamford, CT, 2007

C. Jäger, **M. A. Fichera**, B. Schartel, U. Braun, K. H. Pawlowski, C. Jäger, "Solid state NMR for monitoring the thermal decomposition of flame retarded polymers", 49th RMCAC, 23-26 Juli, Breckenridge, CO, 2007

Posterpräsentationen / Abstracts

Fichera, M.A., Karrasch, A., Braun, U., Schartel, B., Jäger, C., *Solid state NMR investigation of a flame retardant HIPS system based on Mg(OH)₂ with red phosphorus*, FRPM'05, 07-09 September, Berlin, Germany, 2005

Fichera, M. A., Karrasch, A., Braun, U., Schartel, B., Jäger, C., *A solid state NMR study of thermal decomposition of flame retardant HIPS*, GDCh Magnetic Resonance Division, 26-29 September, Mainz, Germany, 2005

Fichera, M. A., Braun, U., Schartel, B., Jäger, C., *NMR investigation of a solid intermediate reaction product of heat treated flame retardant HIPS/Mg(OH)₂/P_r system*, 48th RMCAC, 23-27 Juli, Breckenridge, CO, 2006

Fichera, M. A., Braun U., Schartel B., Jäger C., *A solid state NMR investigation of the thermal decomposition process of the flame retardant HIPS/Mg(OH)₂/P_r system*, 48th RMCAC, 23-27 Juli, Breckenridge, CO, 2006

10.4 Lebenslauf

Name	Mario Augusto Fichera
Geburtsdatum und -ort	05 Juli 1974 / Köln
Familienstand	verheiratet
Kinder	Gianluca Carmelo (03.02.2004) und Noah Leandro (26.06.2007)
Staatsangehörigkeit	italienisch

Schulbildung

1980 – 1985	Grundschule, Städtische Katholische in Köln
1985 – 1991	Realschule, Geschwister Scholl in Köln
1991 – 1994	Gymnasium, Montessori in Köln

Ausbildung

1994 – 1996	Ausbildung zum staatlich geprüften chemisch - technischen Assistenten (CTA) an der Berufsbildenden Schule 16 in Köln
-------------	--

Hochschulausbildung

10/1996 – 03/2001	Studium der Pharmazie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn
05/2001 – 10/2001	Pharmaziepraktikum bei der Aventis Pharma GmbH in Frankfurt am Main, Gruppe Drug Delivery Liquids Development
11/2001 – 04/2002	Pharmaziepraktikum in der Wedding-Apotheke in Berlin
07/2002	Approbation als Apotheker
11/2002 – 03/2003	Wiss. Hilfskraft am Institut für Pharmazeutische Technologie der Friedrich-Wilhelms Uni. Bonn bei Prof. Dr. K.-J. Steffens
04/2003 – 05/2004	Wiss. Hilfskraft am Institut für Pharmazeutische Technologie an der Freien Universität Berlin bei Prof. Dr. R. H. Müller
09/2004 – 09/2007	Promotion an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Abteilung I, FG I.3, AG NMR-Spektroskopie in Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. C. Jäger