Thermoanalytische und Infrarotspektroskopische Untersuchungen am System Polyvinylalkohol / Borsäure

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vom Fachbereich Chemie

der Universität Dortmund

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. Chem. Ralf Smolinski

aus Gelsenkirchen

Referent: Prof. Dr. R.W. Schmutzler

Korreferent: Prof. Dr. A. Geiger

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Oktober 2003

why

time takes too much time

the time is now

take it easy

enjoy life

every day

forty-two

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung III

1 Einleitung und Problemstellung 1

1.1 Glas 1

1.2 Brandschutzgläser 2
1.2.1 Eigenschaften gewöhnlicher Gläser unter Hitzeeinwirkung 2
1.2.2 Brandschutzglas-Arten 2
1.2.3 Produktion von Sicherheitsglas und Brandschutzglas 4

1.3 Alternativen zur Brandschutzschicht im Brandschutzglas 5

1.4 Zielsetzung der Arbeit 6

2 Chemische und physikalische Eigenschaften der ausgewählten Substanzen 7

2.1 Borsäure 7

2.2 Polyvinylalkohol 10

2.3 Bildung des Borsäure-Polyvinylalkohol-Komplexes 13

3 Experimenteller Teil 14

3.1 Präparation der Proben 14

3.2 Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeter (DTSC) 16

3.3 Thermowaage 20

4 Messergebnisse 23

4.1 Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen (DSC) 23
4.1.1 Grundlinienbestimmung 24
4.1.2 Normierung der DSC-Diagramme 26
4.1.3 Beschreibung des normierten DSC-Diagrammes von Borsäure 31
4.1.4 Beschreibung des normierten DSC-Diagrammes von Polyvinylalkohol 33
4.1.5 Beschreibung der normierten DSC-Diagramme der „Komplexe (F)“ 35
4.1.6 Beschreibung der normierten DSC-Diagramme der „Komplexe (T)“ 38

4.2 Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen (TG) 41
4.2.1 Normierung der DTG-Diagramme 42
4.2.2 Beschreibung des normierten DTG-Diagrammes von Borsäure 43
4.2.3 Beschreibung des normierten DTG-Diagrammes von Polyvinylalkohol 45
4.2.4 Beschreibung der normierten DTG-Diagramme der „Komplexe (F)“ 47
4.2.5 Beschreibung der normierten DTG-Diagramme der „Komplexe (T)“ 51

4.3 Ergebnisse der Infrarot-Spektren 55

5 Auswertung 58

5.1 Auswertung der Schwingungsspektren 58
5.1.1 Schwingungsspektrum von Borsäure 58
5.1.2 Schwingungsspektrum von Polyvinylalkohol 60
5.1.3 Schwingungsspektren der „Komplexe (F)“ 63
5.1.4 Schwingungsspektren der „Komplexe (T)“ 67
5.2 Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ 69
5.2.1 Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ von Borsäure 69
5.2.2 Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ von Polyvinylalkohol und den „Komplexen“ F_{10} - F_{750} und T_{10} - T_{2000} 71
5.2.3 Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ der „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} 77

6 Fehlerbetrachtung 81

7 Diskussion 89

7.1 Thermoanalytische Betrachtung von Borsäure 89
7.2 Thermoanalytische Betrachtung von Polyvinylalkohol 91
7.3 Thermoanalytische Betrachtung der „Komplexe“ 100
7.3.1 Thermoanalytische Betrachtung der „Komplexe F_{10} - F_{750}“ 101
7.3.2 Thermoanalytische Betrachtung der „Komplexe (T)“ 112
7.3.3 Thermoanalytische Betrachtung der „Komplexe F_{1000} und F_{2000}“ 121
7.4 Schlussfolgerung 124

8 Anhang 126

8.1 Anhang DSC 126
8.2 Anhang TG 128
8.3 Anhang IK 136

Literaturverzeichnis 144
Danksagung 147
Lebenslauf 148

Zusammenfassung

Im Zusammenhang mit der technischen Weiterentwicklung von Brandschutzgläsern werden kalorimetrische und thermogravimetrische Untersuchungen am System Polyvinylalkohol / Borsäure im Molverhältnis von 1:10 bis 1:2000 in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 550 °C durchgeführt. Die Proben werden durch direkte Reaktion von PVA mit Borsäure in wässriger Lösung hergestellt. Die entstandenen Additivprodukte von Polyvinylalkohol und Borsäure sind laut beschriebener Literatur „Monodiol-Komplexe“, die mit Hilfe der Infrarotspektroskopie charakterisiert werden. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen zeigen bei zwei Verbindungen zusätzlich Absorptionsbanden der Borsäure, was darauf schließen lässt, dass bei diesen Additivprodukten Borsäure mitgerissen worden ist.

Die kalorimetrischen Messungen werden mit einem Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeter (DTSC) und die thermogravimetrischen Messungen mit einer Thermowaage durchgeführt.

Bei den thermoanalytischen Untersuchungen (DSC- und DTG-Kurven) wird in einem Temperaturbereich von 30 - 250 °C die Desorption von adsorbiertem Wasser, in einem Temperaturbereich von 250 - 375 °C eine erste Zersetzungsstufe des Polymeren und von 375 - 550 °C eine weitere Zersetzungsstufe der gebildeten Additivprodukte beobachtet.

Die ermittelte Änderung der Enthalpie pro Massenverlust der ersten Zersetzungsstufe zeigt einen Sprung zwischen reinem Polyvinylalkohol und dem ersten Additivprodukt mit einem Molverhältnis von 1 Mol PVA zu 10 Mol Borsäure. Bei den weiteren Verbindungen ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme der Änderung der Enthalpie pro Massenverlust.

Mit Hilfe der Inkrementenmethode wird versucht, die Änderung der Enthalpie pro Massenverlust der ersten Zersetzungsstufe zu modellieren. Dabei zeigt sich, dass sich der Polyvinylalkohol vorwiegend durch Dehydratation und Kettenspaltungen zu Aldehyden zersetzt und das es bei den Additivprodukten vermehrt zu pericyclischen Reaktionen kommt während mit wachsendem Borsäuregehalt die Kettenspaltungssreaktionen abzunehmen scheinen.

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Glas

Der Werkstoff Glas wird heute in vielen Bereichen genutzt. Dabei ist die Palette der Produkte, die aus Float-Glas hergestellt werden, groß. Isoliergläser, Sicherheitsgläser, Autoscheiben, Wärmedämmschutzgläser, elektrochrome Scheiben, Schallschutzgläser, Scheiben für photovoltaische Systeme und Brandschutzgläser zeigen die Vielfalt der entstehenden Produkte. Die technischen Anforderungen an die einzelnen Gläser sind groß; physikalische und chemische Eigenschaften müssen spezifisch auf den Einsatzbereich abgestimmt werden. Dazu kommen wirtschaftliche Aspekte, da das fertige Produkt verkauft werden soll.

Glas wird immer mehr als Bauteil in Gebäuden genutzt. Dabei spielen sicherheits- und brandschutztechnische Eigenschaften eine wichtige Rolle.

Brandschutzgläser sollen verhindern, dass in einer gewissen Zeit die Ausbreitung von Flammen und Rauch voranschreitet. Dazu müssen die Gläser bestimmte Anforderungen erfüllen. Es wird zwischen zwei Feuerwiderstandsklassen unterschieden.

G-Gläser sind gegen Feuer und Rauch widerstandsfähige Verglasungen. Sie verhindern jedoch nicht den Hitzedurchgang.

F-Gläser sind feuerhemmende Bauteile und verhindern zusätzlich fast völlig den Hitzedurchgang.

In der Regel sind für jedes Bauteil Prüfungen erforderlich. Diese Prüfungen bestehen in dem für alle G- und F-Verglasungen obligatorischen Norm-Brandversuch nach der ETK (Einheitstemperaturkurve) (Abb. 1.1). Im Verlauf dieser standardisierten Brandbeanspruchung muss die Verglasung im eingebauten Zustand funktionsfähig bleiben und sich als undurchlässig für Feuer und Rauch erweisen. Die Dauer der normgerecht zu bewältigenden Brandbeanspruchung wiederum richtet sich nach der angestrebten Feuerwiderstandsdauer. Die zusätzliche thermische Isolation der F-Gläser besteht, wenn sich die Oberfläche der feuerabgekehrten Seite bei einem Norm-Brandversuch in der vorgegebenen Zeit um nicht mehr als 140 °C im Mittel und 180 °C an einem Punkt über die Ausgangstemperatur erwärmt. Mit Hilfe des Wattebauschtestes wird zusätzlich eine Prüfung auf Selbstentzündung vorgenommen.

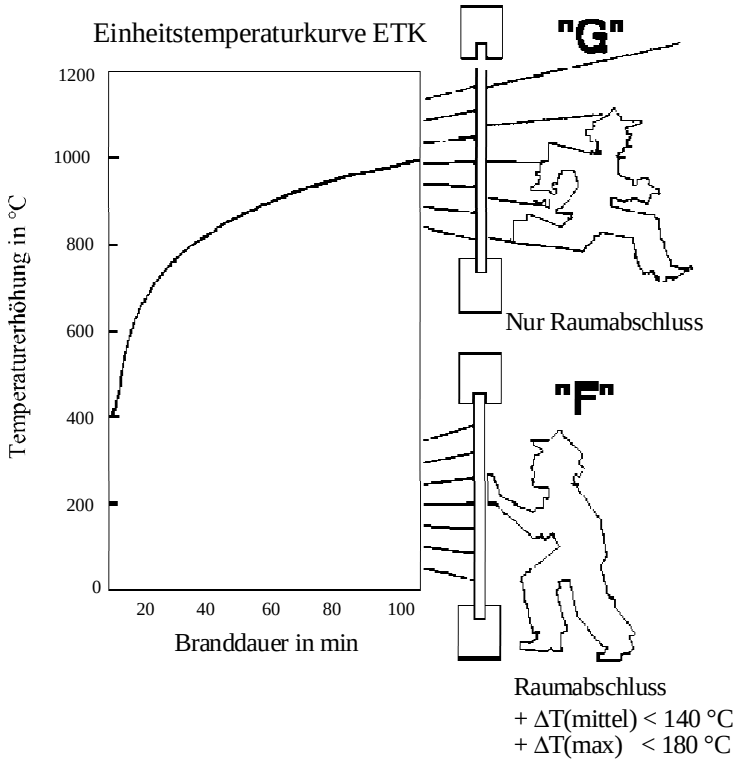


Abbildung 1.1: Einheitstemperaturkurve [1].

1.2 Brandschutzgläser

1.2.1 Eigenschaften gewöhnlicher Gläser unter Hitzeeinwirkung

Glas ist nicht brennbar, bietet einem einmal ausgebrochenen Feuer im Gegensatz zu vielen anderen im Bau verwendeten Materialien keine Nahrung. Es ist jedoch durchlässig für Wärmestrahlung; seine geringe Biegezug-Festigkeit und thermische Spannungen innerhalb der Scheibe bei schnellem, einseitigem Aufheizen führen spontan zum Bruch. Von daher ist Glas ungeeignet für die Verwendung in feuerhemmenden Bauteilen.

1.2.2 Brandschutzglas-Arten

Um Brandschutzgläser zu erhalten, muss die Neigung, unter Hitzeeinfluss zu springen, entweder deutlich vermindert oder durch zusätzliche Maßnahmen kompensiert werden. Das geschieht bei den verschiedenen Brandschutzglas-Arten auf ganz unterschiedliche Weise (Abb. 1.2):

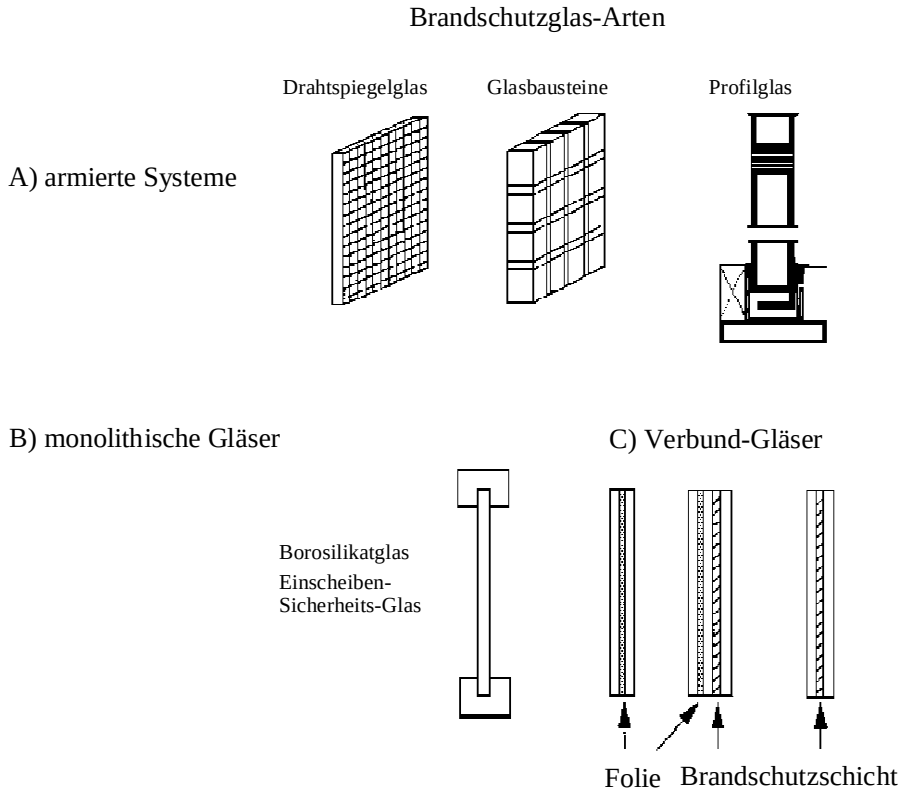


Abbildung 1.2: Brandschutzglas-Arten [1].

A) armierte Systeme halten durch zusätzliche Strukturelemente die entstehenden Glasscherben zusammen. Dazu gehören das Drahtspiegelglas, die Glasbausteine und das Profilglas.

B) monolithische Gläser verhindern das Springen der Scheiben, indem es durch Modifikation in der chemischen Zusammensetzung gelingt, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten so zu verringern, dass thermische Spannungen praktisch vernachlässigbar werden.

Ein Beispiel dafür sind Borosilikatgläser, die aufgrund ihrer speziellen Zusammensetzung einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben und thermisch vorspannbar sind, so dass hier das Springen der Scheibe verhindert werden kann.

Einscheiben-Sicherheits-Gläser sind vorgespannt und erhöhen so die Oberflächenspannung der Scheibe. Damit verbunden erhöht sich die Energiespeicherung im Glas. Erst bei der Überwindung dieser Energiebarriere zerfällt die Scheibe.

C) Verbundgläser: Zu den Verbundgläsern gehört ein System, bei dem derartige Einscheiben-Sicherheits-Gläser durch eine EVA-Folie (EVA: Ethylen-Vinylacetat-Polymer) miteinander verbunden sind. Im Brandfall geht eine der beiden Scheiben zu Bruch und die Hitze bzw. der Rauch wird von der Folie eine bestimmte Zeit abgehalten. Nach einer gewissen Zeit beginnt die Folie zu brennen und trägt damit selbst zum Brand bei.

Eine Weiterentwicklung stellen Gläser dar, bei denen feuerhemmende Schichten zwischen den Scheiben eingebettet sind. Zwei Scheiben aus nicht vorgespanntem Floatglas werden mit einer wasserhaltigen Alkalisilikatschicht [$M_2O \cdot n\ SiO_2 \cdot x\ H_2O$ (n = 1, 2, 3, etc.) „Wassergläser“] und einem geringen Anteil an Glyzerin verbunden [1]. Die Vorteile der wasserhaltigen Alkalisilikatschicht bestehen in der hohen Absorption von Energie durch die Verdampfungsenthalpie des bei der Erwärmung freigesetzten Wassers. Durch den Verdampfungsprozess zeigt die Schicht ein gutes Quellverhalten. Der entstandene Schaum hat einen hohen Schmelzpunkt und bildet mit der gesprungenen feuerseitigen Scheibe eine feste Sandwich-Struktur, die einen Schutz gegenüber der ankommenden Hitze und dem Rauch bietet. Das „Wasserglas“ ist transparent und besitzt eine gute Haftung zum Glas. Die Nachteile der Schicht sind ihre Härte und Sprödigkeit. Dadurch wird sie leicht brüchig, besitzt nur eine geringe Eigenfestigkeit. Durch den Zusatz von Glyzerin wird der Verbund zwischen dem Glas und der Wasserglasschicht gestärkt, da Glyzerin eine gute Affinität zu beiden Komponenten besitzt. Glyzerin nimmt aufgrund seiner chemischen Eigenschaften das atmosphärische Wasser vor dem Eindringen in die Scheibe auf, und verhindert so, das es zur Trübung durch Feuchtigkeit kommt. Durch die Härte und Sprödigkeit der Alkalisilikatschicht entstehen bei einem Aufprall auf das Verbundglas scharfe Glasscherben, die häufig Verletzungen hervorrufen. Dadurch besitzt das Brandschutzglas keine guten Sicherheitseigenschaften.

Um auch den sicherheitstechnischen Normen zu genügen, wird eine Sicherheitsscheibe im Bauteil mit eingebunden. Die heutigen Sicherheitsgläser bestehen unter anderem aus einem Verbund aus zwei Floatglasscheiben und einer EVA-Folie. Dabei hält die Folie die entstandenen Splitter fest (siehe Abb. 1.2; Seite 3; Verbundgläser). Die Kombination von Brandschutz- und Sicherheitsglas erfüllt bis heute die bestmöglichen Eigenschaften bei einem Brandfall.

1.2.3 Produktion von Sicherheitsglas und Brandschutzglas

Der technische Aufwand zur Herstellung einer Sicherheitsscheibe ist relativ gering. Die Kunststofffolie (in der Regel EVA) kann normal gelagert werden. Sie wird bei der Produktion in einem Raum mit niedriger Feuchtigkeit und einer Temperatur von 18 °C zwischen die Floatglasscheiben gelegt. In einem Autoklaven wird sie bei höherer Temperatur und unter Druck mit den Scheiben verbunden.

Dagegen unterliegt die Produktion der Brandschutzschicht hohen technischen Ansprüchen. Eine planare Oberfläche und ein schwingungsfreies Aufliegen müssen für den Verbund zwischen Glas und Schicht vorhanden sein, um eine Gleichverteilung der Wasserglasschicht zu gewährleisten. Die wasserhaltige Alkalisilikatschicht wird bei 100 °C getrocknet. Ein Aufschäumen der Schicht muss verhindert werden, daher ist eine langsame Verdunstung von der freien Oberfläche erforderlich. Der Stofftransport innerhalb der Wasserglasschicht erfolgt nur durch Diffusion, diese wird mit zunehmender Verfestigung (Gelbildung) langsamer. Wegen der Sprödigkeit und Härte der Silikatschicht muss ihre Oberfläche so eben sein, dass sich die zweite Scheibe blasenfrei aufbringen lässt. Dieser Vorgang ist zeitintensiv. Nach der Trocknung wird die Glyzerinschicht aufgetragen, zum Schluss kommt es zum Verbund mit der zweiten Floatglasscheibe. Der Rand wird mit einer festen Silikatschicht abgedichtet.
Ein unter wirtschaftlichen Aspekten wichtiges Ziel der Weiterentwicklung ist, die Standzeiten bei der Herstellung zu verringern und die Brandschutz- und Sicherheitseigenschaften zu kombinieren.

1.3 Alternativen zur Brandschutzschicht im Brandschutzglas

Einen Fortschritt bei der Herstellung von Brandschutzglas kann man nur Erreichen, wenn die alternative Brandschutzschicht folgende Kriterien erfüllt:

- allgemein erforderliche Materialeigenschaften:
  - mindest Transparenz, nach Möglichkeit klare Durchsichtigkeit
  - chemische Stabilität unter dem Einfluss von Licht im gesamten Temperaturbereich (- 30 °C bis 80 °C) der in Aussicht genommenen Anwendung
  - Haftung des Materials auf dem Glas
  - keine Phasenumwandlungen indem für die Anwendung charakteristischen Temperaturbereich
- Brandschutzeigenschaften:
  - hohe Energieabsorption
  - Schutz für einen bestimmten Zeitraum gegenüber Hitze, Rauch und Strahlung
- Sicherheitseigenschaften:
  - mechanische Festigkeit bei Schlag- und Biegebeanspruchung
  - Verhinderung der Entstehung von scharfen Glasscherben

Die Brandschutzschicht darf folglich dem Feuer nur wenig Nahrung bieten. Sie muss unter Hitzeeinschluss einen wärmeisolierenden Schaum bilden, der in einem gewissen Zeitraum Temperaturen bis 1000 °C stand hält und den direkten Durchgang der Wärmestrahlung verhindert. Als Materialien kommen deshalb nur anorganische oxidische Glasbildner in Frage. Da diese Substanzen nicht toxisch wirken dürfen (Bsp.: P_2O_5) reduziert sich die Auswahl auf SiO_2 und B_2O_3. Nachteil beider Materialien ist ihre Sprödigkeit. Ein Anteil einer Polymerkomponente kann die Sprödigkeit des anorganischen Materials herabsetzen. Eine hohe Dichte an OH-Gruppen hilft, die anorganische Komponente chemisch zu binden, zum Beispiel durch Veresterung. Eine dieser Polymerkomponenten ist Polyvinylalkohol.

1.4 Zielsetzung der Arbeit

Im Hinblick auf prinzipielle Alternativen zu den bisher verwendeten Alkalisilikatschichten in Brandschutzgläsern sollen Additivprodukte aus Borsäure (BS) [H_3BO_3] und Polyvinylalkohol (PVA) [$-CH_2CHOH-]_n$ hergestellt und charakterisiert werden. Diese Komponenten können durch Esterbildung chemisch miteinander reagieren. Freie OH-Gruppen der Borsäure oder des PVA können u.U. einen guten Verbund zum Glas herstellen. Beim Erhitzen entsteht Bortrioxid [B_2O_3], das u.U. einen wärmeisolierenden Schaum bilden kann. Im Hinblick auf einen möglichen Einsatz in Brandschutzgläsern ist eine Untersuchung der thermischen Eigenschaften vordringlich. Deshalb sollen in dieser Arbeit die Additivprodukte durch die thermische Analyse charakterisiert werden. Die Energetik erlaubt Rückschlüsse auf die Energieabsorption als wesentlichem Kriterium für einen Brandschutz während der Massenverlust Rückschlüsse auf die Bildung gasförmiger Produkte ermöglicht, wie sie zum Aufschäumen der Restmasse – im Wesentlichen voraussichtlich Bortrioxid – auftreten müssen. Geeignete Methoden hierfür sind die Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC). Sie gibt Hinweise auf Phasenumwandlungen und mögliche chemische Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur; endotherme und exotherme Effekte geben Aufschlüsse über die energetischen Eigenschaften der Verbindungen. Die Thermogravimetrie (TG) zeichnet den Massenverlust einer Probe in einem bestimmten Temperaturintervall auf. Die thermogravimetrischen Diagramme geben Rückschlüsse über chemische Reaktionen im Material. Zusätzlich sollen die Additivprodukte durch IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Hieraus kann man hoffen, einige grundlegende strukturelle Informationen zu erhalten.

2 Chemische und physikalische Eigenschaften der ausgewählten Substanzen

Einige chemische und physikalische Eigenschaften der Ausgangssubstanzen Borsäure und Polyvinylalkohol werden im Hinblick für ihren Einsatz als Brandschutzmaterial näher beschrieben.

2.1 Borsäure

Orthoborsäure [H_3BO_3] ist ein weißes Pulver und besitzt eine Molmasse von 61,84 $g \cdot mol^{-1}$. Der Schmelzpunkt liegt bei 169 °C [2]. Die spezifische Wärmekapazität beträgt bei 25 °C 81,34 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ [3]. Die Orthoborsäure bildet eine zweidimensionale Schichtenstruktur, deren einzelne Ebenen durch Ausbildung linearer, unsymmetrischer O-H...O-Wasserstoffbrücken zu Stande kommen (Abb. 2.1; Seite 8). Die Wasserabspaltung der kristallinen Orthoborsäure erfolgt zwischen 100 °C und 130 °C [4, 5]. Es entsteht α-Metaborsäure (Abb. 2.2 A; Seite 8). Die orthorhombische Metaborsäure bildet ringförmige Moleküle $(HBO_2)_3$, denen der planare „Boroxin"-Ring B_3O_3 zugrunde liegt. Die einzelnen „Trihydroxyboroxin"-Moleküle, deren Boratome alle die Koordinationszahl 3 aufweisen, sind über Wasserstoffbrücken zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur verknüpft. Metaborsäure existiert in zwei weiteren Modifikationen; β-Metaborsäure (Abb. 2.2 B; Seite 8), die monoklin aufgebaut ist, die aus der α-HBO_2 nach Tagen bei 130 - 150 °C entsteht oder γ-HBO_2, die eine kubische Struktur besitzt und deren Bildung über 150 °C nach Wochen erfolgt [6] (Abb. 2.2 C; Seite 8). Folglich entsteht als Zwischenstufe bei einem zügigen Aufheizvorgang nur die α-HBO_2, die durch den weiteren Aufheizprozess bei 160 °C [4] langsam bis 520 °C weiteres Wasser verliert [5]. Dabei bildet sich eine glasige Schmelze, die sich schließlich unter Aufblähen in wasserfreies Bortrioxid verwandelt [4]. Beim schnellen Aufheizen entsteht Bortrioxid als amorphes Glas, die kristalline hexagonale Form des B_2O_3 wird nur beim sehr langsamen Aufheizen beobachtet [7]. Hier liegt Bortrioxid als dreidimensionales Netzwerk aus sich kreuzenden Zickzackketten von ecken-verknüpften planaren BO_3-Tetraedern vor [6] (Abb. 2.2 D; Seite 8).

$$H_3BO_3 \xrightarrow{100\,°C - 130\,°C} \alpha\text{-}HBO_2 + H_2O \xrightarrow{130\,°C - 150\,°C,\ Tage} \beta\text{-}HBO_2$$

$$\beta\text{-}HBO_2 \xrightarrow{> 150\,°C,\ Wochen} \gamma\text{-}HBO_2 \xrightarrow{520\,°C} ½\ B_2O_3 + ½\ H_2O$$

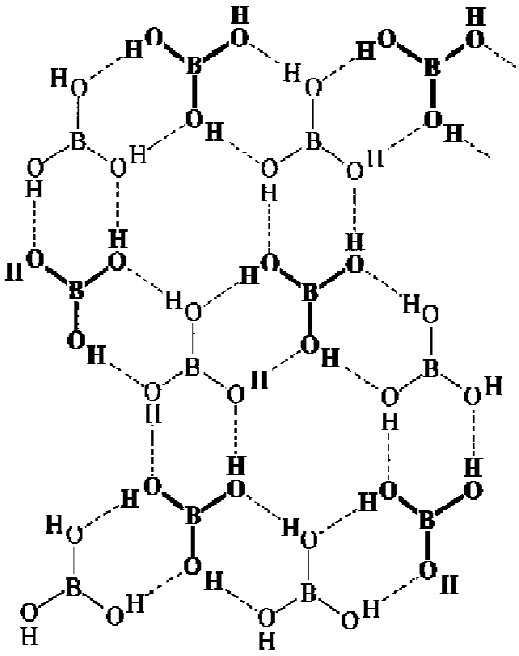
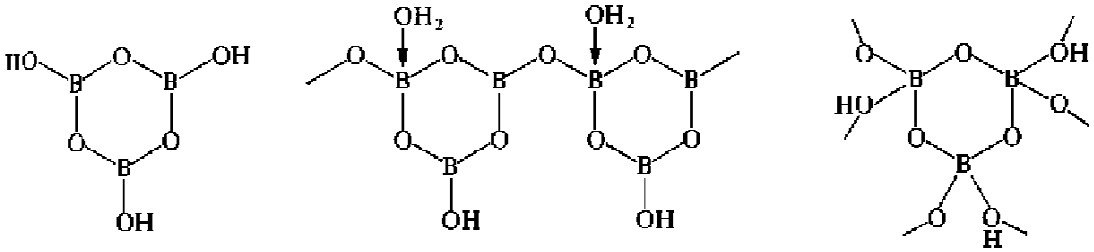
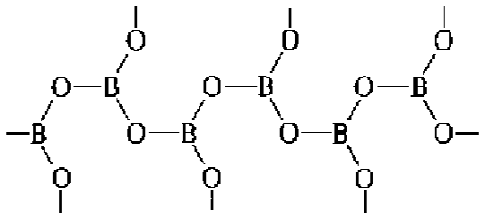


Abbildung 2.1: Struktur von Borsäure [6].



A) α–HBO_2 B) β-HBO_2 C) γ-HBO_2



D) B_2O_3

Abbildung 2.2: Struktur der Metaborsäuren und Bortrioxid [6].

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure. Sie wirkt als OH^--Akzeptor (Lewis-Säure bzw. Ansolvosäure). Borsäure in Wasser gelöst dissoziiert zu H^+ und $B(OH)_4^-$-Ionen.

$$B(OH)_3 + H_2O \longleftrightarrow H^+ (aq) + B(OH)_4^- (aq)$$

Der pK_s-Wert liegt bei 9,25. Wässrige Boratlösungen enthalten nur bei hohen pH-Werten (pH > 12) ausschließlich das Ion $B(OH)_4^-$. Bei mittleren pH-Werten (pH = 4 - 12) existieren neben $B(OH)_4^-$-Ionen auch Polyanionen. Im neutralen bis sauren Bereich hydrolysieren die Polyanionen zunehmend zu Orthoborsäure $B(OH)_3$, die schließlich bei niedrigen pH-Werten (pH < 4) als einzige Spezies in Wasser vorliegt [6].
Die Löslichkeit der Borsäure beträgt bei 20 °C 5 g in 100 ml Wasser. Bei 30 °C sind es bereits 6,6 g in 100 ml H_2O [8].

Latocha et al. [7] haben Borsäure thermoanalytisch untersucht. Bei einer Heizrate von 10 °C/min zeigt die DTA-Kurve bei einer Einwaage von 37,9 mg ein lokales endothermes Maximum bei 155 °C und ein absolutes endothermes Maximum bei 180 °C. Ein weiterer kleiner endothermer Peak ist bei 235 °C zu erkennen. Im weiteren Temperaturbereich bis 600 °C sind keine weiteren thermischen Ereignisse zu beobachten. Der steile Peak bei 180 °C weist auf den Schmelzpunkt der α-Metaborsäure hin, der bei 176 °C liegt [6, 7].
Bei der Interpretation von thermoanalytischen Kurven spielen die Parameter Probenbeschaffenheit, Heizrate, Einwaagemenge und umgebende Atmosphäre der untersuchten Substanzen eine wichtige Rolle. Ein exakter Vergleich ist nur bei gleichen Bedingungen sinnvoll.

Die Bildung von Bortrioxid aus Borsäure folgt einem Zweistufenabbaumechanismus, indem - ausgehend von 2 Molekülen H_3BO_3 - zuerst 2 Moleküle Wasser und danach 1 Molekül Wasser abgespalten werden. Der theoretische Massenverlust in der ersten Zersetzungsstufe beträgt 29 % und in der zweiten Zersetzungsstufe 14,5 %. Der Restanteil beträgt 56,5 %.

$$\underset{100\ \%}{2\ H_3BO_3} \longrightarrow \underset{71\ \%}{2\ HBO_2} + \underset{29\ \%}{2\ H_2O} \longrightarrow \underset{56{,}5\ \%}{B_2O_3} + \underset{14{,}5\ \%}{H_2O}$$

Die Änderung der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}$ von Borsäure zu Bortrioxid beträgt 95,25 kJ·mol^{-1} [6]. Eine detaillierte Betrachtungsweise der einzelnen Schritte ist nicht möglich, da im Temperaturintervall von 75 - 200 °C aufeinander folgende bzw. parallele Reaktionen ablaufen. Es handelt sich dabei um die Abspaltung von Wasser von der Borsäure, die weitere Abspaltung von Wasser von der gebildeten α-Metaborsäure zu Bortrioxid und um eventuelle Phasenumwandlungen.

2.2 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVA) [-CH_2CHOH-]$_n$ ist ein weißes Pulver. Technisch wird PVA durch Hydrolyse von Polyvinylacetat (PVAc) [-$CH_2CHOCOCH_3$-]$_n$ gewonnen. Je größer der Hydrolysegrad, desto weniger Acetylgruppen sind im Polyvinylalkohol vorhanden. Schmelzpunkt und Glasübergangspunkt hängen von Hydrolyse- und Polymerisationsgrad ab [9]. Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 98 % und einem Polymerisationsgrad von circa 1500 besitzt bei einer Heizrate von 10 °C/min einen Schmelzpunkt von 225,8 °C. Er nimmt nur geringfügig mit der Heizrate ab [10, 11]. Die Schmelzwärme beträgt 2,5 - 2,7 kJ·mol^{-1} pro Vinylalkoholeinheit. PVA besitzt eine spezifische Wärmekapazität von 1,67 J·g^{-1}·K^{-1} bzw. 73,48 J·mol^{-1}·K^{-1} pro Vinyleinheit und eine Wärmeleitfähigkeit von 0,2 W·m^{-1}·K^{-1} [12].
Polyvinylalkohol ist hygroskopisch: In der Literatur durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass PVA beim Erhitzen bis 200 °C hauptsächlich Wasser desorbiert (abhängig von den äußeren Bedingungen) [13 - 15]. Ab 200 °C werden unterschiedliche Zersetzungsreaktionen beobachtet: Zunächst entsteht ein Polyen durch Dehydratation (Abb. 2.3) [13 - 20]. Danach kommt es zu mehreren Folgereaktionen. Die Kette wird unter Bildung von Aldehyden (bevorzugt Acetaldehyd und Crotonaldehyd) (Abb. 2.4) [13, 16, 17, 20 - 22] gespalten; die Polyene reagieren aber auch über Diels-Alder Reaktionen (Abb. 2.5) [14, 15, 19, 23 - 26] oder intramolekulare Zyklisierungen (Abb. 2.6) [15, 19, 26] zu substituierten Aromaten.

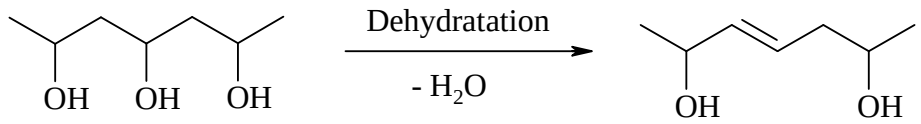


Abbildung 2.3: Zersetzungsreaktion 1: Dehydratation des Polyvinylalkohols.

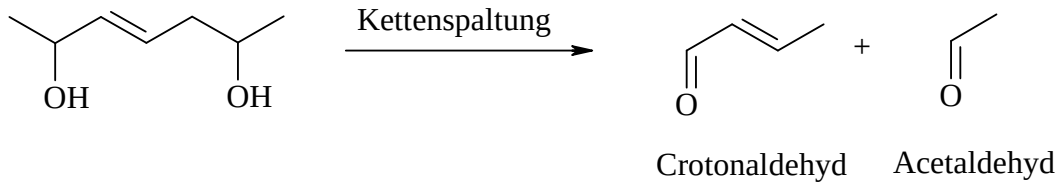


Abbildung 2.4: Zersetzungsreaktion 2: Kettenspaltung mit Bildung von Aldehyden.

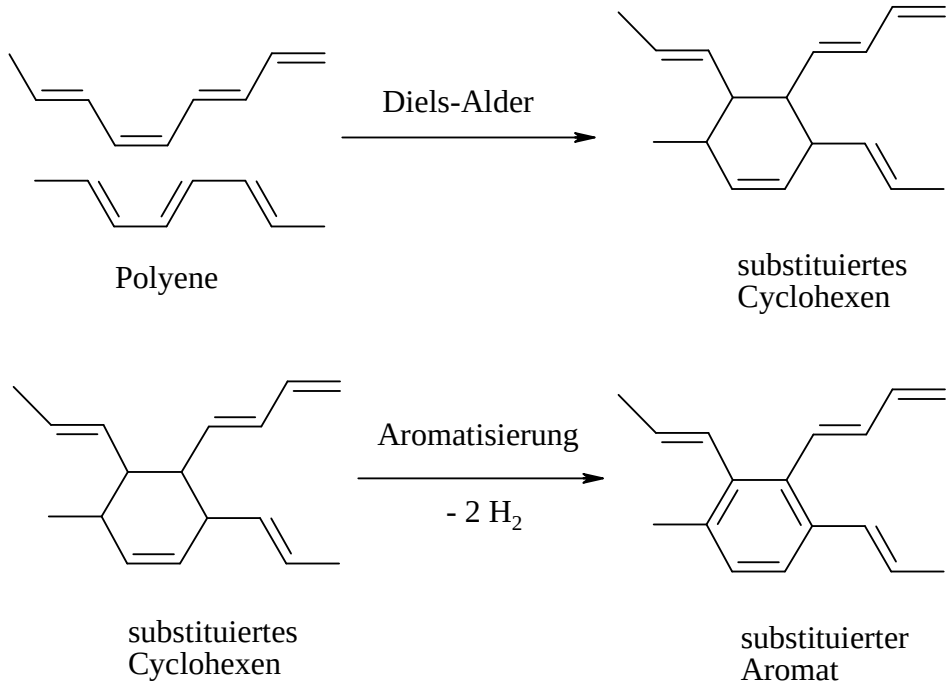


Abbildung 2.5: Zersetzungsreaktion 3: Diels-Alder Reaktion mit Aromatisierung.

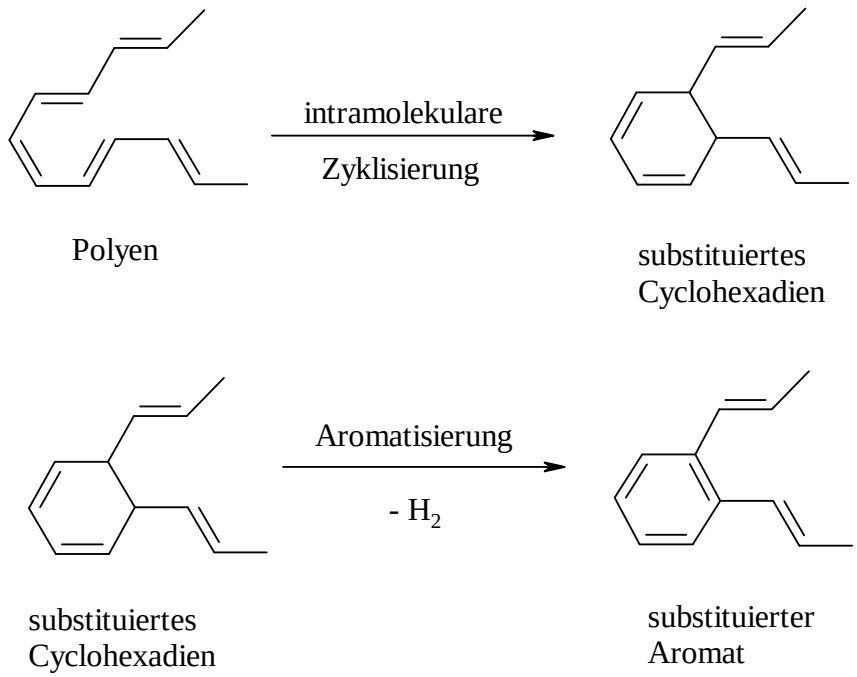


Abbildung 2.6: Zersetzungsreaktion 4: intramolekulare Zyklisierung mit Aromatisierung.

In weiteren Zersetzungsschritten oberhalb 350 °C zerfällt das Molekülgerüst. Es entsteht offenbar eine Vielzahl von Reaktionsprodukten. So wird in der Literatur von Zersetzungsprodukten wie Alkanen, Alkenen, Aromaten, Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und weiteren organischen Substanzen [13, 14, 16, 20, 22] berichtet. Der Anteil der entstehenden Produkte hängt vom Hydrolysegrad, der Molmasse, der Temperatur, dem Druck und der Atmosphäre ab.

Eine thermogravimetrische Untersuchung der Zersetzungsschritte unter ähnlichen Bedingungen wie in dieser Arbeit liefert Thomas et al. [14]. Dort beträgt die Molmasse des PVA mit dem Hydrolysegrad von 99 % jedoch nur 24.000 $g \cdot mol^{-1}$ und die Heizrate ist mit 1 °C/min deutlich kleiner. Die Einwaage ist 10 mg; es wird unter dem Schutzgas Argon gemessen. Der Anteil an physikalisch gebundenem Wasser beträgt 6 %; aufgrund der kleinen Heizrate ist kein Schmelzpunkt zu erkennen. Das Polymer zersetzt sich bei 247 °C mit einem Massenverlust von 55,9 %. Die zweite Zersetzungsstufe hat ihr Maximum bei 396 °C, der Massenverlust beträgt 24,5 %. Der Restmassenanteil bei 600 °C liegt bei 13,5 %.

2.3 Bildung des Borsäure-Polyvinylalkohol-Komplexes

Borsäure und Polyvinylalkohol sind beide weiße Pulver. Bei Zugabe von Borsäure zu einer wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol bildet sich eine weiße, schleimige Fällung, die sich durch Rühren anfänglich wieder auflöst, nach weiterem Borsäurezusatz aber bestehen bleibt. Die Fällung ballt sich zu einem Klumpen zusammen, der leicht von der Flüssigkeit abzutrennen ist. Man erhält eine weiße, gummiartige Masse [27].

Aus B-NMR Untersuchungen geht hervor [28], dass hauptsächlich „Monodiol-Komplexe“ (Abb. 2.7) gebildet werden. Sie sind in Gegenwart von wenig Wasser in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol und Pyridin löslich. Die Löslichkeit zeigt, dass hier kaum Vernetzungen zwischen den Makromolekülen durch „Didiol-Komplexe“ (Abb. 2.7) vorhanden sein können; diese Komplexe entstehen nur im alkalischen Milieu [27].

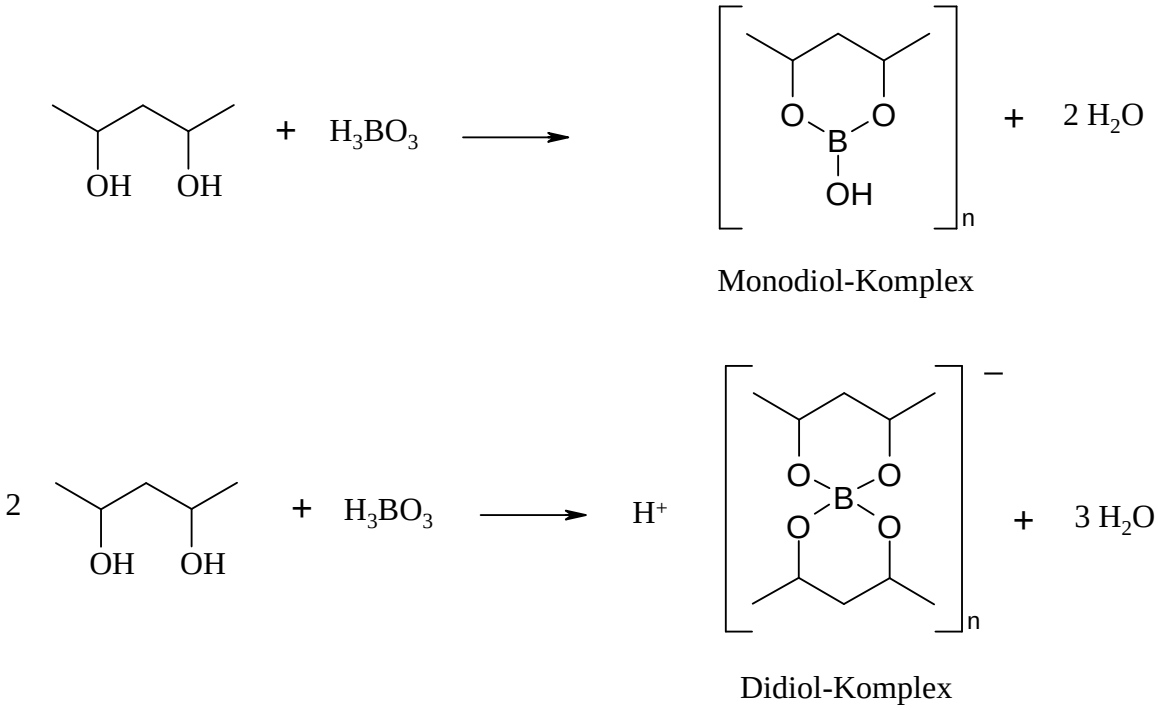


Abbildung 2.7: Struktur des „Monodiol-Komplexes“ und des „Didiol-Komplexes“.

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparation der Proben

Die Additivprodukte aus Borsäure (Molmasse 61,84 $g \cdot mol^{-1}$) und Polyvinylalkohol (PVA) (mittlere Molmasse 72.000 $g \cdot mol^{-1}$ mit einem Hydrolysegrad von 99 %) sollen durch zwei verschiedene Präparationsmethoden synthetisiert werden. Bei der Präparationsmethode „Feuchte Vermischung (F)“ werden Polyvinylalkohol und Borsäure in jeweils 50 ml demineralisiertem Wasser aufgelöst und anschließend unter Rühren vermischt. Es sollte ein homogenes Reaktionsgemisch mit homogenen Produkten entstehen. Bei der Präparations-methode „Trockene Vermischung (T)“ werden zuerst die beiden Ausgangssubstanzen PVA und Borsäure als pulverförmige Feststoffe miteinander vermengt, danach wird 100 ml des Lösungsmittels (H_2O dem.) unter Rühren hinzugefügt. Die „Trockene Vermischung (T)“ dient zur Prüfung, ob bei einer technischen Realisierung (weniger Produktionsschritte erforderlich) sich die gleichen Eigenschaften bei den entstandenen Produkten ergeben wie bei der Präparationsmethode „Feuchte Vermischung (F)“.

Die entstandenen „Monodiol-Komplexe“ werden je nach Konsistenz dekantiert oder filtriert. Die Rohausbeute wird im Vakuum über Diphosphorpentoxid (P_2O_5) getrocknet.

Bei den Präparationsmethoden „Feuchte Vermischung (F)“ und „Trockene Vermischung (T)“ entstehen Feststoffe oder fein dispergierte Suspensionen über einer hellgelben oder klaren Flüssigkeit. Die Verbindungen sind sehr hart, mit zunehmender Borsäurekonzentration entstehen Pulver. Beim Vermischen der Lösungen zur Herstellung der „Monodiol-Komplexe“ F_{100} - F_{2000} tritt der Niederschlag unmittelbar nach dem Zusammengeben der Lösungen auf, was auf eine große Reaktionsgeschwindigkeit schließen lässt.

Die nachfolgende Tabelle 3.1 zeigt die bei den verschiedenen Ansätzen gewählten Molverhältnisse sowie Besonderheiten der einzelnen „Monodiol-Komplexe“.

Tabelle 3.1: Molverhältnisse, Ansätze und Besonderheiten der „Monodiol-Komplexe“.

„Feuchte Vermischung (F)“					
	Molverhältnis		Ansatzmenge in g		Bemerkungen
	PVA	Borsäure (BS)	PVA in 50 ml dem. Wasser	BS in 50 ml dem. Wasser	
F_{10}	1	10	7,200	0,062	hart und transparent mit Gelbstich
F_{100}	1	100	7,200	0,620	hart und weiß
F_{250}	1	250	7,200	1,550	sehr hart und weiß
F_{500}	1	500	7,200	3,100	hart und weiß mit Hohl-räumen
F_{750}	1	750	7,200	4,650	hart und weiß
F_{1000}	1	1000	7,200	6,200	weißes Pulver
F_{2000}	1	2000	3,600	6,200	weißes Pulver

„Trockene Vermischung (T)“					
	Molverhältnis		Ansatzmenge in g		Bemerkungen
	PVA	Borsäure (BS)	PVA	Borsäure	
			in 100 ml dem. Wasser		
T_{10}	1	10	7,200	0,062	hart und fast durchsichtig mit Gelbstich
T_{100}	1	100	7,200	0,620	teilweise transparent, teilweise weiß
T_{250}	1	250	7,200	1,550	teilweise transparent, teilweise weiß
T_{500}	1	500	7,200	3,100	sehr hart und weiß
T_{750}	1	750	7,200	4,650	hart und weiß
T_{1000}	1	1000	7,200	6,200	weißes Pulver
T_{2000}	1	2000	3,600	6,200	weißes Pulver

3.2 Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeter (DTSC)

Aufbau und Funktion von Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimetern (DTSC) in Zwillingsbauweise sind in der Literatur [29 - 32] ausführlich beschrieben und begründet. Sie beinhalten einen Ofen, durch den die Probe zusammen mit einer Vergleichsprobe zeitlinear über ein gewünschtes Temperaturintervall aufgeheizt wird. Als Messsignal wird die Temperaturdifferenz $\Delta T(t)$ zwischen Probe und Vergleichsprobe als Funktion der Zeit und damit als Funktion der Temperatur der Vergleichsprobe aufgezeichnet.
Bei symmetrischem Aufbau der Zwillingsanordnung und stationärer Wärmeleitung zwischen Ofen und Probe bzw. Vergleichsprobe ist das Messsignal - die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe - ein direktes Maß für die Differenz der Wärmströme zwischen Ofen und Probe bzw. Ofen und Vergleichsprobe.

Abbildung 3.1 interpretiert die Wärmeströme innerhalb eines Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeters (DTSC) [33].

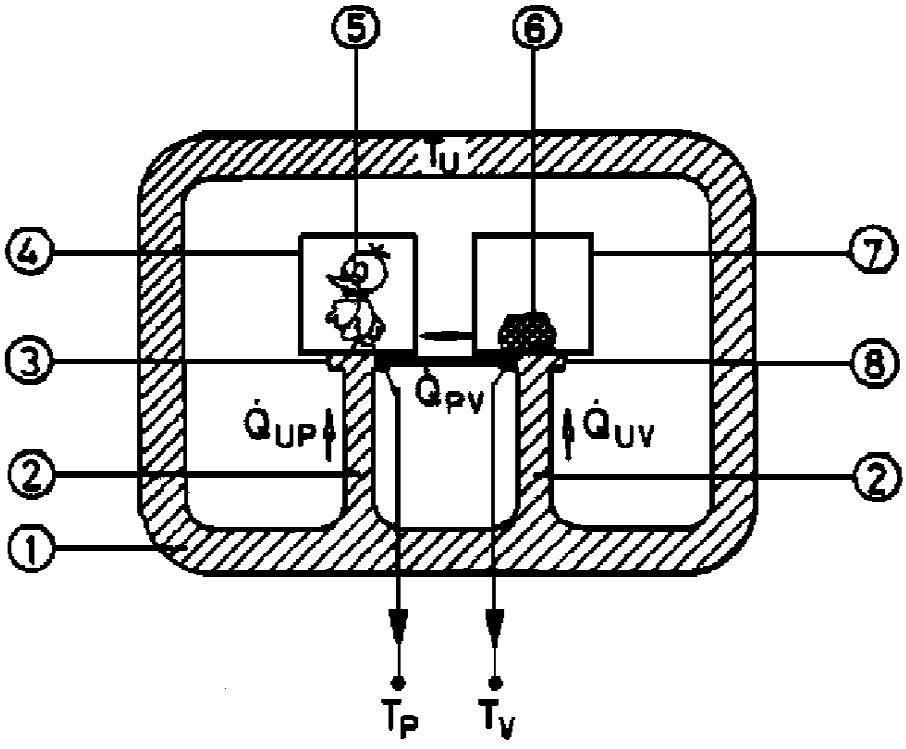


Abbildung 3.1: Wärmeströme innerhalb eines Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeters (DTSC).

Im Weiteren und in Abbildung 3.1 werden folgende Bezeichnungen verwendet:

T_U : Temperatur der Umgebung ($T_U = T_{Uo} + \dot{T} \cdot t$)

T_{Uo} : Anfangstemperatur der Umgebung $\dot{T}$: Heizrate t : Zeit

T_P : Temperatur der Probe T_V: Temperatur der Vergleichsprobe

$\dot{Q}_{UP}$: Wärmestrom von der Umgebung zur Probe

$\dot{Q}_{UV}$: Wärmestrom von der Umgebung zur Vergleichsprobe

$\dot{Q}_{PV}$: Wärmestrom zwischen Probe und Vergleichsprobe

$\dot{Q}_P$: Summe aller Wärmeströme in die Probe

$\dot{Q}_V$: Summe aller Wärmeströme in die Vergleichsprobe

1	:	Umgebung (Ofen)	5	:	Probe
2	:	Wärmeleitstrecke	6	:	Vergleichsprobe
3	:	Auflage für Probenbehälter	7	:	Vergleichsprobenbehälter
4	:	Probenbehälter	8	:	Auflage für Vergleichsprobenbehälter

Beim verwendeten Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeter (DTSC) der Fa. METTLER TOLEDO (DSC 30) sind fünf aufgedampfte Thermoelementpaare (Gold-Nickel-Thermosäule) auf der Oberseite der Probenauflage aus Quarz ein besonderes Konstruktionsmerkmal. Sie sind durch eine Quarzschicht geschützt und isoliert. Dadurch ist ein gut geeigneter thermischer Kontakt zwischen dem Ofen (aus Silber) und dem Probenbehälter gewährleistet, der reproduzierbare Messungen von Wärmeflüssen zur Probe liefert. An der Messzelle befindet sich ein Spülgasanschluss, die Durchflussgeschwindigkeit wird mit einem Rotameter bestimmt. Weiter an der Zelle angeschlossen sind die Kühlung (mit flüssigem Stickstoff betrieben) und das Auswerte- und Steuergerät.

Die Umgebung (Ofen) wird einer vorgegebenen zeitlich linearen Temperaturänderung $\dot{T} = dT_U/dt$ = konstant unterworfen. Von der Umgebung fließen Wärmeströme zur Probe $\dot{Q}_{UP}$ und zur Vergleichsprobe $\dot{Q}_{UV}$. Die Differenz T_U - T_P bzw. T_U - T_V hängt von der Aufheizgeschwindigkeit, der Wärmeleitfähigkeit, den Wärmeübergangszahlen und der Wärmekapazität ab. Sind die Wärmeübergangszahlen von Probe und Vergleichsprobe gleich - bedingt durch die Zwillingsbauweise - wird beim Aufheizvorgang und stationärer Wärmeleitung bei gleicher Wärmekapazität von Probe und Vergleichsprobe die Temperaturdifferenz T_p - T_v gleich Null. Ein „thermisches Ereignis“ in der Probe, d.h. eine Phasenumwandlung, eine chemische Reaktion oder Ähnliches, bewirkt eine Veränderung der Aufheiz-

geschwindigkeit in der Probe gegenüber der Vergleichsprobe; es stellt sich eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe ΔT_{PV} ein. Bedingt durch die Zwillings-Bauweise ist das Integral $\int \Delta T_{PV}\, dt$ proportional dem Integral $\int (\dot{Q}_P - \dot{Q}_V)\, dt$. $\dot{Q}_P$ und $\dot{Q}_V$ sind die effektiven Wärmeströme in die Probe und in die Vergleichsprobe, die sich aus $\dot{Q}_{UP}$, $\dot{Q}_{UV}$ und $\dot{Q}_{PV}$ zusammensetzen. Dieses Integral ist ein Maß für die bei dem thermischen Ereignis verbrauchte oder freigesetzte Energie. Dies hat zur Folge, dass kleine und langsame zeitliche Schwankungen der Umgebungstemperatur die Temperaturdifferenz ΔT_{PV}, also auch $\dot{Q}_P - \dot{Q}_V$ nicht beeinflussen. Durch Messen der Temperaturdifferenz ΔT_{PV} (t) und der Probentemperatur T_P (t) lassen sich die Temperaturen, bei denen thermische Ereignisse auftreten und die dabei von der Probe aufgenommene oder abgegebene Energie ermitteln.

Das Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeter (DTSC) von METTLER TOLEDO (DSC 30) misst die Temperaturdifferenz ΔT_{PV} und gibt über die installierte Software den Wärmestrom $\dot{Q} = \dot{Q}_P - \dot{Q}_V$ aus. Der Zusammenhang zwischen ΔT_{PV} und $\dot{Q}$ ist in Gleichung (1) dargestellt.

$$\dot{Q} = f(T) \cdot \Delta T_{PV} \tag{1}$$

Der Kalibrierfaktor f (T) wird beim Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeter DSC 30 empirisch bestimmt. Hierbei gilt:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T_{PV}}{R_{th}} \tag{2}$$

R_{th} : thermischer Widerstand zwischen Probe und Vergleichsprobe

Die Temperaturdifferenz ΔT_{PV} wird mit Hilfe der oben beschriebenen Gold-Nickel-Thermosäule gemessen. Die Thermospannung ΔU ist proportional dem Temperaturunterschied.

$$\Delta U = S \cdot \Delta T_{PV} \tag{3}$$

S : Steilheit oder Empfindlichkeit der Thermosäule

$$\Rightarrow \quad \dot{Q} = \frac{\Delta U}{R_{th} \cdot S} \tag{4}$$

Die beiden Größen im Nenner sind Funktionen der Messtemperatur. Sie werden als kalorimetrische Empfindlichkeit E zusammengefasst.

$$E = R_{th} \cdot S \tag{5}$$

Für den Wärmestrom $\dot{Q}$ gilt:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta U}{E_r \cdot E_s} \tag{6}$$

E wird in der Software des hier verwendeten Gerätes DSC 30 in einen temperaturabhängigen (relativen) Teil E_r und einen temperaturunabhängigen, für die Messzelle spezifischen Teil E_s, aufgespaltet.
Die Temperaturfunktion von E_r ist eine festprogrammierte Polynomfunktion, wobei T die Temperatur in °C bedeutet. Die Konstanten A, B und C werden durch Kalibrierung bestimmt.

$$E_r = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \tag{7}$$

mit A = 10773 B = 58,121 $°C^{-1}$ C = 0,14689 $°C^{-2}$

Die Kalibrierung erfolgt mit einem Standard-Aluminiumtiegel, der eine genau bekannte Menge an Indium, sowie in separaten Abteilen Blei und Zink enthält. Aufgrund der Schmelzvorgänge der drei Metalle werden die Werte A, B und C der Pt-100-Kennlinie ermittelt und direkt in die Liste der betriebstechnischen Daten eingetragen.

E_s wird dagegen durch Kalibrierung mittels der bekannten Schmelzwärme von Indium gemessen. Bei der genauen Kalibrierung wird mit Hilfe mehrerer Messungen die Empfindlichkeit E_s bestimmt und der Mittelwert der Einzelmessungen in die betriebstechnischen Daten des Gerätes eingetragen. Die Messung ergibt einen Wert von E_s = 246,93 Punkte/mW. Bei einer digitalen Auflösung von 24 Punkten pro µV berechnet sich E_s zu 10,29 µV/mW.

3.3 Thermowaage

Die Funktion einer Thermowaage ist die Registrierung jeder Massenänderung einer Probe in einem festgelegten Temperaturbereich. Dabei wird die Wärme nicht durch Leitung, sondern durch Konvektion und Strahlung vom Ofen auf die Probe übertragen. Im dynamischen Betrieb gibt es dadurch bedingt eine relativ große Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Probe. Diese Temperaturdifferenz zwischen Ofentemperatur und Probentemperatur bei stationärem Aufheizen, den Ofenvorhalt ΔT, beschreibt die Gleichung (8).

$$\Delta T = T_{Ofen} - T_{Probe} = \tau_{lag} \cdot \dot{T} \qquad (8)$$

τ_{lag} : Temperaturausgleichsfunktion $\dot{T}$: Heizrate

In Abbildung 3.2 wird beispielhaft der gesamte Verlauf der Ofen- und Probentemperatur während einer dynamischen Messung gezeigt.

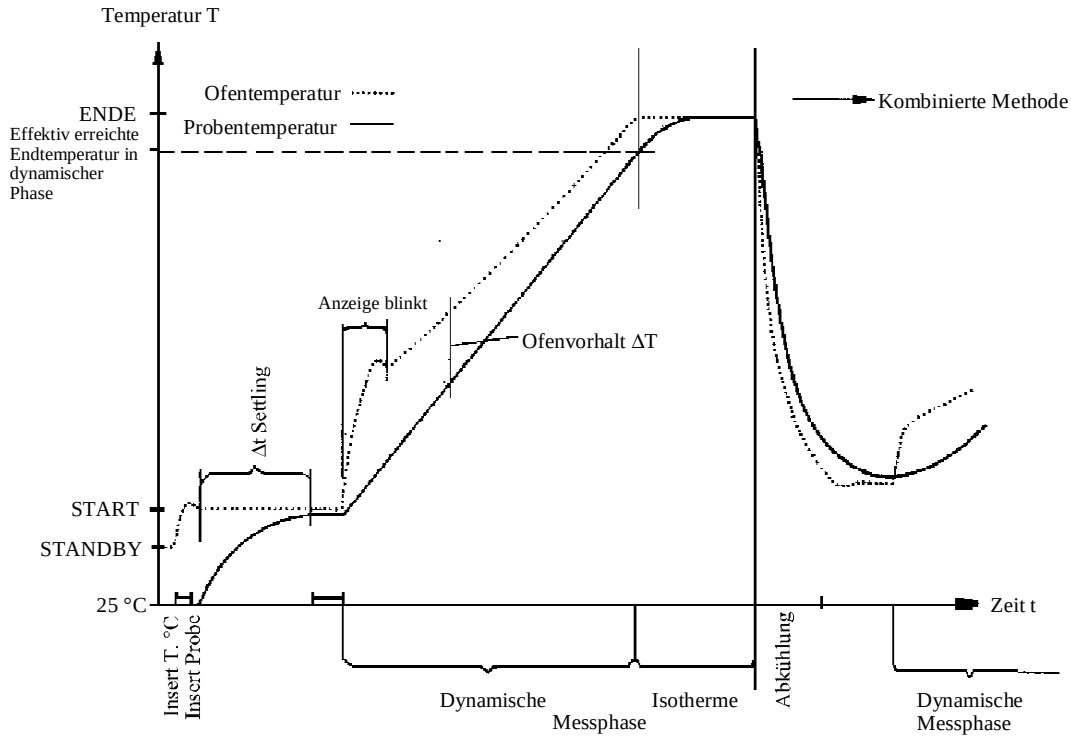


Abbildung 3.2: Ofenvorhalt der Thermowaage.

Die Temperaturausgleichsfunktion τ_{lag} kann annähernd durch ein Polynom 2.Grades dargestellt werden.

$$\tau_{lag} = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (9)$$

Durch Kalibrierung erhält man die Kennwerte für die Temperaturausgleichsfunktion τ_{lag}:

$C_1 = 83{,}7$ s $\quad C_2 = -\,0{,}185$ s·C^{-1} $\quad C_3 = 0{,}12$ s·C^{-2}

Zur Kalibrierung der Temperaturmessung wird von der sprunghaften Änderung der magnetischen Eigenschaften der Metalllegierungen Isatherm und Trafoperm und des Metalls Nickel beim Aufheizen Gebrauch gemacht. Diese Proben werden durch die Magnetkraft des am Ofen einzuhängenden Kalibriermagneten nach unten gezogen, was an der Waage als erhöhtes Gewicht registriert wird. Beim Fahren des Temperaturprogramms verlieren nun die einzelnen Metallproben bei ihren jeweiligen Curie-Temperaturen ihre ferromagnetische Eigenschaft und werden somit durch den Magneten kaum mehr beeinflusst. Beim Curie-Punkt jeder Probe wird das Gewicht der Kalibrierprobe sprunghaft etwas reduziert. Diese Fixpunkte erlauben die genaue Festlegung der Pt-100-Kennlinie.

Die Thermowaage zeichnet pro Minute in gleichmäßigen Abständen drei Messwerte auf. Für jeden Messpunkt werden die Temperatur mit einer Auflösung von 0,33 °C und der Massenverlust der Probe mit einer Auflösung von 1 µg digital registriert. Die Restmasse wird als absolute und relative Masse aufgezeichnet. Weiterhin angezeigt werden die Start- und Endtemperatur des Massenverlustes und die Peakmaximumtemperatur. Bei der Peak-maximumtemperatur ist der Massenverlust pro Zeit am größten. (Maximum in der DTG-Kurve (Derivative-Thermo-Gravimetrie; Ableitung der TG-Kurve nach der Zeit).

Die Thermowaage TG 50 der Fa. METTLER TOLEDO besitzt folgenden Aufbau (Abb. 3.3):

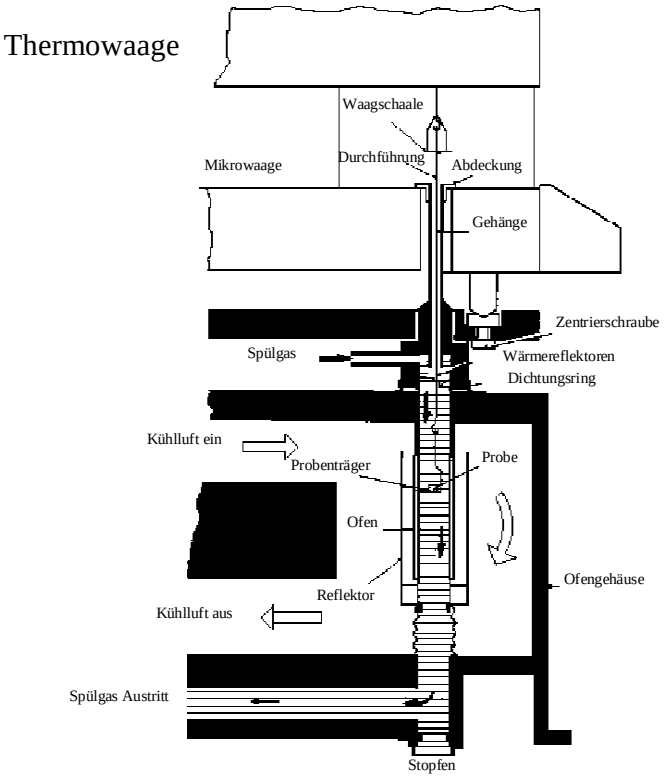


Abbildung 3.3: Thermowaage.

Die Thermowaage TG 50 besteht aus den zwei Aufbauteilen Ofen und Mikrowaage.
Die Proben, Einwaagen zwischen 1 und 50 mg, werden in einem Aluminiumoxidtiegel mit 0,07 ml Volumen vermessen. Der Ofen umhüllt den Probenträger mit Probe. Ein Wärmereflektor umgibt den Ofen, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu minimieren. Zusätzlich reguliert Kühlluft die Temperatur in der Umgebung des Ofens. Die Heizraten variieren von 0,1 bis 100 °C/min. Der Temperaturbereich erstreckt sich von Raumtemperatur bis 1000 °C. Die Reproduzierbarkeit der Probentemperatur liegt bei ± 2 °C. Der Wägebereich im dynamischen Bereich liegt bei 0 bis 150 mg, die Auflösung beträgt 1 µg. Über den Spülgasanschluss können verschiedene Gase in die Umgebung der Probe eingeführt werden. Vor dem Spülgaseintritt sind Wärmereflektoren angeordnet, die einen Wärmeübergang zum Eintritt und zur Mikrowaage verhindern. Der Probenträger ist über einen Gehänge mit der Waagschale der Mikrowaage verbunden. Die Mikrowaage registriert jede Gewichtsänderung der Probe. Sollten feste Probereste aus dem Probetiegel entweichen, so können sie aus dem Proberaum mit Hilfe eines Stopfens, den man leicht öffnen kann, entfernt werden.

4 Messergebnisse

4.1 Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen (DSC)

Die kalorimetrischen Messungen werden mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Wärmeleitungs-Differenz-Scanning-Kalorimeter (DSC 30) der Fa. METTLER TOLEDO durchgeführt. Dabei werden folgende Bedingungen für alle Messungen gewählt.

Heizrate/ °C·min^{-1}	Temperaturintervall/ °C	Gasatmo-sphäre	Durchflussgeschwindig-keit/ml·min^{-1}	Tiegeltyp
10	25 – 550	Stickstoff	200	Aluminium

Von beiden Ausgangssubstanzen und jedem der hergestellten „Komplexe“ werden jeweils drei Proben vermessen. Es zeigt sich, dass bei allen Proben desselben „Komplexes“ dieselben thermischen Ereignisse auftreten (Abbildung 4.1; Seite 24). Die Temperaturmaxima hängen jedoch von der Korngröße der Probe und der Probenmasse ab. Daher ist eine Mittelwert-bildung zwischen den Proben nicht sinnvoll. Es wird bei den Ausgangssubstanzen und bei jedem der „Komplexe“ eine typische Kurve ausgewählt (im Anhang DSC fett gedruckt), die für Normierung, Beschreibung und Auswertung einer Messung repräsentativ ist.

Im Anhang DSC befinden sich die Einzelmessungen. Aufgeführt sind die Peakmaximum-temperatur T_p bei den verschiedenen thermischen Ereignissen und die Einwaagemengen der Proben. Das Kürzel exo bedeutet, das die Peakmaximumtemperatur bei einem exothermen Ereignis erreicht wird, ansonsten handelt es sich immer um ein endothermes Ereignis.

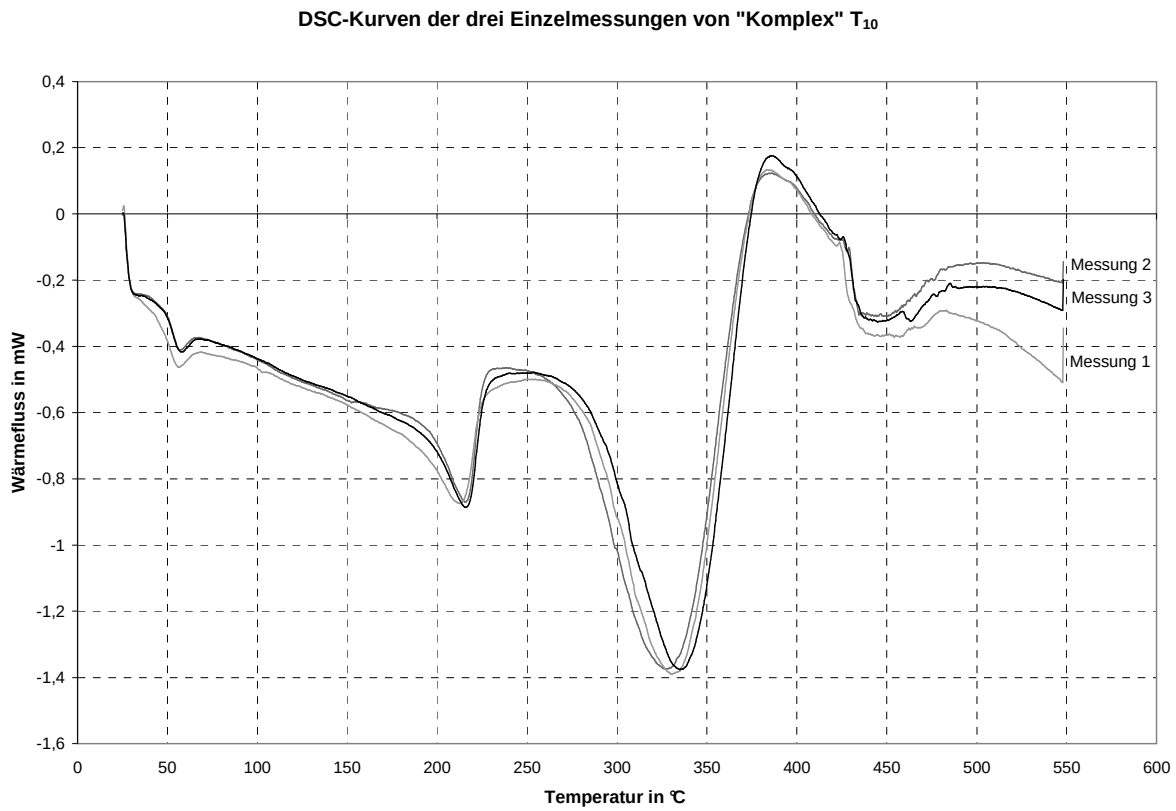


Abbildung 4.1: DSC-Kurven der drei Einzelmessungen von „Komplex“ T_{10}.

4.1.1 Grundlinienbestimmung

Bei den einzelnen Messungen haben die Probentiegel gegenüber dem Referenztiegel verschiedene Tiegelmassen und dadurch bedingt unterschiedliche Wärmekapazitäten. Bei jeder Einzelmessung gibt es somit eine Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz. Die Masse des Referenztiegels beträgt 50,00 mg. 10 Messungen werden durchgeführt, um die Abweichungen der Wärmeströme der einzelnen Tiegel zu untersuchen. Die geringste Abweichung eines Probentiegels beträgt 0,01 mg (opt), die obere Grenze liegt bei 0,15 mg (max) und die untere Grenze bei - 0,89 mg (min). Alle 10 Messungen liegen zwischen Maximum und Minimum mit den systematischen Abweichungen. Zur Veranschaulichung werden nur die Probentiegel (max), (opt) und (min) in der Abbildung 4.2 (Seite 25) dargestellt.

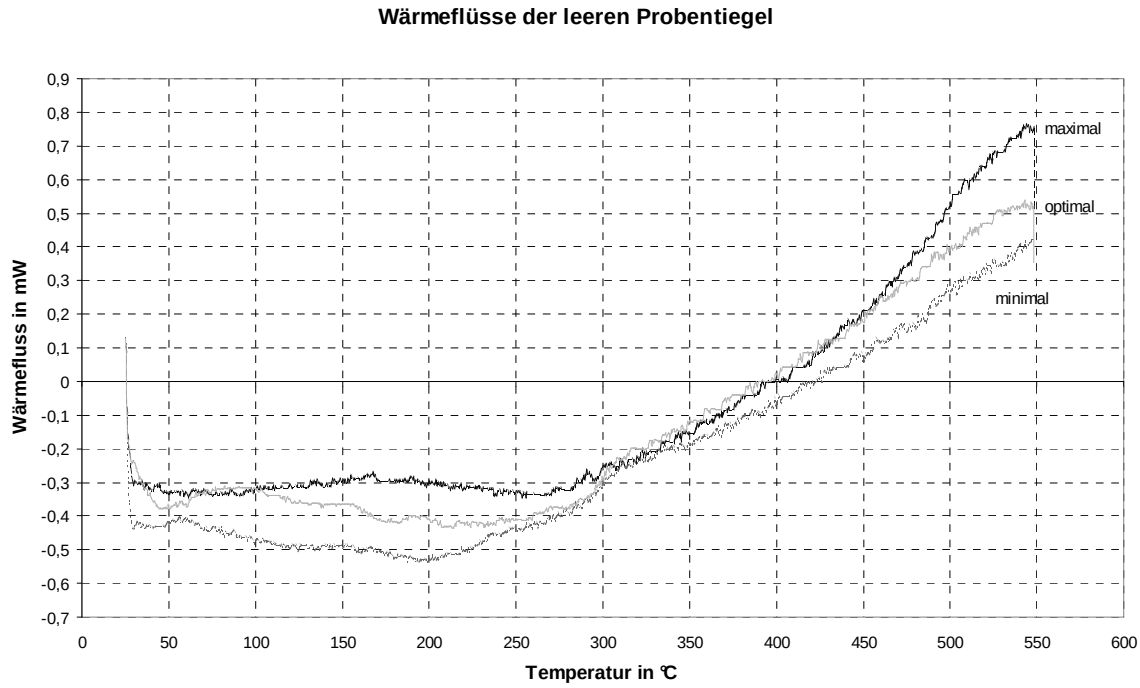


Abbildung 4.2: Wärmeflüsse der leeren Probentiegel.

Der größte Unterschied zwischen der oberen (max) und unteren (min) Grenze beträgt bei 200 °C ca. 0,2 mW; zwischen 300 und 325 °C gleichen sich die Kurven an, danach wächst der Unterschied des Wärmestromes kontinuierlich und beträgt am Ende bei 550 °C ca. 0,4 mW. Die Kurve mit der geringsten Abweichung (opt) verläuft zwischen der oberen und unteren Grenze. Alle Probentiegel zeigen bis 400 °C eine kleinere scheinbare Wärmekapazität gegenüber dem Referenztiegel, ab ca. 400 °C besitzen die Probentiegel eine höhere scheinbare Wärmekapazität. Ursache hierfür ist vermutlich eine geringe Asymmetrie des Kalorimeters, die hier nicht weiter untersucht wird.

Man erkennt den systematischen Verlauf der Wärmeflüsse der leeren Probentiegel. Da die Wärmeflüsse der leeren Probentiegel gegenüber den Wärmeflüssen der Proben sehr klein sind, wird auf eine Einzelauswertung verzichtet und der arithmetische Mittelwert der drei Einzelmessungen als Grundlinie festgelegt.

4.1.2 Normierung der DSC-Diagramme

Bei den DSC-Messungen an verschiedenen Proben treten unterschiedliche Einwaagemengen auf. Für den quantitativen Vergleich und die quantitative Auswertung ist der Bezug auf gleiche Stoffmengen erforderlich. Für die Interpretation auf molekularer Ebene wird in der Regel die Stoffmenge zweckmäßig auf ein Mol bezogen. Jedoch sind die Molmassen der untersuchten Substanzen Borsäure, Polyvinylalkohol und der „Monodiol-Komplexe“ sehr unterschiedlich. Unter technischen Gesichtspunkten ist ein Bezug auf die Masseneinheit oder Volumeneinheit zweckmäßig, da sich die Dichten der „Monodiol-Komplexe“ nicht stark unterscheiden und somit die Masse durch das Volumen bei technischen Folien weitgehend vorgegeben ist. In dieser Arbeit wird im Hinblick auf die Interpretationsmöglichkeiten der Zersetzungsreaktionen der Bezug auf die Stoffmengeneinheit gewählt.

Vor der Normierung auf die Stoffmenge wird von den aufgenommenen DSC-Kurven die im Kapitel 4.1.1 festgelegte Grundlinie abgezogen.

Aus der Literatur ist bekannt [13 - 15], dass Polyvinylalkohol hygroskopisch ist und leicht Wasser adsorbiert. Die DSC-Kurve auf Seite 33 zeigt bis ca. 190 °C ein breites endothermes Band. In der Literatur wird dieser thermische Effekt als Desorption des adsorbierten Wassers gedeutet. Die TG-Messungen des Polyvinylalkohols ermitteln einen Massenverlust bis 190 °C von 9,0 % (Kapitel 4.2.3; Seite 46). Der eingesetzte Polyvinylalkohol mit der Molmasse von 72.000 $g \cdot mol^{-1}$ enthält trotz intensiver Trocknung über P_2O_5 adsorbiertes Wasser. Diese zusätzliche Molmasse, hervorgerufen durch das adsorbierte Wasser, kann mit Hilfe des Massenverlustes bis 190 °C ermittelt werden (siehe Tabelle 4.1; Seite 28).

Somit ergibt sich für die eingesetzte Molmasse des PVA ein Wert von 79.128 $g \cdot mol^{-1}$.

Bei der Bildung der „Monodiol-Komplexe“ F_{10} - F_{500} und T_{10} - T_{500} wird angesichts der schnellen spontanen Reaktion zwischen PVA und Borsäure von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen. Die Molmasse der „Monodiol-Komplexe“ F_{10} - F_{500} und T_{10} - T_{500} lässt sich nach der folgenden Reaktionsgleichung berechnen (n = 1620; Polymerisationsgrad von PVA; m = 10, 100, 250, 500).

$$CH_3\text{-}(CH_2CHOH)_n\text{-}CH_3 + m\ H_3BO_3 \rightarrow CH_3\text{-}[(CH_2\text{-}CH)_2BO_2OH]_m\text{-}(CH_2CHOH)_{n-2m}CH_3 + 2m\ H_2O$$

44 62 114 44 18

(Hinweis: Der Hydrolysegrad beträgt beim eingesetzten PVA 99 %. Dadurch bedingt sind 1 % Acetatgruppen = 16 Moleküle im Polyvinylalkohol vorhanden: Die Molmasse der Acetateinheit ist 86 $g \cdot mol^{-1}$. Sie wird bei der Molmassenbestimmung mit berücksichtigt).

Bei der Bildung der „Monodiol-Komplexe“ müssen jeweils zwei benachbarte OH-Gruppen des PVA mit der Borsäure reagieren. Da diese Veresterung bei ausreichendem Angebot an H_3BO_3 praktisch gleichzeitig an mehreren Stellen des PVA-Moleküls startet, bleiben im statistischen Mittel $1/e^2$ Hydroxylgruppen des PVA selbst dann unverestert, wenn die Borsäure im Überschuss vorliegt [34]. Dadurch können im Mittel maximal 700 Borsäuremoleküle mit 1400 Vinylgruppen komplexieren. Aus diesem Grund sollte die Molmasse bei den „Monodiol-Komplexen“ F_{750} - F_{2000} und T_{750} - T_{2000} ohne adsorbiertes Wasser einen Wert von 90.200 $g \cdot mol^{-1}$ nicht überschreiten können.

Bei den „Monodiol-Komplexen“ F_{750} - F_{2000} und T_{750} - T_{2000} wird - nach Abzug des adsorbierten Wassers - der oben genannte Wert für die Molmasse verwendet. Angesichts der Tatsache, dass durch IR-spektroskopische Untersuchungen (Seite 66) „freie“ Borsäure in den „Monodiol-Komplexen“ F_{1000} und F_{2000} nachgewiesen wird, ist davon auszugehen, dass das Filtrat bei den „Monodiol-Komplexen“ F_{750} - F_{2000} und T_{750} - T_{2000} noch Borsäure enthalten hat. Eine quantitative Bestimmung wird jedoch als nicht Erfolg versprechend verworfen, denn offensichtlich haben die „Monodiol-Komplexe“ unterschiedliche Mengen - trotz sorgfältigen Waschens - mitgerissen.

Anmerkung: Bei F_{1000} und F_{2000} sind Borsäuremoleküle bei der Präparation mitgerissen worden [siehe Ergebnisse der kalorimetrischen (Kapitel 4.1.5) und thermogravimetrischen (Kapitel 4.2.4) Messungen und der IR-Spektren (Kapitel 5.1.3)], die zu einer Erhöhung der Molmasse führen. Diese mitgerissenen Borsäuremoleküle sind in das Polymer als Matrix eingelagert. Sie werden im Weiteren als „freie“ Borsäure bezeichnet. Die Anpassungsrechnungen (Kapitel 5.2.3) ermitteln 122 Mol „freie“ Borsäure pro Mol F_{1000} und 162 Mol „freie“ Borsäure pro Mol F_{2000}. Im ersten Temperaturintervall werden bei diesen beiden „Monodiol-Komplexen“ zusätzlich zur Desorption von Wasser Borsäuremoleküle in Bortrioxid unter Abspaltung von 3/2 Mol Wasser pro Mol Borsäure umgewandelt (siehe Tabelle 4.2; Seite 28).

Die DSC-Kurven aller „Monodiol-Komplexe“ zeigen zunächst ein breites endothermes Band bis ca. 250 - 300 °C. Dieser thermische Effekt wird wie beim PVA als Desorption von adsorbiertem Wasser gedeutet. Diese zusätzliche Molmasse, hervorgerufen durch die adsorbierten Wassermoleküle, wird mit Hilfe der TG-Messergebnisse (Δm_1; Kapitel 4.2; Seite 41 ff) ermittelt. In Tabelle 4.1 werden die Molmassen der „Monodiol-Komplexe“ und der „Komplexe“ (mit adsorbierten Wasser) aufgeführt.

Tabelle 4.1: Molmasse der „Monodiol-Komplexe" [M_{MDK}], Beitrag des adsorbierten Wassers [$M(H_2O)_{ads.}$] zur Molmasse und Molmasse der „Komplexe“ [$M_{\text{“Komplex“}}$].

	M_{MDK} g·mol^{-1}	Δm_1 %	$M(H_2O)_{ads.}$ g·mol^{-1}	$M_{\text{“Komplex“}}$ g·mol^{-1}
PVA	72.000	9,0	7.128	79.128
F_{10}	72.260	3,1	2.304	74.564
F_{100}	74.600	13,7	11.844	86.444
F_{250}	78.500	15,6	14.508	93.008
F_{500}	85.000	12,9	12.582	97.582
F_{750}	90.200	12,7	13.122	103.322
T_{10}	72.260	5,8	4.446	76.706
T_{100}	74.600	9,8	8.100	82.700
T_{250}	78.500	9,2	7.956	86.456
T_{500}	85.000	11,9	11.484	96.482
T_{750}	90.200	12,5	12.888	103.088
T_{1000}	90.200	15,2	16.164	106.364
T_{2000}	90.200	14,2	14.922	105.122

Tabelle 4.2: Molmasse der „Monodiol-Komplexe" [M_{MDK}], Beiträge der „freien“ Borsäure [$M(BS)_{frei}$] und des adsorbierten Wassers [$M(H_2O)_{ads.}$] zur Molmasse und Molmasse der „Komplexe“ [$M_{\text{“Komplex“}}$] bei F_{1000} und F_{2000}.

	M_{MDK} g·mol^{-1}	„freie“ Borsäure	$M(BS)_{frei}$ g·mol^{-1}	$\Delta m_{\text{des. Wasser}}$ %	$M(H_2O)_{ads.}$ g·mol^{-1}	$M_{\text{“Komplex“}}$ g·mol^{-1}
F_{1000}	90.200	122	7.564	19,8	24.156	121.920
F_{2000}	90.200	162	10.004	23,0	29.952	130.196

Anmerkung:

F_{1000} : $\Delta m_1 = \Delta m_{\text{des. Wasser}} + \Delta m_{\text{Wasser aus der Borsäure}}$

F_{1000} : Δm_1 (%) = 19,8 % + 2,7 % = 22,5 %

F_{2000} : $\Delta m_1 = \Delta m_{\text{des. Wasser}} + \Delta m_{\text{Wasser aus der Borsäure}}$

F_{2000} : Δm_1 (%) = 23,0 % + 3,4 % = 26,4 %

Am Beispiel des „Komplexes“ T_{500} wird die Normierung explizit vorgeführt.

Abbildung 4.3 zeigt die Grundlinienkorrektur des „Komplexes“ T_{500}.

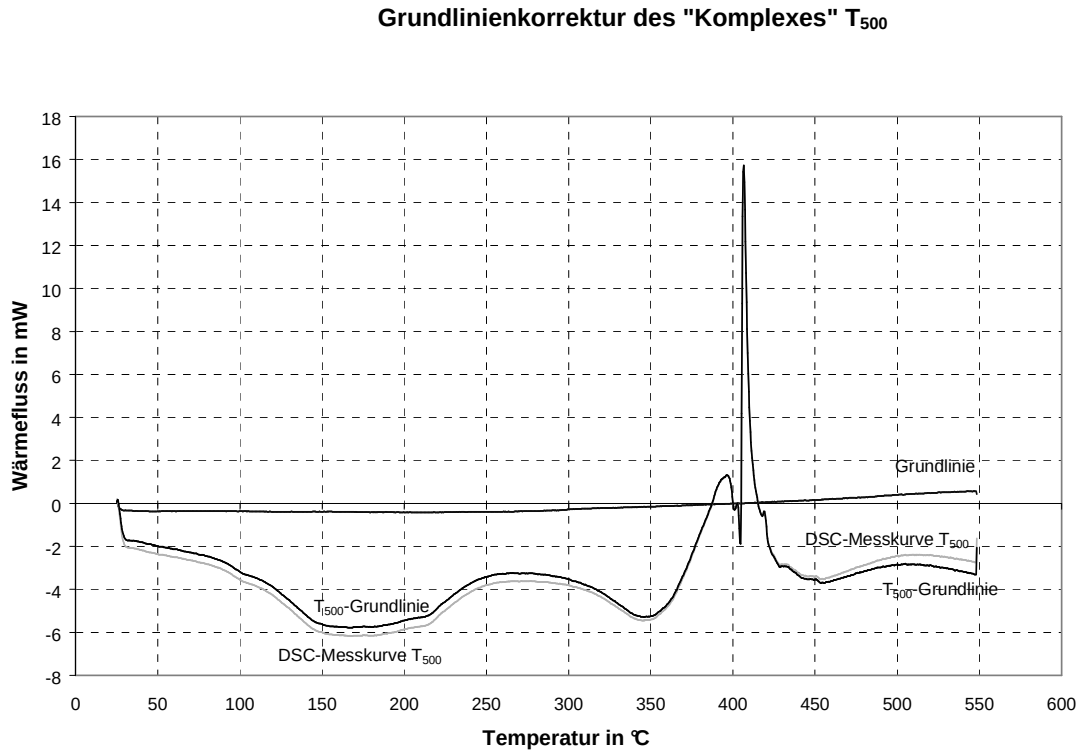


Abbildung 4.3: Grundlinienkorrektur des „Komplexes“ T_{500}.

Im Temperaturbereich von 30 - 350 °C verläuft die korrigierte Kurve oberhalb der Messkurve. Der Wärmefluss nimmt um 0,5 mW ab. Bereits ab 300 °C nähert sich die Messkurve der korrigierten Kurve an. Zwischen 360 °C und 445 °C stimmen die Wärmeströme überein. Nach 445 °C nimmt der Wärmefluss der korrigierten Kurve kontinuierlich bis ca. 0,6 mW zu.

Es erfolgt die Normierung auf die Stoffmenge der eingesetzten Substanz. Beim „Komplex“ T_{500} beträgt die Einwaagemenge 8,59 mg. Die Molmasse des gebildeten „Komplexes“ ist 96.482 g·mol^{-1}. Die Stoffmenge beträgt demnach 0,89·10^{-7} mol. Der nach der Grundlinienkorrektur erhaltene Wärmefluss wird durch die Stoffmenge geteilt.

$$\overline{\dot{Q}} = \frac{\dot{Q}_{T_{500}} - \dot{Q}_{Grund}}{n_{T_{500}}} \qquad (10)$$

Abbildung 4.4 zeigt die normierte Kurve des „Komplexes“ T_{500} im Vergleich mit der DSC-Messkurve.

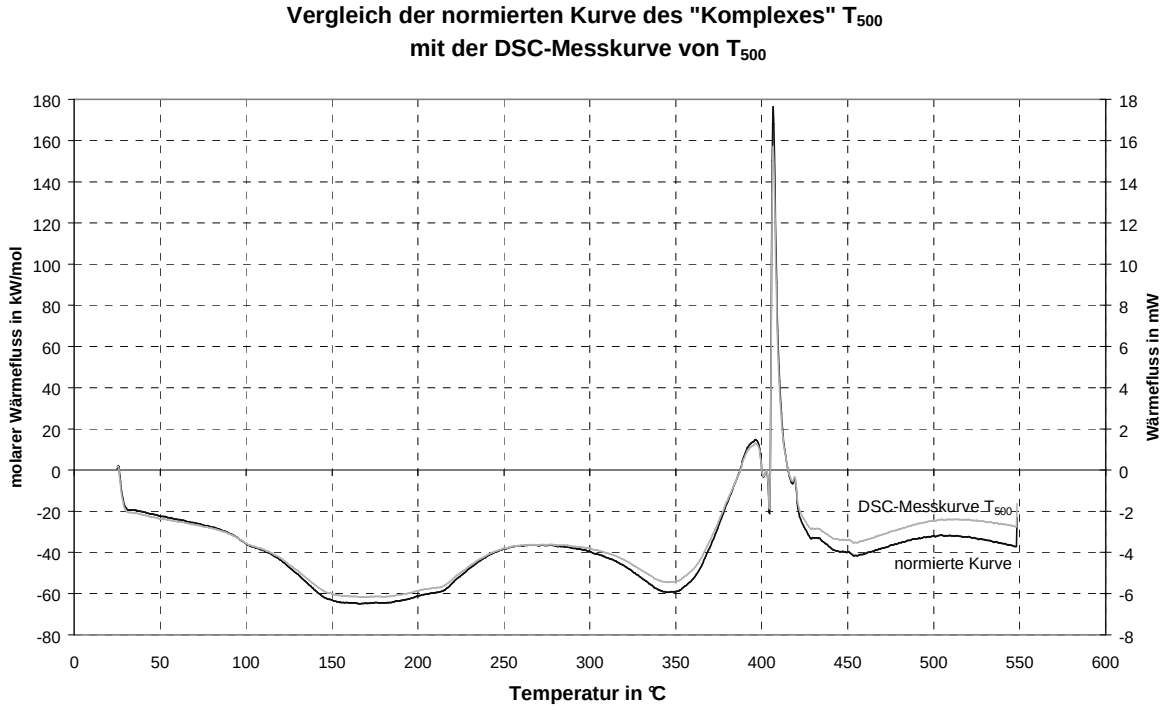


Abbildung 4.4: Vergleich der normierten Kurve des „Komplexes“ T_{500} mit der DSC-Messkurve von T_{500}.

Nach der Normierung ändern sich die Peakflächen und die maximalen Werte der Wärmeflüsse bei den jeweiligen Peakmaximumtemperaturen. Die Temperaturwerte für die Maxima bleiben gleich.

4.1.3 Beschreibung des normierten DSC-Diagrammes von Borsäure

Tabelle 4.3 zeigt die Parameter für die Normierung: Einwaage der Probe, die Molmasse der Borsäure und die daraus resultierende Stoffmenge.

Tabelle 4.3: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge von Borsäure (DSC).

Ausgangssubstanz	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
Borsäure	15,26	61,84	$2{,}468 \cdot 10^{-4}$

Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf des DSC-Diagrammes der Borsäure nach der Normierung.

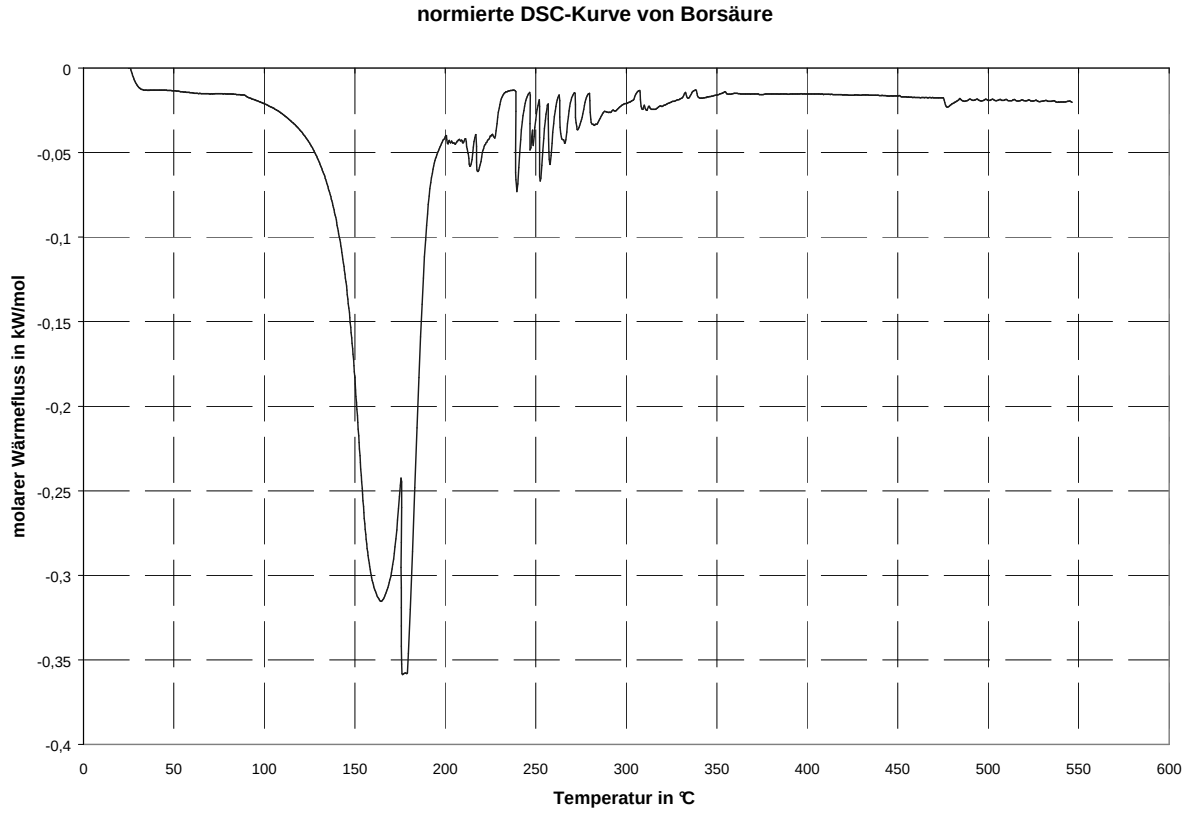


Abbildung 4.5: Normierte DSC-Kurve von Borsäure.

Aus der normierten Kurve ergeben sich bei den Peakmaximumtemperaturen T_p folgende molaren Wärmeflüsse $\overline{\dot{Q}}$.

Tabelle 4.4: Normierte molare Wärmeflüsse $\overline{\dot{Q}}$ bei den Peakmaximumtemperaturen T_p von Borsäure.

Ausgangssubstanz	1.T_p/°C	$\overline{\dot{Q}}_1$/kW·mol^{-1}	2.T_p/°C	$\overline{\dot{Q}}_2$/kW·mol^{-1}	3.T_p/°C	$\overline{\dot{Q}}_3$/kW·mol^{-1}
Borsäure	164	- 0,32	176	- 0,36	240	- 0,07

Die Kurve verläuft zwischen 30 - 90 °C parallel zur Abszisse. Zwischen 90 und 200 °C erstreckt sich ein breiter endothermer Peak mit einem lokalen Maximum bei 164 °C und einem absoluten Maximum bei 176 °C. Bei 164 °C ergibt sich ein molarer Wärmefluss von - 0,32 kW/mol, bei 176 °C von - 0,36 kW/mol. Zwischen 200 und 235 °C sind zwei weitere kleine endotherme Peaks zu erkennen; im Temperaturbereich von 235 - 340 °C zeigt die Kurve weitere kleine Peaks, wobei der größte endotherme Peak bei 240 °C liegt. Hier ist der Wert für den molaren Wärmefluss - 0,07 kW/mol. Im weiteren Verlauf zeigt die Kurve keine weiteren thermischen Ereignisse. Bei 475 °C ist noch eine kleine Stufe zu erkennen.

Die normierte DSC-Kurve der Borsäure zeigt die thermischen Charakteristika, die im Wesentlichen aus der Literatur bekannt sind (Kapitel 2.1).

4.1.4 Beschreibung des normierten DSC-Diagrammes von Polyvinylalkohol

Die Einwaage der Probe, die Molmasse des Polyvinylalkohols und die daraus resultierende Stoffmenge sind Parameter für die Normierung der DSC-Kurve des Polyvinylalkohols. Sie sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge von Polyvinylalkohol (DSC).

Ausgangssubstanz	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
PVA	7,33	79.128	$0{,}926 \cdot 10^{-7}$

Abbildung 4.6 zeigt den thermischen Verlauf von PVA nach der Normierung.

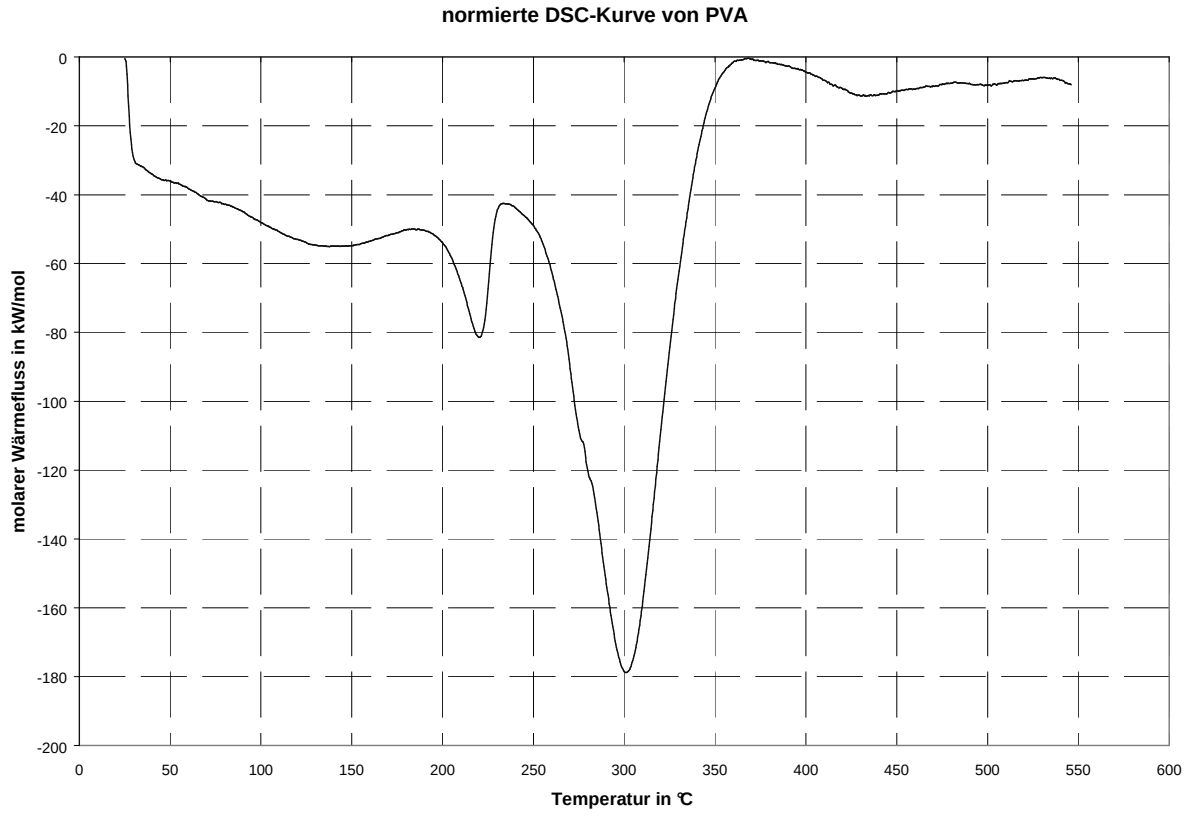


Abbildung 4.6: Normierte DSC-Kurve von Polyvinylalkohol.

Tabelle 4.6 zeigt die normierten molaren Wärmeflüsse $\overline{\dot{Q}}$ bei den Peakmaximumtemperaturen T_p.

Tabelle 4.6: Normierte molare Wärmeflüsse $\overline{\dot{Q}}$ bei den Peakmaximumtemperaturen T_p von Polyvinylalkohol.

Ausgangssubstanz	1.T_p	$\overline{\dot{Q}}_1$	2.T_p	$\overline{\dot{Q}}_2$	3.T_p	$\overline{\dot{Q}}_3$	4.T_p	$\overline{\dot{Q}}_4$
	°C	kW·mol^{-1}	°C	kW·mol^{-1}	°C	kW·mol^{-1}	°C	kW·mol^{-1}
PVA	138	- 55,1	220	- 81,4	301	- 178,9	431	- 11,5

Im Temperaturbereich zwischen 40 und 190 °C erstreckt sich ein breites endothermes Ereignis. Das Maximum liegt bei 138 °C mit einem molaren Wärmefluss von - 55,1 kW/mol. Der nächste endotherme Effekt schließt fast übergangslos an, verläuft aber steiler und hat sein Maximum bei 220 °C. Der molare Wärmefluss beträgt an dieser Stelle - 81,4 kW/mol. Das darauf folgende endotherme Ereignis liegt im Temperaturintervall von 235 °C bis 340 °C. Dabei ist bei 280 °C eine Schulter zu erkennen. Die Peakmaximumtemperatur liegt bei 301 °C, der molare Wärmefluss ist an dieser Stelle - 178,9 kW/mol. Die Kurve verläuft dann steil nach oben und berührt bei 368 °C die Abszisse. Danach erstreckt sich ein weiteres breites endothermes Band, das einen Maximalwert bei 431 °C und einem molaren Wärmefluss von - 11,5 kW/mol erreicht.

Die normierte DSC-Kurve zeigt die wesentlichen Merkmale der in der Literatur beschriebenen thermischen Eigenschaften von Polyvinylalkohol (siehe Kapitel 2.2).

4.1.5 Beschreibung der normierten DSC-Diagramme der „Komplexe (F)“

Tabelle 4.7 zeigt die Parameter für die Normierung: die Einwaage der Proben, die Molmassen der nach der Präparationsmethode hergestellten „Komplexe Feuchte Vermischung (F)“ und die daraus resultierenden Stoffmengen.

Tabelle 4.7: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge der „Komplexe (F)“ (DSC).

„Komplex“	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
F_{10}	13,68	74.564	$1{,}835 \cdot 10^{-7}$
F_{100}	10,02	86.444	$1{,}159 \cdot 10^{-7}$
F_{250}	11,88	93.008	$1{,}277 \cdot 10^{-7}$
F_{500}	6,76	97.582	$0{,}693 \cdot 10^{-7}$
F_{750}	8,97	103.322	$0{,}868 \cdot 10^{-7}$
F_{1000}	5,60	121.920	$0{,}459 \cdot 10^{-7}$
F_{2000}	8,17	130.196	$0{,}628 \cdot 10^{-7}$

Aus den normierten Kurven ergeben sich bei den Peakmaximumtemperaturen T_p die in Tabelle 4.8 aufgeführten molaren Wärmeflüsse $\overline{\dot{Q}}$.

Tabelle 4.8: Normierte molare Wärmeflüsse $\overline{\dot{Q}}$ bei den Peakmaximumtemperaturen T_p der „Komplexe (F)“.

„Kom-plex“	1.T_p °C	$\overline{\dot{Q}}_1$ kW·mol^{-1}	2.T_p °C	$\overline{\dot{Q}}_2$ kW·mol^{-1}	3.$T_{p\,exo}$ °C	$\overline{\dot{Q}}_3$ kW·mol^{-1}	4.$T_{p\,exo}$ °C	$\overline{\dot{Q}}_4$ kW·mol^{-1}
F_{10}	217	- 71,6	334	- 106,1	386	+ 12,8	----	--------
F_{100}	198	- 82,1	339	- 111,4	394	+ 17,5	416	+ 22,5
F_{250}	176	- 77,8	332	- 81,9	393	+ 14,3	411	+ 56,3
F_{500}	106	- 74,3	348	- 62,7	407	+ 24,3	411	+ 107,5
F_{750}	132	- 84,8	348	- 48,4	403	+ 23,5	411	+ 107,7
F_{1000}	134	- 176,0	161	- 101,1	398	+ 71,6	----	--------
F_{2000}	136	- 235,8	160	- 145,8	404	+ 9,7	----	--------

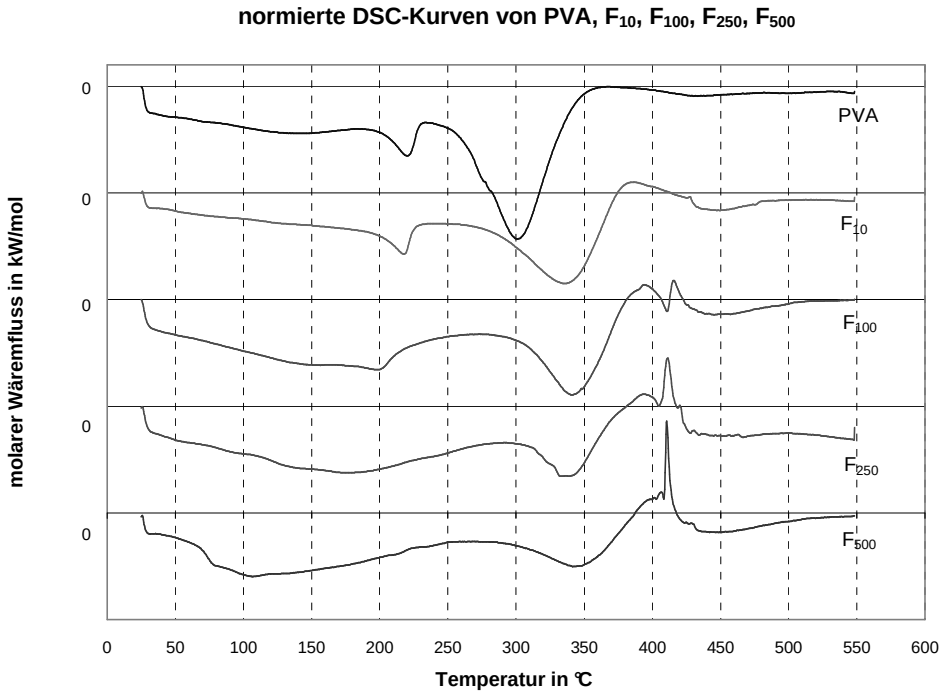


Abbildung 4.7: Normierte DSC-Kurven von PVA, F_{10}, F_{100}, F_{250} und F_{500}.

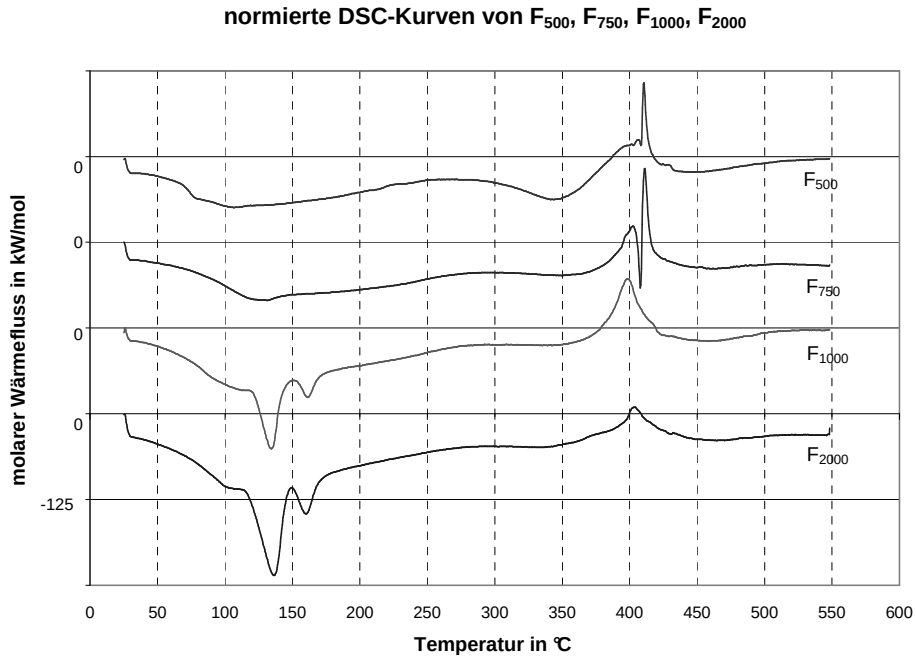


Abbildung 4.8: Normierte DSC-Kurven von F_{500}, F_{750}, F_{1000} und F_{2000}.

Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die normierten DSC-Kurven der „Komplexe (F)“ einschließlich der des reinen PVA. Dabei sind die Basislinien für die einzelnen Kurven jeweils um 125 kW/mol gegeneinander verschoben. Die Kurvenverläufe kann man in drei Temperaturbereiche einteilen.

Im ersten Temperaturabschnitt von 30 °C bis 250 °C ist ein breiter endothermer „Rücken“ zu erkennen, der bei PVA bis einschließlich F_{100} zu höheren Temperaturen hin durch einen Peak begrenzt wird. Die maximalen molaren Wärmeflüsse liegen in diesem Bereich zwischen - 71,6 kW/mol und - 84,8 kW/mol.
F_{1000} und F_{2000} besitzen im ersten Temperaturintervall zwei scharfe Peaks (1. und 2.T_p in Tabelle 4.8) mit hohen molaren Wärmeflüssen am Peakmaximum. Dabei ist der erste Peak stärker ausgeprägt als der zweite Peak. Die Kurvenform zeigt auffallende Ähnlichkeit mit der DSC-Kurvenform der Borsäure (Abbildung 4.5; Seite 31).

Im zweiten Temperaturintervall von 250 °C bis 350 °C verschiebt sich die Peakmaximum-temperatur tendenziell zu höheren Temperaturen. Der molare Wärmefluss nimmt von PVA (- 178,9 kW/mol) zu F_{750} (- 48,4 kW/mol) auf fast ein Viertel ab. Die „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} zeigen keine thermischen Effekte in diesem Temperaturbereich.

Der dritte Temperaturabschnitt (350 °C - 550 °C) zeigt ein ausgeprägtes exothermes Ereignis. Der flache exotherme Peak beim PVA und F_{10} verschiebt sich bei den anderen „Komplexen“ zu höheren Temperaturen. Ab F_{100} kommt zusätzlich ein zweiter exothermer Peak hinzu, der mit höherem Borsäureanteil immer spitzer wird. F_{750} hat zwischen den beiden exothermen Maxima einen endothermen Ausschlag. Der molare Wärmefluss am Maximum nimmt kontinuierlich zu.
Bei den „Komplexen“ F_{1000} und F_{2000} ist das zweite exotherme Maximum nicht vorhanden. Der molare Wärmefluss am Peakmaximum ist bei F_{1000} groß gegenüber den anderen „Komplexen“; F_{2000} hat dagegen den kleinsten Wert aller „Komplexe“.

Nach dem exothermen Ereignis folgt ein weiterer endothermer Effekt mit unterschiedlichen Maximalwerten der molaren Wärmeflüsse, die wie im ersten Temperaturabschnitt recht flach verlaufen und tendenziell mit höherem Borsäureanteil bei zunehmend höheren Temperaturen auftreten (F_{10} = 449 °C; F_{2000} = 465 °C). Die Werte liegen zwischen - 11,5 kW/mol (PVA) und - 39,3 kW/mol (F_{2000}).

4.1.6 Beschreibung der normierten DSC-Diagramme der „Komplexe (T)“

Die Einwaage der Proben, die Molmassen der nach der Präparationsmethode „Trockene Vermischung (T) hergestellten Komplexe“ und die daraus resultierenden Stoffmengen werden in Tabelle 4.9 wiedergegeben.

Tabelle 4.9: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge der „Komplexe (T)“ (DSC).

„Komplex“	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
T_{10}	12,39	76.706	$1{,}615\cdot10^{-7}$
T_{100}	10,50	82.700	$1{,}270\cdot10^{-7}$
T_{250}	17,04	86.456	$1{,}971\cdot10^{-7}$
T_{500}	8,59	96.482	$0{,}890\cdot10^{-7}$
T_{750}	9,37	103.088	$0{,}909\cdot10^{-7}$
T_{1000}	8,53	106.364	$0{,}802\cdot10^{-7}$
T_{2000}	8,45	105.122	$0{,}804\cdot10^{-7}$

In Tabelle 4.10 sind die Peakmaximumtemperaturen T_p und die zugehörigen molaren Wärmeflüsse $\overline{\dot{Q}}$ zusammengestellt.

Tabelle 4.10: Normierte molare Wärmeflüsse $\overline{\dot{Q}}$ bei den Peakmaximumtemperaturen T_p der „Komplexe (T)“.

„Komplex“	1.T_p °C	$\overline{\dot{Q}}_1$ kW·mol^{-1}	2.T_p °C	$\overline{\dot{Q}}_2$ kW·mol^{-1}	3.$T_{p\,exo}$ °C	$\overline{\dot{Q}}_3$ kW·mol^{-1}	4.$T_{p\,exo}$ °C	$\overline{\dot{Q}}_4$ kW·mol^{-1}
T_{10}	213	- 67,1	330	- 106,6	383	+ 10,3	----	--------
T_{100}	188	- 72,5	327	- 112,7	394	+ 4,8	----	--------
T_{250}	163	- 55,0	348	- 64,5	396	+ 22,6	407	+ 66,6
T_{500}	168	- 64,9	345	- 59,4	396	+ 14,7	407	+ 176,5
T_{750}	188	- 70,6	352	- 56,7	402	+ 44,2	408	+ 134,4
T_{1000}	195	- 71,0	351	- 47,7	400	+ 36,1	408	+ 115,5
T_{2000}	114	- 90,6	356	- 47,8	407	+ 17,9	415	+ 62,6

Abbildung 4.9 zeigt die normierten DSC-Diagramme von PVA, T_{10} - T_{500}, Abbildung 4.10 die der weiteren „Komplexe“ T_{500} - T_{2000} mit höherem Borsäureanteil.

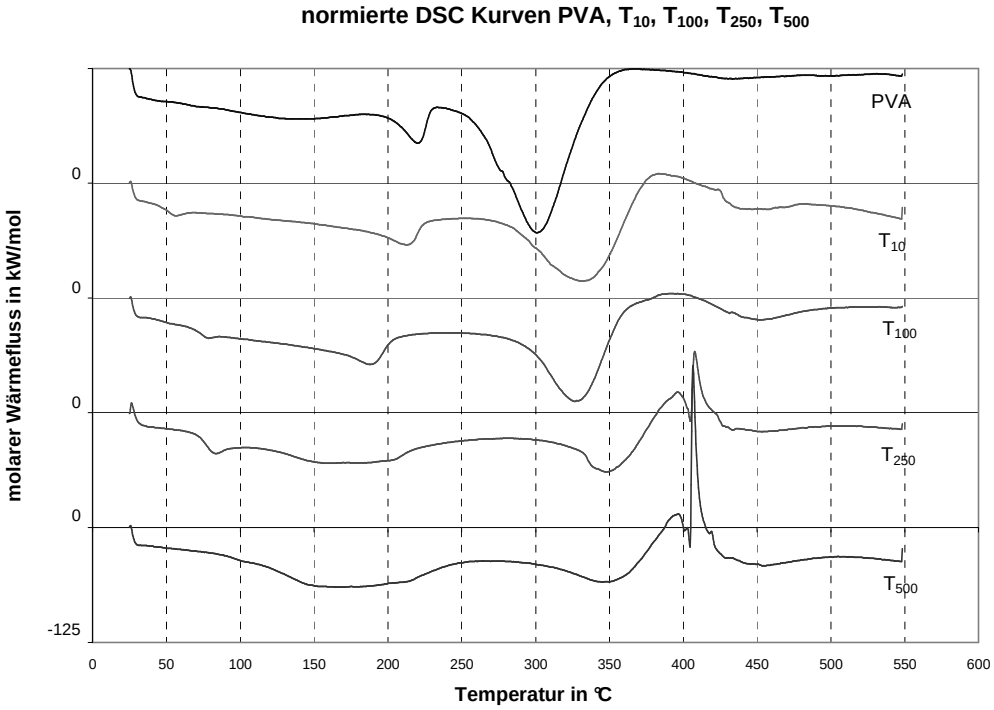


Abbildung 4.9: Normierte DSC-Kurven von PVA, T_{10}, T_{100}, T_{250} und T_{500}.

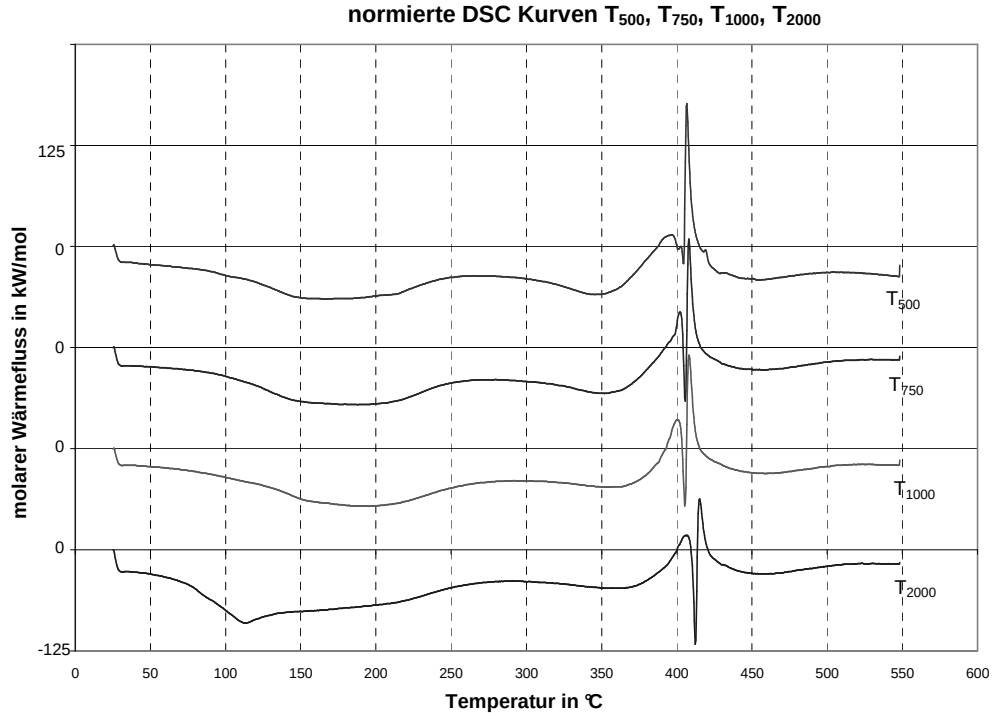


Abbildung 4.10: Normierte DSC-Kurven von T_{500}, T_{750}, T_{1000} und T_{2000}.

Die Grundstruktur der DSC-Diagramme bei diesen „Komplexen“ ist der der „F-Komplexe“ ähnlich. Es zeigen sich jedoch einige auffällige Unterschiede, die offenbar auf die Präparationsmethode zurückzuführen sind. So zeigen die „Komplexe“ T_{10}, T_{100} und T_{250} bei 51 °C, 73 °C und 75 °C eindeutig erkennbare thermische Ereignisse. Diese sind in keinem Fall mit einem Massenverlust in der TG verknüpft, so dass sie einer thermischen Umwandlung zugeordnet werden müssen. Die wahrscheinlichste thermische Umwandlung in diesem Temperaturbereich ist ein Glasübergang. In der DSC-Kurve des „Komplexes“ T_{500} ist bei knapp unter 100 °C noch eine wenig ausgeprägte Schulter zu erkennen, die unter Umständen ebenfalls auf einen Glasübergang zurückzuführen ist. Vor diesem Hintergrund ist eventuell die Schulter in dem DSC-Diagramm des „Komplexes“ F_{500} bei ca. 75 - 80 °C ebenfalls durch einen Glasübergang bedingt, der jedoch bei allen anderen „F-Komplexen“ im DSC-Diagramm nicht feststellbar ist. Bei den hohen Borsäurekonzentrationen T_{1000} und T_{2000} entfallen die beiden bei F_{1000} und F_{2000} der „freien“ Borsäure zugerechneten Peaks bei ungefähr 150 °C.

Im zweiten Temperaturabschnitt (250 - 375 °C) verschieben sich die Peakmaximum-temperaturen von PVA zu T_{2000} zu höheren Temperaturen wie bei den „Komplexen (F)“. Dabei sind die Kurvenformen für „F_i“ und „T_i-Komplexe“ einander sehr ähnlich. Es ergeben sich jedoch einige nicht sehr ausgeprägte quantitative Unterschiede bei den Peakmaximum-temperaturen und den molaren Wärmeflüssen, wie sie auch bei unterschiedlichen Proben desselben „Komplexes“ auftreten.

Im dritten Temperaturbereich (375 - 550 °C) sind die Unterschiede zwischen den „F“ und „T-Komplexen“ sehr deutlich ausgeprägt. Hier nimmt die Struktur mit zwei dicht beieinander liegenden exothermen Ereignissen mit einem auf ein sehr kleines Temperaturintervall begrenzten aber ausgeprägten endothermen Ereignis dazwischen mit wachsendem Borsäure-gehalt zu.
Der abschließende endotherme Verlauf der Diagramme zeigt bei allen „Komplexen“ das erwartete, nicht weiter strukturierte Aufheizen der Restmasse. Die molaren Wärmeflüsse betragen hier zwischen - 20 kW/mol und - 35 kW/mol.

4.2 Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen (TG)

Die thermogravimetrischen Messungen werden mit der Thermowaage TG 50 von der Fa. METTLER TOLEDO ausgeführt. Dabei werden die gleichen Bedingungen für alle Messungen wie bei der Kalorimetrie gewählt.

Heizrate/ °C·min^{-1}	Temperaturintervall/ °C	Gasatmo-sphäre	Durchflussgeschwindig-keit/ml·min^{-1}	Tiegeltyp
10	25 – 550	Stickstoff	200	Aluminiumoxid

Von den Ausgangssubstanzen und den einzelnen “Komplexen” werden je drei Proben vermessen. Hier - wie bei den DSC-Messungen - zeigen die Messungen an den drei Proben des jeweils selben “Komplexes” dieselben thermischen Charakteristika (Abbildung 4.11; Seite 42), jedoch hängt die Zersetzungskinetik unter anderem von der Probenmasse und den Korngrößen ab. Dieses zeigt sich in Abbildung 4.11 beispielsweise in der Form des Peaks bei circa 430 °C, bei dem kleine systematische Unterschiede zwischen den Peakmaximum-temperaturen und den Werten für die maximalen Massenverluste pro Zeiteinheit beobachtet werden. Die integrierten relativen Massenverluste in diesem Bereich sind jedoch für alle drei Messungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Deshalb wird für die Normierung, Beschrei-bung und Auswertung auch hier nicht zwischen den einzelnen Messungen gemittelt, sondern eine Messung ausgewählt, die im Anhang TG fett gedruckt ist.

Im Anhang TG sind die Einzelmessungen der Ausgangssubstanzen und der “Komplexe” aufgeführt. Die Tabellen zeigen die Temperaturintervalle der Gewichtsverluste ΔT_i, die Peakmaximumtemperaturen PT_i, die Einwaagemengen m_{EW}, den absoluten und prozentualen Gewichtsverlust Δm_i und die absolute und relative Restmasse (m_R).

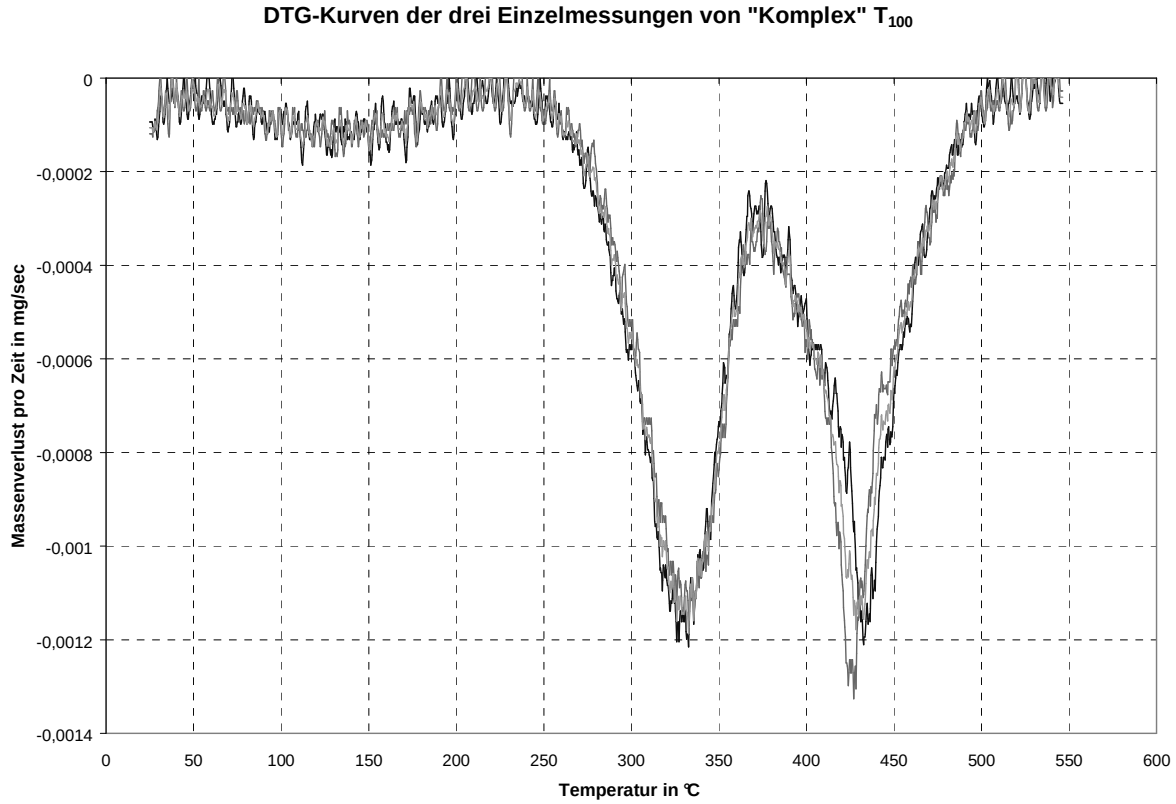


Abbildung 4.11: DTG-Kurven der drei Einzelmessungen von "Komplex" T_{100}.

4.2.1 Normierung der DTG-Diagramme

Die Normierung erfolgt, um einen Vergleich zwischen den DTG-Diagrammen der einzelnen "Komplexe" ziehen zu können. Normiert wird auf die Stoffmenge der eingesetzten Substanz, wobei hier dieselben Molmassen zugrunde gelegt werden, wie bei den kalorimetrischen Messungen. Die relativen Gewichtsverluste und die Peakmaximumtemperaturen ändern sich durch die Normierung nicht. Durch die Normierung verändern sich nur die absoluten Massenverluste pro Zeiteinheit ($\Delta m/\Delta t$). Am Beispiel des Polyvinylalkohols wird die Normierung dargestellt. Die Einwaagemenge des PVA beträgt 10,28 mg. Bei einer Molmasse einschließlich des adsorbierten Wassers von 79.128 $g \cdot mol^{-1}$ ergibt sich eine Stoffmenge von $1{,}30 \cdot 10^{-7}$ mol. Bei der Normierung wird das Messsignal der DTG-Kurve $\Delta m/\Delta t$ durch die Stoffmenge n_{PVA} geteilt. Es gilt:

$$\frac{\Delta \bar{m}}{\Delta \bar{t}} = \frac{\Delta m / \Delta t}{n_{PVA}} \qquad (11)$$

Abbildung 4.12 zeigt den Kurvenverlauf vor und nach der Normierung.

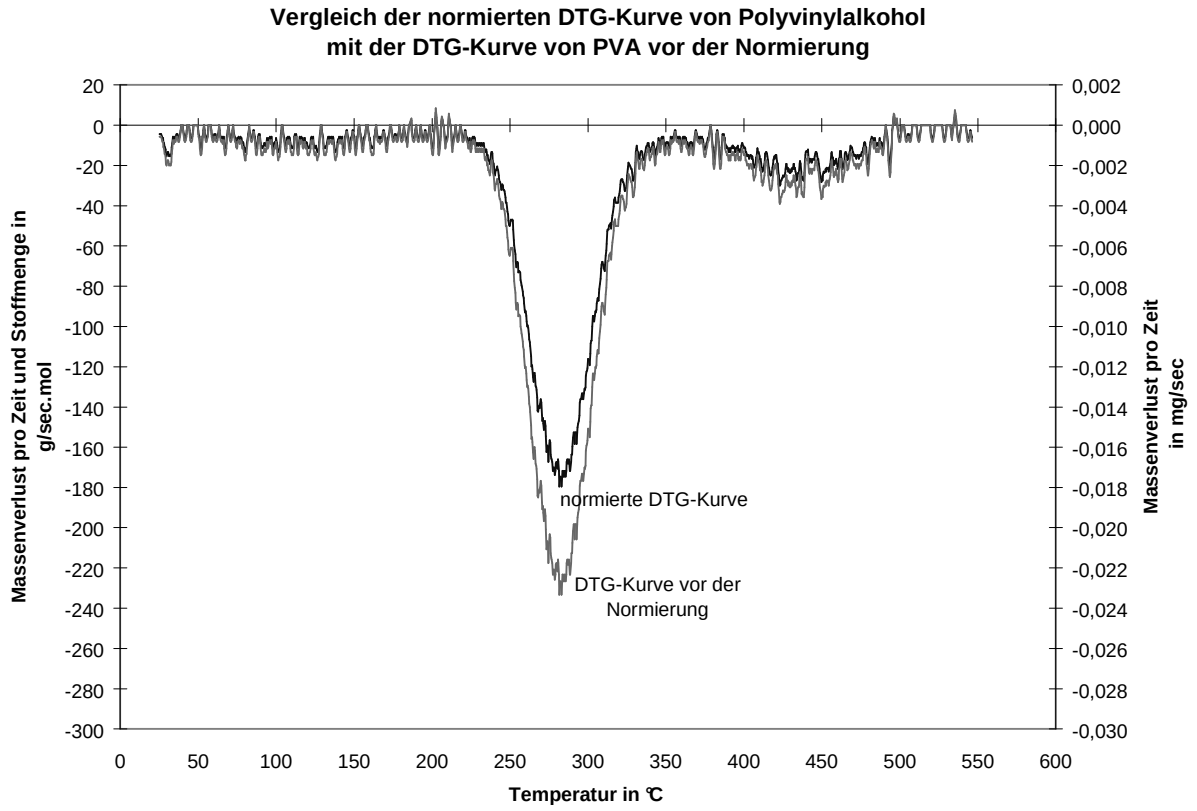


Abbildung 4.12: Vergleich der normierten DTG-Kurve mit der DTG-Kurve von PVA vor der Normierung.

4.2.2 Beschreibung des normierten DTG-Diagrammes von Borsäure

Tabelle 4.11: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge von Borsäure (DTG).

Ausgangssubstanz	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
Borsäure	38,06	61,84	$6{,}155 \cdot 10^{-4}$

Aus der normierten DTG-Kurve von Borsäure ergeben sich die Massenverluste pro Zeit und Stoffmenge bei den Peakmaximumtemperaturen (Tabelle 4.12; Seite 44).

Tabelle 4.12: Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge $\Delta\overline{m}/\Delta\bar{t}$ bei den Peakmaximum-temperaturen PT von Borsäure.

Ausgangssubstanz	PT_1	$\Delta\overline{m}_1/\Delta\bar{t}_1$	PT_2	$\Delta\overline{m}_2/\Delta\bar{t}_2$	PT_3	$\Delta\overline{m}_3/\Delta\bar{t}_3$
	°C	mg/sec·mol	°C	mg/sec·mol	°C	mg/sec·mol
Borsäure	143	- 63,25	172	- 34,21	235	- 17,10

In Abbildung 4.13 wird die normierte DTG-Kurve von Borsäure dargestellt.

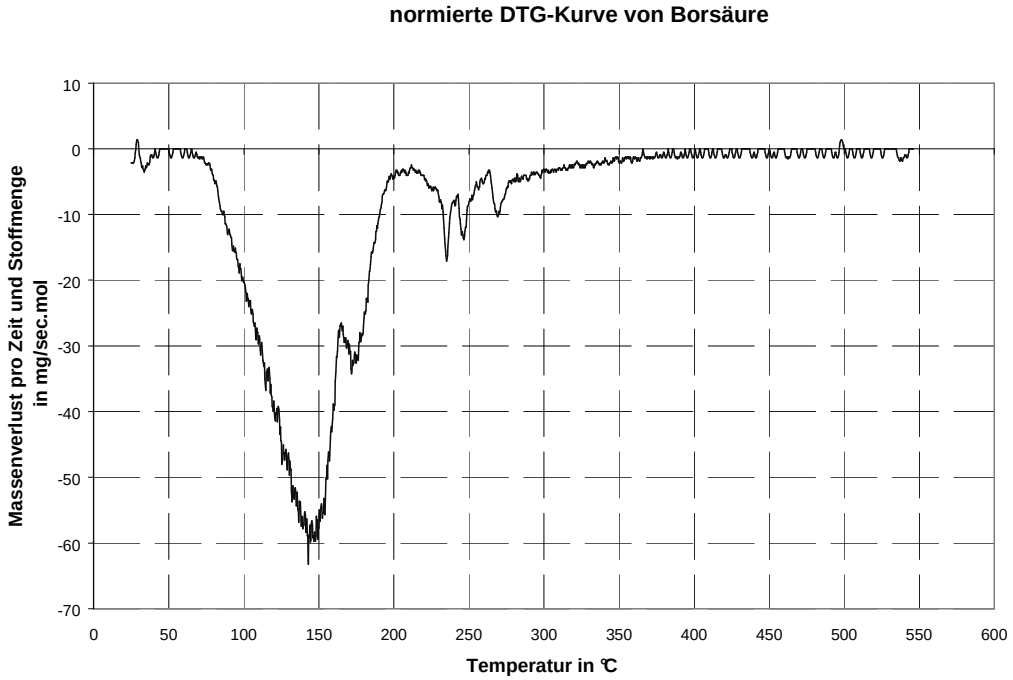


Abbildung 4.13: Normierte DTG-Kurve von Borsäure.

Zwischen 30 °C und 75 °C ist praktisch kein Massenverlust zu erkennen. Ab 75 °C erstreckt sich ein ausgeprägter Peak bis 210 °C (Δm_1 = 37,2 % bei ΔT_1 = 30 - 210 °C), der zwei Maxima aufweist. Das erste absolute Maximum liegt bei 143 °C, das zweite lokale Maximum bei 172 °C. Der Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge ist beim ersten Maximum fast doppelt so groß wie beim zweiten Maximum. Orthoborsäure wandelt sich unter Wasserabspaltung in α-Metaborsäure um. Ab 165 °C reagiert die α-Metaborsäure weiter zu Bortrioxid. Dieser Prozess verläuft über einen großen Temperaturbereich. Dadurch sind zwischen 200 °C und 375 °C drei weitere kleinere Maxima zu erkennen. Bei 235 °C ergibt sich ein Wert von - 17,10 mg/sec·mol. Bei 247 °C ist der Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge

- 13,85 mg/sec·mol und bei 269 °C liegt der Wert bei - 10,32 mg/sec·mol. Von 375 °C bis 550 °C ist nur noch ein minimaler Massenverlust zu beobachten (Δm_2 = 8,1 % bei ΔT_2 = 210 - 550 °C). Die Restmasse beträgt 54,7 %. Sie weicht vom erwarteten Ergebnis für die korrespondierende Menge an B_2O_3 um 1,8 % ab (siehe Kapitel 2.1; Seite 9).

4.2.3 Beschreibung des normierten DTG-Diagrammes von Polyvinylalkohol

Tabelle 4.13: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge von Polyvinylalkohol (DTG).

Ausgangssubstanz	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
Polyvinylalkohol	10,28	79.128	$1{,}299 \cdot 10^{-7}$

Die Massenverluste pro Zeit und Stoffmenge bei den Peakmaximumtemperaturen ergeben sich aus der normierten DTG-Kurve von PVA.

Tabelle 4.14: Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge $\Delta\bar{m}/\Delta\bar{t}$ bei den Peakmaximum-temperaturen PT von Polyvinylalkohol.

Ausgangssubstanz	PT_1	$\Delta\bar{m}_1/\Delta\bar{t}_1$	PT_2	$\Delta\bar{m}_2/\Delta\bar{t}_2$	PT_3	$\Delta\bar{m}_3/\Delta\bar{t}_3$
	°C	g/sec·mol	°C	g/sec·mol	°C	g/sec·mol
Polyvinylalkohol	126	- 13,47	283	- 179,58	423	- 30,17

Die normierte DTG-Kurve von Polyvinylalkohol zeigt Abbildung 4.14.

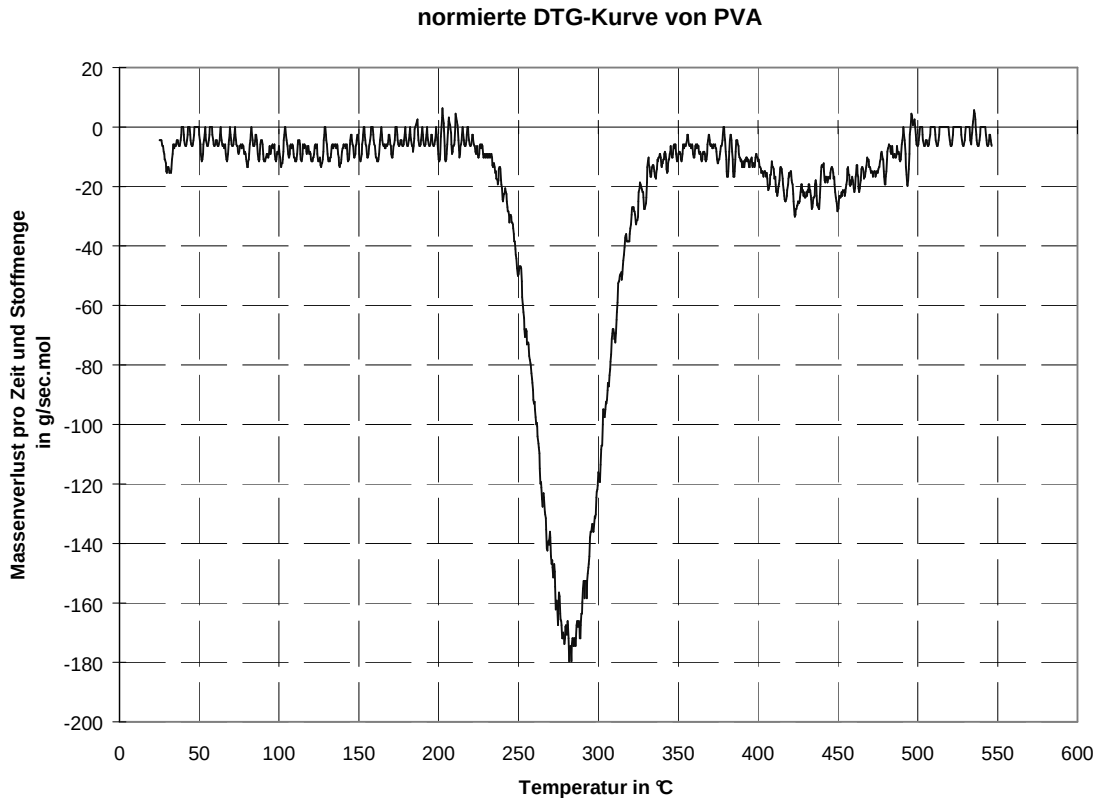


Abbildung 4.14: Normierte DTG-Kurve von Polyvinylalkohol.

Zwischen 30 °C und 225 °C verliert PVA kontinuierlich etwas an Masse (Δm_1 = 9,0 %). Bei 126 °C hat der Gewichtsverlust pro Zeit und Stoffmenge in diesem Temperaturbereich mit - 13,47 g/sec·mol zwar den größten Wert, dieser ist aber im Vergleich zu typischen Zersetzungsreaktionen immer noch sehr klein. Der Polyvinylalkohol verliert hier im Wesentlichen das adsorbierte Wasser. Der nächste sehr große Massenverlust (Δm_2 = 70,5 %) liegt zwischen 225 °C und 375 °C. Mit - 179,58 g/sec·mol erreicht der Massenverlust des PVA bei 283 °C sein Maximum. Der Polyvinylalkohol zersetzt sich und bildet verschiedene Reaktionsprodukte (siehe Kapitel 2.2; Seite 11). Das dritte breite Intervall beginnt bei 375 °C und endet bei 500 °C mit einem Massenverlust von 13,9 %. Das Maximum liegt bei 423 °C und hat einen Wert von - 30,17 g/sec·mol. Die nicht flüchtigen Reaktionsprodukte und das Restgerüst zersetzen sich weiter in kleinere Moleküle. Die Restmasse beträgt nur 6,6 % der eingesetzten Probenmasse.

4.2.4 Beschreibung der normierten DTG-Diagramme der "Komplexe (F)"

Tabelle 4.15: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge der "Komplexe (F)" (DTG).

"Komplex"	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
F_{10}	14,80	74.564	$1{,}985 \cdot 10^{-7}$
F_{100}	30,72	86.444	$3{,}554 \cdot 10^{-7}$
F_{250}	18,24	93.008	$1{,}961 \cdot 10^{-7}$
F_{500}	14,45	97.582	$1{,}481 \cdot 10^{-7}$
F_{750}	10,15	103.322	$0{,}982 \cdot 10^{-7}$
F_{1000}	15,04	121.920	$1{,}234 \cdot 10^{-7}$
F_{2000}	16,14	130.196	$1{,}240 \cdot 10^{-7}$

Aus den normierten DTG-Kurven ergeben sich die Massenverluste pro Zeit und Stoffmenge bei den Peakmaximumtemperaturen, wie sie in Tabelle 4.16 angegeben sind.

Tabelle 4.16: Massenverluste pro Zeit und Stoffmenge $\Delta\bar{m}/\Delta\bar{t}$ bei den Peakmaximum-temperaturen PT der "Komplexe (F)".

"Kom-plex"	PT_1	$\Delta\bar{m}_1/\Delta\bar{t}_1$	PT_2	$\Delta\bar{m}_2/\Delta\bar{t}_2$	PT_3	$\Delta\bar{m}_3/\Delta\bar{t}_3$	PT_4	$\Delta\bar{m}_4/\Delta\bar{t}_4$
	°C	g/sec·mol	°C	g/sec·mol	°C	g/sec·mol	°C	g/sec·mol
F_{10}	181	- 4,18	327	- 99,10	431	- 52,90	----	--------
F_{100}	180	- 34,95	352	- 126,85	413	- 115,60	----	--------
F_{250}	194	- 28,91	336	- 106,67	406	- 209,06	----	--------
F_{500}	136	- 24,78	362	- 91,17	413	- 604,40	----	--------
F_{750}	141	- 17,81	373	- 47,53	406	- 154,42	419	- 452,98
F_{1000}	103	- 52,38	----	--------	----	--------	418	- 208,70
F_{2000}	109	- 76,79	----	--------	----	--------	408	- 158,82

In Abbildung 4.15 sind die normierten DTG-Kurven von reinem Polyvinylalkohol und den “Komplexen (F)” dargestellt. Dabei sind die Messkurven jeweils um 300 g/sec·mol gegeneinander verschoben.

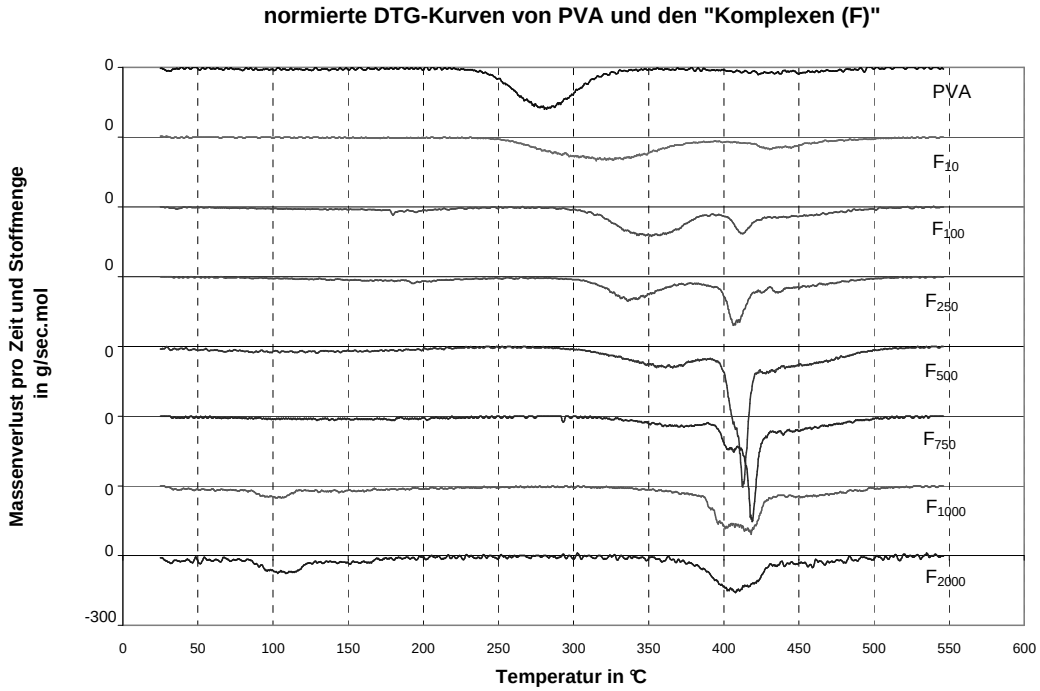


Abbildung 4.15: Normierte DTG-Kurven von PVA und den “Komplexen (F)”.

Die Kurvenverläufe lassen sich bei den “Komplexen” F_{10} - F_{750} in drei Temperaturbereiche einteilen. Dabei verschiebt sich die Obergrenze von 225 °C für den ersten Temperaturbereich bei F_{10} auf 300 °C bei F_{750}. Das zweite Intervall beginnt bei 225 °C (F_{10}) bzw. 300 °C (F_{750}) und endet bei circa 390 °C. Der letzte Bereich erstreckt sich von circa 390 °C bis 550 °C. Bei den “Komplexen” F_{1000} und F_{2000} erfolgt die Aufteilung in zwei Temperaturintervalle (ΔT_1 = 30 - 325 °C; ΔT_2 = 325 -550 °C).

Tabelle 4.17 (Seite 49) zeigt den relativen Massenverlust in diesen drei bzw. zwei Temperaturbereichen sowie die insgesamt verbleibende Restmasse (m_R: Restmasse).

Tabelle 4.17: Relativer Massenverlust und verbleibende Restmasse der Ausgangssubstanzen und der “Komplexe (F)”.

	ΔT_1/°C	Δm_1/%	ΔT_2/°C	Δm_2/%	ΔT_3/°C	Δm_3/%	m_R/%
PVA	30-225	9,0	225-375	70,5	375-550	13,9	6,6
F_{10}	30-225	3,1	225-390	64,3	390-550	24,0	8,6
F_{100}	30-280	13,7	280-390	45,8	390-550	33,5	7,0
F_{250}	30-275	15,6	275-380	29,6	380-550	43,2	11,6
F_{500}	30-275	12,9	275-385	22,2	385-550	50,2	14,7
F_{750}	30-300	12,7	300-390	11,7	390-550	55,9	19,7
	ΔT_1/°C	Δm_1/%	ΔT_2/°C		Δm_2/%		m_R/%
F_{1000}	30-325	22,5	325-550		50,0		27,5
F_{2000}	30-325	26,4	325-550		38,7		34,9
Borsäure	30-210	37,2	210-550		8,1		54,7

Im ersten Temperaturbereich wachsen die relativen Massenverluste von 3,1 % bei F_{10} zunächst bis zum etwa 1 ½-fachen dessen, was beim reinen PVA beobachtet wird. Nur bei F_{1000} und F_{2000} ergeben sich Werte deutlich über 20 %. Hier ist ein breiter Peak bei Temperaturen zu erkennen, bei denen die “freie” Borsäure beginnt, sich thermisch zu zersetzen. Der erste Massenverlust ist im Wesentlichen bedingt durch die Desorption von Wasser aus dem “Komplex”. Dabei zeigt sich, dass die “Komplexe” F_{100} - F_{750} trotz intensiver Trocknung über P_2O_5 im Mittel pro Polymereinheit circa 0,5 Wassermoleküle gebunden haben. Der “Komplex” F_{10} hat eine signifikant geringere Menge an Wasser als reines PVA adsorbiert. Die Massenverluste im Bereich von ca. 105 °C bei F_{1000} und F_{2000} sind - auch im Vergleich aller Messdaten - eher auf die Zersetzung der beim Ausfällen der “Komplexe” mitgerissenen Borsäure als auf eine Desorption von Wasser zurückzuführen.

Im zweiten Temperaturbereich steigt die Peakmaximumtemperatur für die “Komplexe” F_{10} bis F_{750} an, Ausnahme bildet hier F_{250}. Die größte Intensität des Peaks besitzt F_{100} mit - 126,85 g/sec·mol, die geringste Intensität F_{750} mit nur - 47,53 g/sec·mol. Der relative Massenverlust nimmt kontinuierlich von F_{10} nach F_{750} ab. Hierbei scheint es sich um die bei PVA dominierenden Abbaureaktionen zu handeln. Diese setzen mit wachsendem Anteil der “Monodiol-Komplexe” anscheinend erst bei höheren Temperaturen mit nennenswerter Reaktionsgeschwindigkeit ein, so dass die “Komplexe” mit zunehmendem Borsäuregehalt über eine wachsende thermische Stabilität verfügen.

Im dritten Temperaturbereich bildet sich ein Peak zwischen 400 °C und 500 °C heraus, der mit wachsendem Borsäuregehalt intensiver wird und sich zunehmend auf Temperaturen zwischen 400 °C und 425 °C konzentriert. Dieser spaltet bei F_{750} klar erkennbar in zwei aufeinander folgende thermische Ereignisse auf. Bei den beiden "Komplexen" F_{1000} und F_{2000} gehen diese Zersetzungspeaks wieder in einen breiten, wenig charakteristisch strukturierten Zersetzungsbereich über. Sowohl im zweiten als auch im dritten Temperaturbereich ist bei den relativen Massenverlusten ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit vom Borsäuregehalt zu erkennen, doch ist der relative Massenverlust nicht proportional zum Borsäuregehalt. Insbesondere im dritten Temperaturintervall kann damit ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei im Wesentlichen nur um die Zersetzung der zyklischen Monodiol-Ester-Baueinheiten handelt.

Die Restmasse sollte im Wesentlichen aus Bortrioxid und dem nicht flüchtigen Rest aus den Crackprodukten des Makromoleküls bestehen. Dabei ist die zu erwartende "Untergrenze" die vollständige Umsetzung der eingesetzten H_3BO_3 zu B_2O_3 (Bor bildet in dem untersuchten Temperaturintervall keine leichtflüchtigen Verbindungen).

Tabelle 4.18 zeigt einen Vergleich zwischen der erwarteten und der beobachteten Restmasse.

Tabelle 4.18: Vergleich zwischen erwarteter und beobachteter Restmasse der "Komplexe (F)".

	F_{10}	F_{100}	F_{250}	F_{500}	F_{750}	F_{1000}*	F_{2000}*
Experiment	8,6	7,0	11,6	14,7	19,7	27,5	34,9
"Untergrenze"	0,5	4,1	9,4	17,9	23,7	21,1	20,0

*zusätzlich "freie" Borsäure im "Komplex".

Der beobachtete Restmassenanteil ist in den meisten Fällen größer als der erwartete Restmassenanteil (Ausnahme F_{500}, F_{750}). Dies ist zu erwarten, da zusätzlich bei maximaler Umsetzung von Borsäure zu Bortrioxid ein gewisser Anteil an Restmasse aus den Crackprodukten stammt (PVA hat eine Restmasse von 6,6 %). Bei F_{500} und F_{750} kann es bei der Präparation zu einer unvollständigen Komplexierung gekommen sein. Dadurch werden insgesamt weniger Borsäuremoleküle zu Bortrioxid umgesetzt und damit verbunden nimmt auch die zu erwartende Restmasse ab.

4.2.5 Beschreibung der normierten DTG-Diagramme der "Komplexe (T)"

Tabelle 4.19: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge der "Komplexe (T)" (DTG).

"Komplex"	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
T_{10}	19,99	76.706	$2{,}606 \cdot 10^{-7}$
T_{100}	15,24	82.700	$1{,}843 \cdot 10^{-7}$
T_{250}	24,00	86.456	$2{,}776 \cdot 10^{-7}$
T_{500}	11,89	96.482	$1{,}232 \cdot 10^{-7}$
T_{750}	14,97	103.088	$1{,}452 \cdot 10^{-7}$
T_{1000}	14,16	106.364	$1{,}331 \cdot 10^{-7}$
T_{2000}	11,57	105.122	$1{,}101 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.20 zeigt die Massenverluste pro Zeit und Stoffmenge bei den Peakmaximumtemperaturen der "Komplexe (T)". In Abbildung 4.16 sind die DTG-Messungen für die "Komplexe (T)" in gleicher Art und mit gleicher Skalierung wie in Abbildung 4.15 für die "Komplexe (F)" aufgeführt.

Tabelle 4.20: Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge $\Delta\overline{m}/\Delta\bar{t}$ bei den Peakmaximumtemperaturen PT der "Komplexe (T)".

"Komplex"	PT_1	$\Delta\overline{m}_1/\Delta\bar{t}_1$	PT_2	$\Delta\overline{m}_2/\Delta\bar{t}_2$	PT_3	$\Delta\overline{m}_3/\Delta\bar{t}_3$	PT_4	$\Delta\overline{m}_4/\Delta\bar{t}_4$
	°C	g/sec·mol	°C	g/sec·mol	°C	g/sec·mol	°C	g/sec·mol
T_{10}	150	- 9,90	332	- 98,81	437	- 67,46	----	--------
T_{100}	151	- 15,36	333	- 103,39	433	- 99,96	----	--------
T_{250}	175	- 14,70	356	- 109,87	402	- 227,85	----	--------
T_{500}	154	- 16,23	358	- 56,15	402	- 212,36	412	- 330,67
T_{750}	164	- 19,49	361	- 40,15	395	- 984,19	416	- 437,28
T_{1000}	157	- 16,30	364	- 35,08	393	- 898,91	418	- 655,99
T_{2000}	101	- 20,44	----	--------	403	- 199,88	418	- 230,96

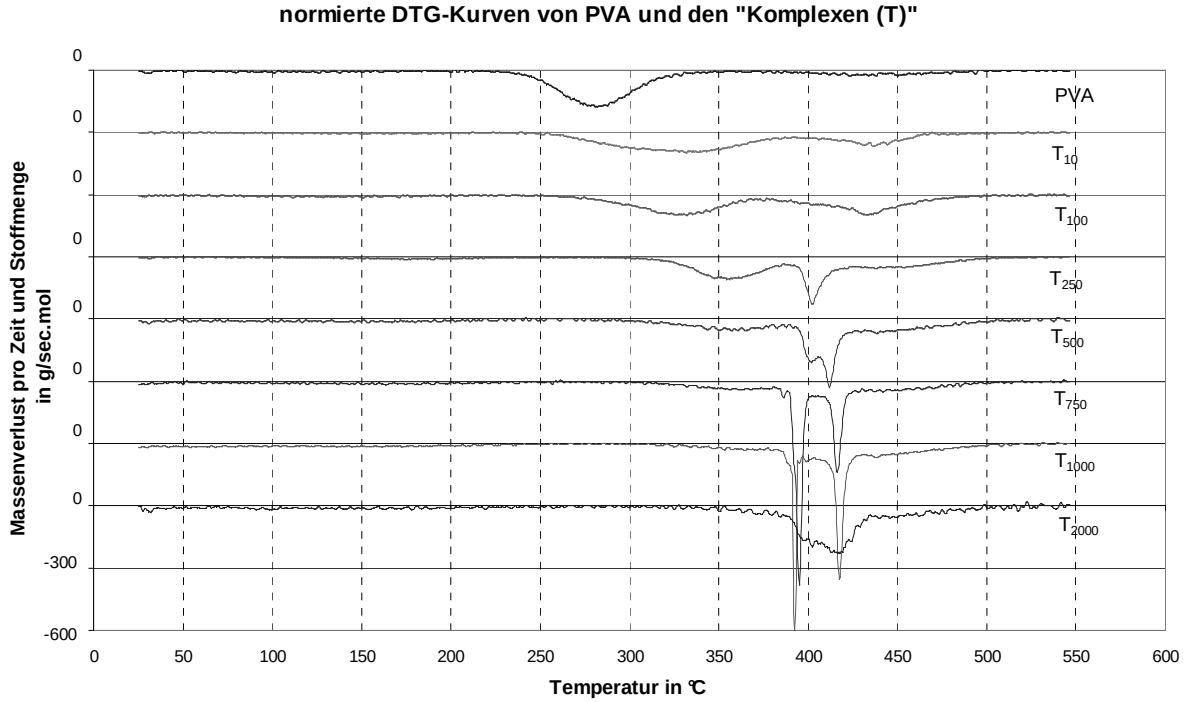


Abbildung 4.16 : Normierte DTG-Kurven von PVA und den “Komplexen (T)”.

Die Kurvenverläufe werden wie bei den “Komplexen (F)” in drei Temperaturintervalle eingeteilt. In Tabelle 4.21 wird der relative Massenverlust und die verbleibende Restmasse (m_R: Restmasse) der Ausgangssubstanzen und der „T-Komplexe“ gezeigt.

Tabelle 4.21: Relativer Massenverlust und verbleibende Restmasse der Ausgangssubstanzen und der “Komplexe (T)”.

	ΔT_1/°C	Δm_1/%	ΔT_2/°C	Δm_2/%	ΔT_3/°C	Δm_3/%	m_R/%
PVA	30-225	9,0	225-375	70,5	375-550	13,9	6,6
T_{10}	30-250	5,8	250-385	62,8	385-550	26,0	5,4
T_{100}	30-250	9,8	250-375	45,3	375-550	37,6	7,3
T_{250}	30-275	9,2	275-385	34,3	385-550	44,9	11,6
T_{500}	30-290	11,9	290-385	17,7	385-550	53,4	17,0
T_{750}	30-300	12,5	300-380	12,2	380-550	62,6	12,7
T_{1000}	30-300	15,2	300-385	8,3	385-550	58,2	18,3
T_{2000}	30-325	14,2	325-385	7,5	385-550	55,1	23,2
	ΔT_1/°C	Δm_1/%	ΔT_2/°C		Δm_2/%		m_R/%
Borsäure	30-210	37,2	210-550		8,1		54,7

Im ersten Temperaturbereich ergeben sich relative Massenverluste von 5,8 % bei T_{10} bis zu 15,2 % bei T_{1000}. Dabei steigen hier die Massenverluste innerhalb der Streuung der Ergebnisse annähernd monoton mit dem Borsäuregehalt an. Auffällig ist auch hier, dass der "Komplex" mit nur 10 mol Borsäure auf 1 Mol PVA in diesem Temperaturabschnitt einen deutlich niedrigeren Massenverlust - genau wie F_{10} - als reines PVA aufweist. Die maximalen Werte für den Gewichtsverlust pro Zeit und Stoffmenge variieren von - 9,9 g/sec·mol bei T_{10} bis zu - 20,44 g/sec·mol bei T_{2000}. Bei den "Komplexen" T_{1000} und T_{2000} ist im Gegensatz zu den "Komplexen" F_{1000} und F_{2000} kein breiter Peak zu erkennen. Damit ist, wie auch die IR-spektroskopischen Messungen zeigen, in diesen "Komplexen" keine "freie" Borsäure mitgerissen worden.

Im zweiten Temperaturbereich zeigt sich qualitativ und weitgehend quantitativ bei den "Komplexen" T_{10} - T_{750} das gleiche Verhalten wie bei den "Komplexen" F_{10} - F_{750}. Der Massenverlust in diesem Intervall nimmt monoton mit wachsendem Borsäuregehalt ab, die Peakmaximumtemperaturen verschieben sich zu höheren Werten und ab etwa 390 °C setzt ein deutlich gegen diesen Bereich abgegrenztes Zersetzungsereignis ein. Die "Komplexe" T_{1000} und T_{2000} zeigen in diesem Temperaturabschnitt - im Gegensatz zu den "Komplexen" F_{1000} und F_{2000} - ebenfalls einen Massenverlust, ohne dass sich hier jedoch ein erkennbares Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit zeigen würde.
Im Vergleich mit den "Komplexen (F)" ergeben sich im dritten Temperaturintervall deutliche Unterschiede. Die Kurvenformen der "Komplexe" T_{10}, F_{10} und T_{100} sind ähnlich; dagegen tritt bei F_{100} das dritte Peakmaximum bereits bei 413 °C auf und ist vergleichbar mit den "Komplexen" T_{250} und F_{250}. Der "Komplex" T_{500} besitzt im Gegensatz zu F_{500} bereits zwei Peakmaxima. T_{750} und T_{1000} besitzen zwei extrem scharfe Peaks mit sehr großen Massenverlusten pro Zeit und Stoffmenge an den Peakmaxima. Die ausgeprägten Maxima sind bei den "Komplexen" F_{750} und F_{1000} nicht zu erkennen. Erst die Kurvenformen der "Komplexe" T_{2000} und F_{2000} sind dann wieder annähernd gleich.
Die zwei unterschiedlichen Zersetzungsreaktionen bei T_{750} und T_{1000} sind beide exotherm mit einer hohen Auslöseschwelle. Durch die anscheinend explosionsartigen Zersetzungsreaktionen bei diesen beiden "Komplexen" kann Masse durch Herausschleudern aus dem Probentiegel verloren gegangen sein. Ein weiterer Hinweis für mögliche mechanische Massenverluste zeigen die Unregelmäßigkeiten der Gewichtsverluste im dritten Temperaturbereich bei den "Komplexen" T_{500} - T_{2000}. Diese Unregelmäßigkeiten bei den Massenverlusten finden sich mit umgekehrten Vorzeichen bei den Restmassen wieder.

Die Restmasse der “T-Komplexe” sollte wie bei den “F-Komplexen” im Wesentlichen aus Bortrioxid und den nicht flüchtigen Substanzen aus den Zersetzungsprodukten des Polymeren bestehen.

Ein Vergleich zwischen erwarteter und beobachteter Restmasse der “Komplexe (T)” zeigt Tabelle 4.22.

Tabelle 4.22: Vergleich zwischen erwarteter und beobachteter Restmasse der “Komplexe (T)”.

	T_{10}	T_{100}	T_{250}	T_{500}	T_{750}	T_{1000}	T_{2000}
Experiment	5,4	7,3	11,6	17,0	12,7	18,3	23,2
“Untergrenze”	0,5	4,2	10,1	18,1	23,8	23,0	23,3

Wie bei den “F-Komplexen” sind die beobachteten Restmassen bei niedrigem Borsäuregehalt gegenüber den erwarteten Restmassen zu groß, hervorgerufen durch einen gewissen Anteil an Restmasse aus den Crackprodukten.

Ab dem “Komplex” T_{500} ist der beobachtete Restmassenanteil kleiner als die erwartete “Untergrenze”. Wie bei den “Komplexen (F)” kann Borsäure im Filtrat verloren gegangen sein; bei T_{750} und T_{1000} lassen die extrem scharfen Peaks in der DTG-Kurve darauf schließen, dass auch mechanische Massenverluste möglich sind.

4.3 Ergebnisse der Infrarot-Spektren

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektren der Borsäure-Polyvinylalkohol-Komplexe werden mit dem Spektrometer BRUKER IFS 113 V aufgenommen. 2500 mg KBr werden mit den jeweiligen Einwaagemengen der jeweils fein pulverisierten „Komplexe“ (siehe Tabelle 4.23) mechanisch vermischt, danach Presslinge mit einer Masse von 200 mg hergestellt und bei Raumtemperatur vermessen.
In Tabelle 4.24 und 4.25 sind die Schwingungsfrequenzen von PVA, Borsäure und den „Komplexen“ wiedergegeben.

Tabelle 4.23: Einwaage, Molmasse und Stoffmenge von PVA, Borsäure und den „F- und T-Komplexen“ für die IR-Spektren.

„Komplex“	Einwaage/mg	Molmasse/g·mol^{-1}	Stoffmenge/mol
F_{10}	30	74.564	$4{,}03\cdot10^{-7}$
F_{100}	35	86.444	$4{,}03\cdot10^{-7}$
F_{250}	37	93.008	$4{,}03\cdot10^{-7}$
F_{500}	39	97.582	$4{,}03\cdot10^{-7}$
F_{750}	42	103.322	$4{,}03\cdot10^{-7}$
F_{1000}	49	121.920	$4{,}03\cdot10^{-7}$
F_{2000}	52	130.196	$4{,}03\cdot10^{-7}$
T_{10}	31	76.706	$4{,}03\cdot10^{-7}$
T_{100}	33	82.700	$4{,}03\cdot10^{-7}$
T_{250}	35	86.456	$4{,}03\cdot10^{-7}$
T_{500}	39	96.482	$4{,}03\cdot10^{-7}$
T_{750}	42	103.088	$4{,}03\cdot10^{-7}$
T_{1000}	43	106.364	$4{,}03\cdot10^{-7}$
T_{2000}	42	105.122	$4{,}03\cdot10^{-7}$
PVA	32	79.128	$4{,}03\cdot10^{-7}$
Borsäure	25	62	$4{,}03\cdot10^{-4}$

Tabelle 4.24: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) der Ausgangssubstanzen PVA und Borsäure und der „Komplexe der Präparationsmethode feuchte Vermischung (F)“.

PVA	**F_{10}**	**F_{100}**	**F_{250}**	**F_{500}**	**F_{750}**	**F_{1000}**	**F_{2000}**	**BS**
						548	547	548
601								
		665	666	665	681	656	664	648
			690	690	710	687	692	677
		769	770	771	787	797	789	784
849	840	837	837	836	843			
						884	884	884
921	917	920	924	925	925	927	926	
1097	1094	1098	1107	1126				
1144						1143	1146	
						1196	1196	1193
1230	1236							
		1280	1285	1287	1306	1288	1289	
1335	1334	1336	1337	1339	1358	1341	1341	
1380	1383							
1429	1442	1436	1433	1437	1452	1436	1446	1454
1571	1538							
1656	1662	1662	1653	1653	1662	1617	1635	
1720	1715	1715	1715	1717	1730	1718	1717	
								2001
								2029
						2261	2261	2262
						2361	2362	2361
						2516	2503	2519
2910								
2944	2940	2942	2942	2948	2966	2954	2950	
						3197	3225	3191
3386	3400	3390	3398	3428	3444			

Tabelle 4.25: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) der Ausgangssubstanzen PVA und Borsäure und der „Komplexe der Präparationsmethode trockene Vermischung (T)“:

PVA	T_{10}	T_{100}	T_{250}	T_{500}	T_{750}	T_{1000}	T_{2000}	BS
								548
601								
		663	664	662	665	662	664	648
					694	692	692	677
		769	773	780	773	767	772	784
849	842	841	836	841	845	851	827	
								884
921	921	921	922		920	913	917	
1097	1098	1099	1100	1102	1111	1109	1143	
1144								
								1193
1230								
		1289	1287		1289	1291	1286	
1335	1335	1335	1337	1340	1338	1338	1338	
1380	1376							
1429	1441	1439	1432	1457	1437	1440	1432	1454
1571	1552	1550						
1656	1659	1656	1656	1635	1653	1650	1642	
1720	1713	1720	1713		1750	1750	1716	
								2001
								2029
							2264	2262
							2366	2361
							2510	2519
2910								
2944	2927	2923	2928	2922	2953	2953	2952	
								3191
3386	3417	3438	3428	3433	3443	3460	3431	

5 Auswertung

5.1 Auswertung der Schwingungsspektren

5.1.1 Schwingungsspektrum von Borsäure

Das Schwingungsspektrum der Borsäure ist genau untersucht worden. In mehreren Veröffentlichungen sind die verschiedenen Absorptionsbanden detailliert beschrieben.
Das hier aufgenommene Spektrum (Abb. 5.1) zeigt die in der Literatur [35 - 39] beschriebenen Schwingungsfrequenzen. (siehe [*] Tabelle 5.1; Seite 59).

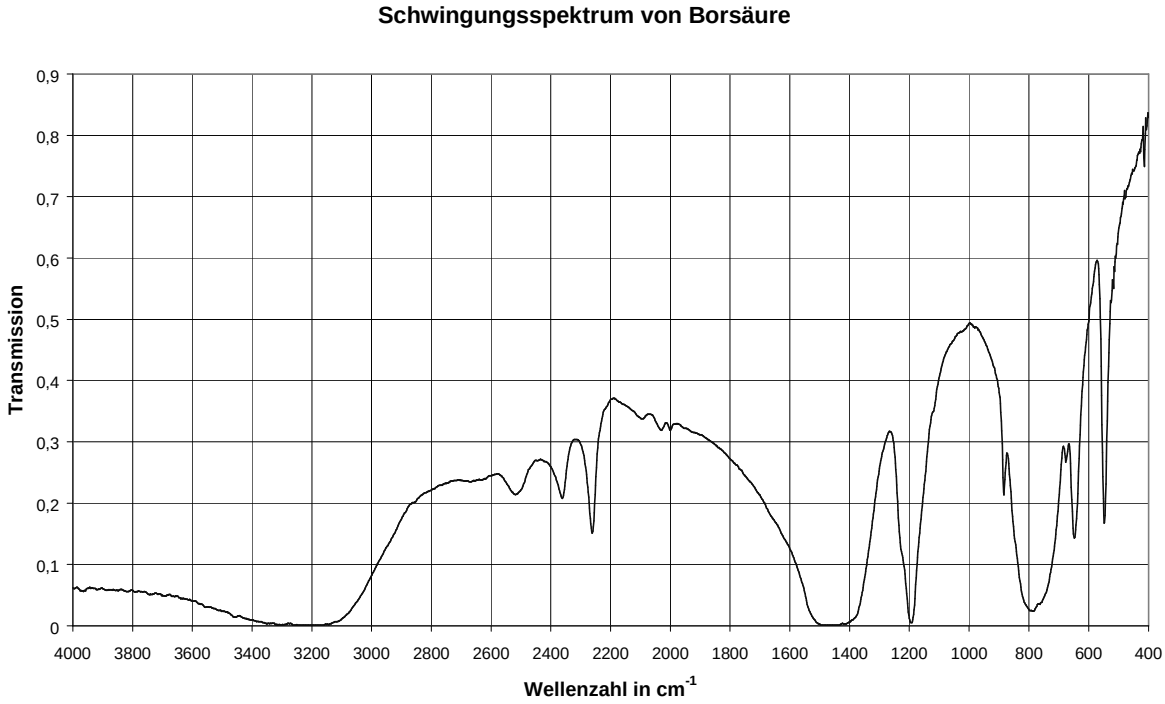


Abbildung 5.1: Schwingungsspektrum von Borsäure.

Im Folgenden soll kurz die in der Literatur vorgenommene Zuordnung der Banden beschrieben werden. Demnach ist die erste Absorptionsbande bei 548 cm^{-1}, die sehr stark ausgeprägt ist, eine B-O_3-Beugeschwingung. Weitere B-O_3-Beugeschwingungen „aus der Ebene“ sind bei 648 cm^{-1} und 677 cm^{-1} zu erkennen. Bei 784 cm^{-1} beobachtet man die O-H-Drehschwingung, die sehr breit und stark ist. Die Bande bei 884 cm^{-1} entspricht der B-O-Streckschwingung. Sehr ausgeprägt ist die B-O-H-Beugeschwingung bei 1193 cm^{-1}. Eine weitere sehr starke und breite Absorptionsbande ist bei 1454 cm^{-1} zu erkennen. Hierbei handelt es sich um die symmetrische B-O-Streckschwingung. Zwischen 2001 und 2519 cm^{-1}

gibt es eine Reihe von Kombinationsschwingungen, die schwächer ausgeprägt sind. Hierbei handelt es sich um unterschiedliche Kombinationen verschiedener B-O-H-Beuge- und B-O-Streckschwingungen. Die sehr breite Bande bei 3191 cm^{-1} ist die O-H-Streckschwingung der Borsäure.

Von diesen Schwingungsbanden, die in der kristallinen Borsäure beobachtet werden, werden in den „Komplexen“ im Wesentlichen jene zu beobachten sein, bei denen die lokale Umgebung (Bindungen zu Nachbaratomen, „reduzierte Masse“ des Oszillators) durch die Komplexbildung wenig verändert wird. Dieses darf im Wesentlichen für die $B\text{-}O_3$-Beugeschwingungen „aus der Ebene“, die O-H-Drehschwingung und die O-H-Streck-schwingung erwartet werden.

In Tabelle 5.1 werden die Schwingungsfrequenzen aus der Literatur mit den hier beobachteten Schwingungsfrequenzen von H_3BO_3 [*] verglichen.

Tabelle 5.1: Vergleich der beobachteten Schwingungsfrequenzen von Borsäure mit denen aus der Literatur.

H_3BO_3[35]	H_3BO_3[36]	H_3BO_3[37]	H_3BO_3[38]	H_3BO_3[39]	H_3BO_3[*]	Zuordnung
542	540 s	544 s	547 s	542 s	548 vs	δ-$B\text{-}O_3$
635	648 s,b	639 s	647 m	642 m	648 s	γ-$B\text{-}O_3$
720		671 m	674 vw		677 w	γ-$B\text{-}O_3$
	824 s,b	800 s,b	798 s,b	808 s,b	784 m,b	t-O-H
880	882 vw	882 w,sp	882 m	880 sh,w	884 m,sp	ν-B-O
1190	1197 s	1183 s,sp	1195 s	1185 s	1193 s	γ-B-O-H
1450	1450 s,b	1428 vs,b	1460 vs,b	1440 vs,b	1454 vs,b	ν_s-B-O
1995	2008 w	1985 vw	2005 vw	1995 vw	2001 vw	ν-B-O + γ-B-O-H
2023	2042 vw	2025 vw	2040 vw	2010 vw	2029 vw	ν-B-O + γ-B-O-H
2256	2280 m	2240 m	2268 m	2252 m	2262 m	γ-B-O-H + γ-B-O-H
2370		2330 w	2352 vw	2345 w	2361 w	γ-B-O-H + γ-B-O-H
2500	2505 m	2475 w	2502 vw	2515 w	2519 w	γ-B-O-H + ν_s-B-O
3210	3200 s,b	3150 s,b	3210 s	3220 s,b	3191 s,b	ν-O-H

5.1.2 Schwingungsspektrum von Polyvinylalkohol

Das IR-Spektrum von Polyvinylalkohol ist bekannt und mehrere Veröffentlichungen haben sich mit der Zuordnung der Absorptionsbanden beschäftigt. In der nachfolgenden Tabelle 5.2 (Seite 62) sind die Wellenzahlen und ihre Zuordnung von Finch [40], Krimm et al. [41], Tadokoro [42] und aus der Bibliothek „Sadtler Basic Polymers [43]“ aufgeführt. Das in dieser Arbeit aufgenommene Spektrum (Abb. 5.2) - mit [*] in Tabelle 5.2 bezeichnet - stimmt im Wesentlichen mit den in der Literatur beschriebenen Spektren überein. Teilweise sind einige Absorptionsbanden nicht vorhanden, andere wieder überlagert, andere sind nicht in allen Spektren aus der Literatur vorhanden.

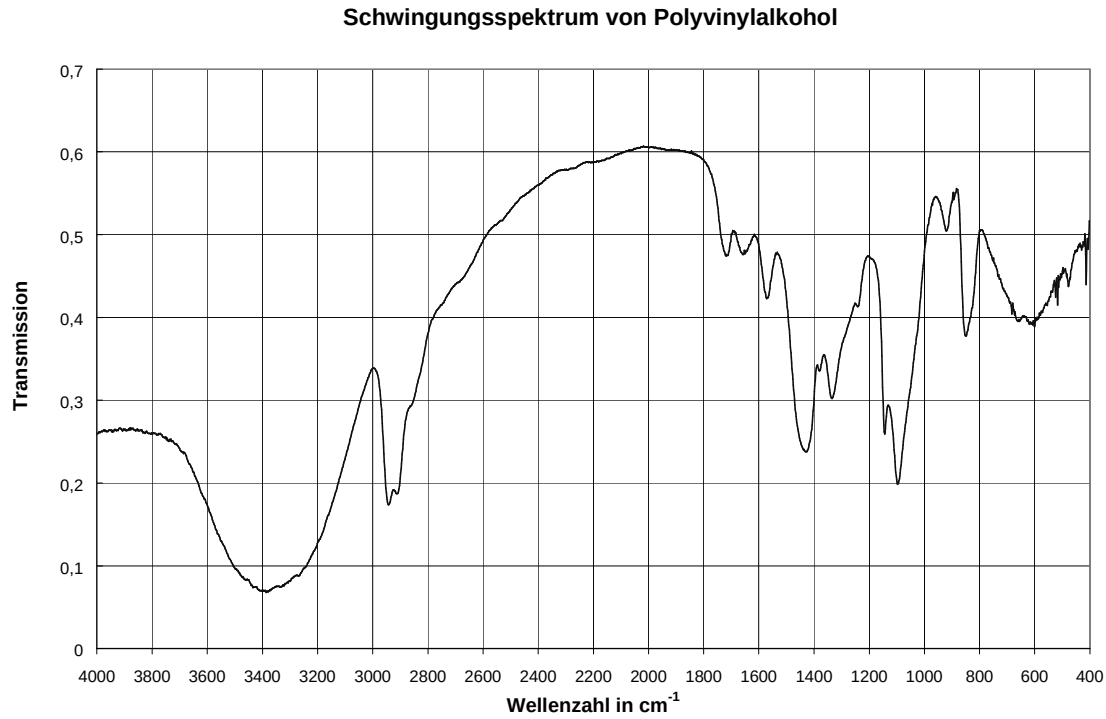


Abbildung 5.2: Schwingungsspektrum von Polyvinylalkohol.

Im Folgenden wird die in der Literatur vorgenommene Zuordnung der Banden kurz wiedergegeben.

Bei 601 cm^{-1} ist die Nickschwingung der O-H-Gruppe. Die nächste sehr scharfe Bande bei 849 cm^{-1} wird einer C-H_2-Schaukelschwingung zugeordnet. Für die schwache Bande bei 921 cm^{-1} gibt es unterschiedliche Interpretationen. Krimm et al. vermuten eine C-H_2-Schaukelschwingung und Tadokoro eine Gerüstschwingung. Finch sieht eine symmetrische C-O-Schwingung, die in syndiotaktischen Polymeren auftritt. Lebedeva et al. [44] sprechen von

einer Bande, die sensitiv ist für amorphe Bereiche und syndiotaktische Kettensegmente im Polymer. Kenney und Willcockson [45] vermuten bei 921 cm^{-1} ein Taktizitätsband.
Der scharfe Peak bei 1097 cm^{-1} ist die C-O-Streckschwingung. Die Bande bei 1144 cm^{-1} weist auf die Kristallinität des Polymeren hin [40, 42, 45 - 48]. Die Schulter bei 1230 cm^{-1} ist eine C-H-Nickschwingung. Die Bande bei 1335 cm^{-1} ist die Kombination einer O-H-Beugeschwingung und einer C-H-Nickschwingung. Der sehr schwache Peak bei 1380 cm^{-1} ist eine C-H-Beugeschwingung. Eine weitere breite Bande liegt bei 1429 cm^{-1}. In der Literatur sind zwei Banden zwischen 1420 und 1440 cm^{-1} bei Finch und Tadokoro beschrieben; es handelt sich dabei einmal um eine Kombination einer O-H-Beugeschwingung und einer C-H_2-Streckschwingung und zum anderen um eine C-H_2-Beugeschwingung. Polyvinylalkohol wird durch die Herstellung bedingt immer einige Carbonylgruppen enthalten. Die zugehörige C=O-Streckschwingung absorbiert bei 1571 cm^{-1}. Die Bande bei 1656 cm^{-1} ist charakteristisch für eine Schwingung, die von adsorbiertem Wasser am Polymeren herrührt. Die Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} wird der Acetylgruppe im PVA, die hier zu 1% vorhanden ist, zugeordnet [49]. Bei 2910 cm^{-1} als Schulter und bei 2944 cm^{-1} sind die symmetrische und asymmetrische C-H_2-Streckschwingung zu erkennen. Die sehr starke und breite Bande bei 3386 cm^{-1} ist die O-H-Streckschwingung.

Durch die Veresterung mit der kristallinen Borsäure ist zu Vermuten, das sich im Wesentlichen die O-H-Nickschwingung, die O-H-Beugeschwingung und die O-H-Streckschwingung in den „Komplexen“ verändern.

Tabelle 5.2 (Seite 62) zeigt einen Vergleich der beobachteten Schwingungsfrequenzen von PVA [*] mit denen aus der Literatur.

Tabelle 5.2: Vergleich der beobachteten Schwingungsfrequenzen von Polyvinylalkohol mit denen aus der Literatur.

PVA [40]	PVA [41]	PVA [42]	PVA [43]	PVA [*]	Zuordnung
610	610 w,b		594	601 s,b	γ_ω-O-H
640 m,b	640 m,b				γ_ω-O-H
825 sh	825 sh	835 sh			γ_r-C-H_2
850 m	851 m	849 m	848	849 s	γ_r-C-H_2
916 m	917 w	913 w	916	921 w	ν_s-(CO),syn.[40,44,45]; γ_r-C-H_2[41];Gerüst [42]
1096 s	1096 s	1093 s	1095	1097 s	ν-(C-O)
1144 m	1144 m	1141 m	1143	1144 m	kristallin-sensitiv
1235 w	1235 w	1232 w	1238	1230 sh	γ_ω-C-H
1326 m	1326 m	1326 m	1328	1335 m	δ-O-H + γ_ω-C-H
1376 w	1376 w	1376 w		1380 vw	δ-C-H
1420 s	1430 s	1420 s	1430	1429 s,b	δ-O-H + ν-C-H_2
1440 s	1446 s	1440 s			δ-C-H_2
(1595) var.			1570	1571 m	ν-C=O
(1659) var.				1656 w	H_2O $_{ads.}$
(1740) var.			1712	1720 w	ν-CH_3CO
2840 sh	2840 sh	2840 sh			ν-C-H
2910 s	2910 s	2910 s	2910	2910 sh	ν_s-C-H_2
2942 s	2942 s	2945 s	2942	2944 s	ν_{as}-C-H_2
3340 vs	3340 vs,b	3340 vs	3342	3386 vs,b	ν-O-H

w,vw : weak, very weak ; m : medium ; s,vs : strong, very strong: b ; broad; sp : sharp
sh : shoulder; var. = variabel; syn : syndiotaktisch

δ : Beugeschwingung
γ : „aus der Ebene“ Beugeschwingung
t : Drehschwingung
r : Schaukelschwingung („rocking“)
ω : Nickschwingung („wagging“)
$\nu_{as,s}$: (a)symmetrische Streckschwingung

5.1.3 Schwingungsspektren der „Komplexe (F)“

Die Abbildungen 5.3 (Transmission im Bereich 400 - 2000 cm^{-1}) und 5.4 (Transmission im Bereich 2000 - 4000 cm^{-1}) zeigen die IR-Spektren der „Komplexe“ F_{10} - F_{2000} mit PVA und Borsäure.

Die Schwingungsspektren der „Komplexe (F)“ lassen sich grundsätzlich in zwei Gruppen einteilen. Die „Komplexe“ F_{10} - F_{750}, deren Absorptionsbanden weitgehend mit denen des Polyvinylalkohols korrelieren und die „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000}, die typische Absorptionsbanden der kristallinen Borsäure sowie typische Absorptionsbanden der „Komplexe“ enthalten.
Die Übereinstimmung der IR-Banden von F_{1000} und F_{2000} mit denen der Borsäure gibt einen Hinweis darauf, dass „freie“ Borsäure mit im „Komplex“ vorhanden ist.

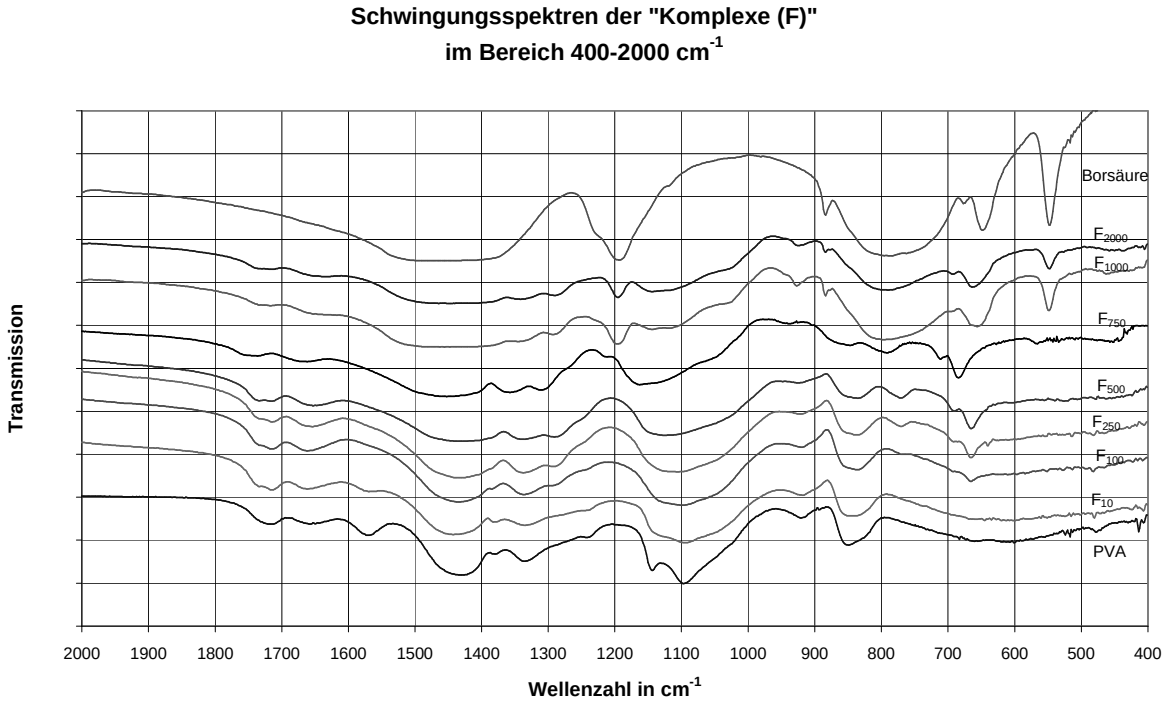


Abbildung 5.3: Schwingungsspektren der „Komplexe (F)“ im Bereich 400 - 2000 cm^{-1}.

Die B-O_3-Beugeschwingungen bei 548 cm^{-1}, 648 cm^{-1} und 677 cm^{-1} sind in den „Komplexen“ F_{1000} und F_{2000} gut zu erkennen. Bei den „Komplexen“ F_{250}, F_{500} und F_{750} sind die beiden letztgenannten der drei IR-Banden vorhanden, bei F_{100} ist es die Absorptionsbande bei 665 cm^{-1}, die im Spektrum zu sehen ist. Das zusätzliche Auftreten von B-O_3-Beugeschwingungen zeigt, das mit steigendem Borsäureanteil sich mehr „Monodiol-Komplexe“ ausbilden.

Die Bande bei ca. 770 cm^{-1} wird mit wachsendem Borsäuregehalt intensiver und verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen bis F_{750}. Ab F_{1000} wird die Absorptionsbande von der O-H-Drehschwingung der Borsäure überlagert. Durch die abnehmende Anzahl von Borsäuremolekülen im „Komplex“ wird die O-H-Drehschwingung schwächer. Die C-H_2-Schaukelschwingung vom PVA bei 849 cm^{-1} erscheint in den „Komplexen“ F_{10} - F_{750}. Die B-O-Streckschwingung bei 884 cm^{-1} ist bei den „Komplexen“ F_{1000} und F_{2000} zu beobachten; ein weiteres Merkmal für die „freie“ Borsäure im „Komplex“. Die Absorptionsbande bei 921 cm^{-1} ist in allen Spektren zu erkennen und wird beim PVA als C-H_2-Schaukelschwingung, syndiotaktische symmetrische C-O-Streckschwingung, Gerüstschwingung oder Taktizitätsbande zugeordnet. Die Bande bei 1097 cm^{-1} (C-O-Streckschwingung von PVA) wird bereits ab F_{10} zu einer breiten nicht strukturierten Bande, die den Peak bei 1144 cm^{-1} vom PVA mit einschließt. Diese Bande wird beim PVA einer Kristallinitätsbande zugeordnet.

Die B-O-H-Beugeschwingung bei 1193 cm^{-1} in den „Komplexen“ F_{1000} und F_{2000} ist ein weiterer Hinweis dafür, das „freie“ Borsäuremoleküle in den Verbindungen vorhanden sind.

Bei 1300 cm^{-1} ist eine neue, wenig ausgeprägte Bande, die Kobahashi et al. [50] als PVA-BS-Komplex-Bande bezeichnen. Bei F_{10} und F_{100} nur als Schulter zu erkennen, tritt sie bei den anderen „Komplexen“ als schwache Bande auf. Mit zunehmendem Borsäureanteil zeigt sich damit die kontinuierliche Bildung von „Monodiol-Komplexen“.

Die Kombination von C-H-Nickschwingung und O-H-Beugeschwingung aus dem PVA bei 1335 cm^{-1} ist in allen „Komplexen“ zu erkennen; die C-H-Beugeschwingung bei 1380 cm^{-1} ist nur bei F_{10} noch sehr schwach ausgeprägt und verschwindet bei den anderen „Komplexen“.

Zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} ist eine sehr breite Absorptionsbande zu beobachten. Es handelt sich um die C-H_2-Beugeschwingung (1420 cm^{-1}), O-H-Beugeschwingung und C-H_2-Streckschwingung (1440 cm^{-1}) aus dem Polyvinylalkohol und um die B-O-Streckschwingung (1454 cm^{-1}) aus der Borsäure. Tendenziell verschiebt sich die Bande zu höheren Wellenzahlen. Es ist allerdings keine systematische Verschiebung der Wellenzahlen zu erkennen. Die Bande bei 1656 cm^{-1}, die von adsorbiertem Wasser im „Komplex“ stammt, ist bei allen „Komplexen“ zu beobachten und zeigt, das alle „Komplexe“ Wasser adsorbiert haben. Die Absorptionsbande der Acetylgruppe bei 1720 cm^{-1} ist in allen „Komplexen“ vorhanden. Sie wird bei der Komplexbildung nicht tangiert und verändert so ihre Lage und Form nicht.

Abbildung 5.4 zeigt das Schwingungsspektrum der „Komplexe (F)“ im Bereich 2000 - 4000 cm^{-1}.

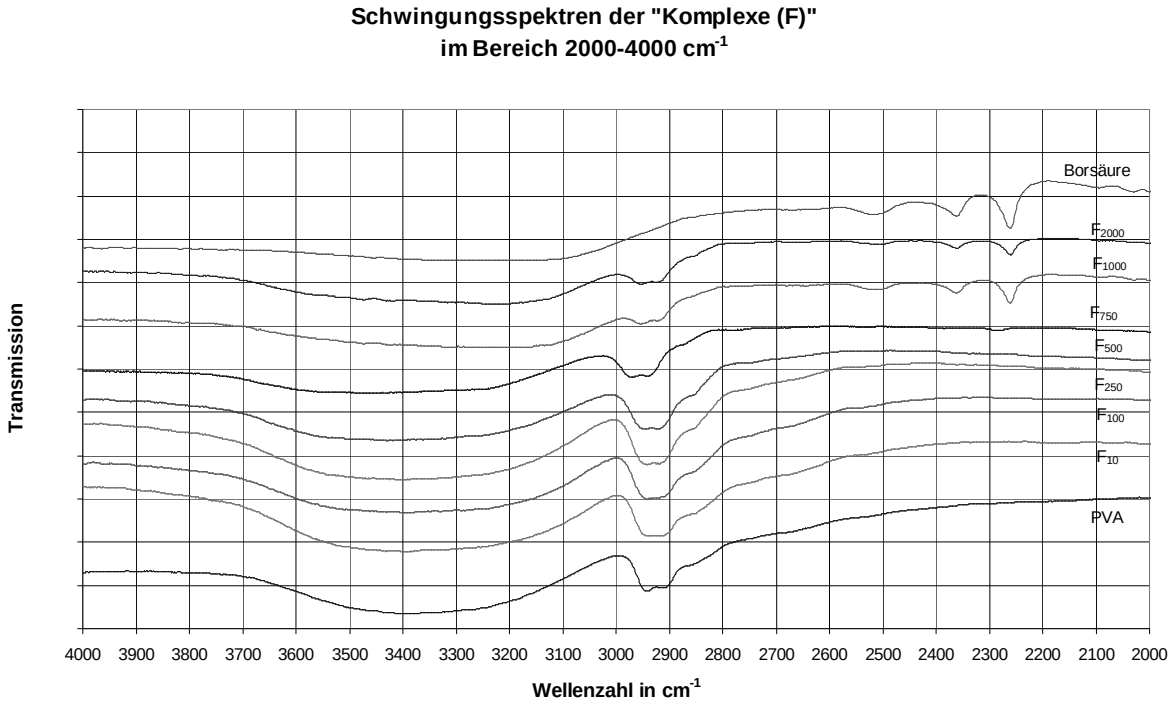


Abbildung 5.4: Schwingungsspektren der „Komplexe (F)“ im Bereich 2000 - 4000 cm^{-1}.

Die Kombinationsschwingungen bei 2262 cm^{-1}, 2361 cm^{-1} (B-O-H-Beugeschwingung + B-O-H-Beugeschwingung) und 2519 cm^{-1} (B-O-H-Beugeschwingung + B-O-Streckschwingung) sind bei den „Komplexen“ F_{1000} und F_{2000} zu beobachten.
Dies ist ein weiterer Hinweis für „freie“ Borsäure in diesen „Komplexen“.
Die symmetrische und asymmetrische C-H_2-Streckschwingung ist in allen „Komplexen“ vorhanden. Die Absorptionsbande im Bereich 2910 - 2940 cm^{-1} ist sehr breit, die beiden Schwingungen sind überlagert. Im Wesentlichen ist kein ausgeprägter systematischer Intensitätsgang zu erkennen.
Zwischen 3200 und 3600 cm^{-1} ist eine sehr breite Absorptionsbande zu beobachten, die O-H-Streckschwingung, die in allen „Komplexen“ vorkommt.

Die Schwingungsspektren der „Komplexe (F) nach der Präparationsmethode feuchte Vermischung“ zeigen bei F_{1000} und F_{2000} typische Absorptionsbanden der kristallinen Borsäure, die bei der Veresterung mit Polyvinylalkohol nicht mehr vorhanden sein dürften. Die entstandenen Verbindungen werden neben den „Monodiol-Komplexen“ auch einen Anteil an „freier“ Borsäure enthalten. Sie unterscheiden sich somit von den anderen „Komplexen“ F_{10} - F_{750}. In der Diskussion sind sie daher separat von den anderen „Komplexen“ zu betrachten.

Die Absorptionsbanden bei 665 cm^{-1} und 770 cm^{-1} und die sehr schwache Bande bei 1300 cm^{-1} - als PVA-BS-Komplex-Bande vermutet - geben einen Hinweis für den sukzessiven Anstieg des Gehalts an „Monodiol-Komplexen“ in den Verbindungen. Die anderen Absorptionsbanden bestätigen das Vorhandensein der erwarteten Schwingungen im „Komplex“.

5.1.4 Schwingungsspektren der „Komplexe (T)“

Die IR-Spektren der „Komplexe“ T_{10} - T_{2000} mit PVA und Borsäure zeigen die Abbildungen 5.5 und 5.6.

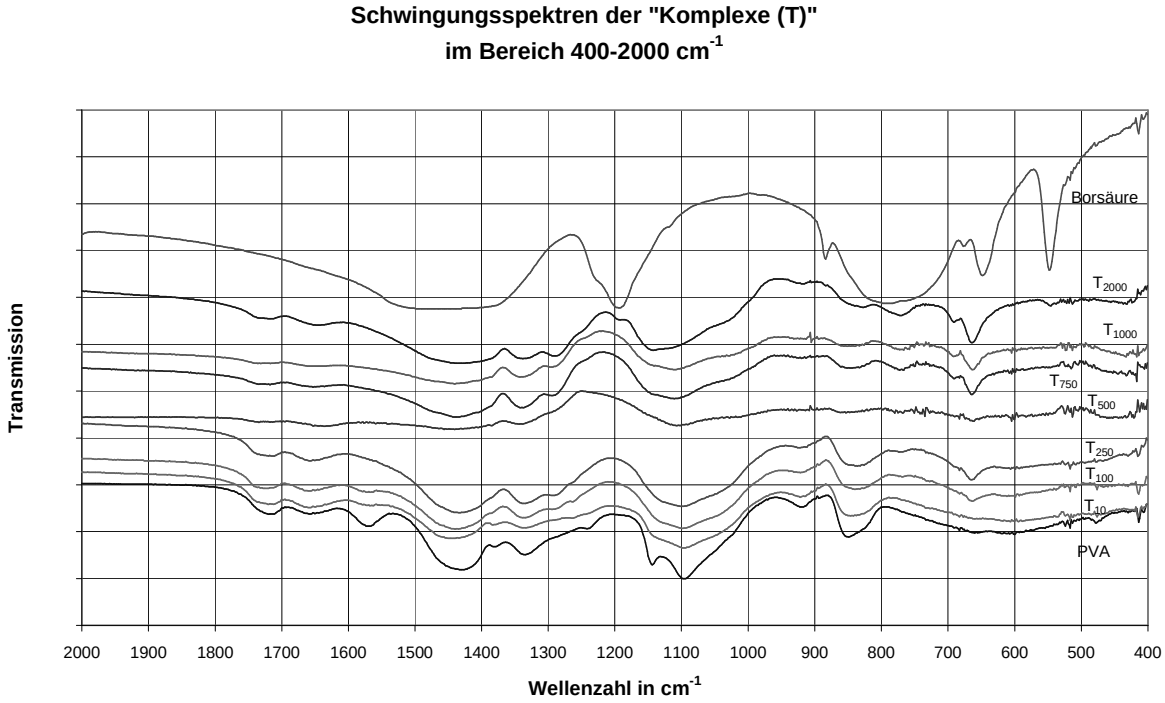


Abbildung 5.5: Schwingungsspektren der „Komplexe (T)“ im Bereich 400 - 2000 cm^{-1}.

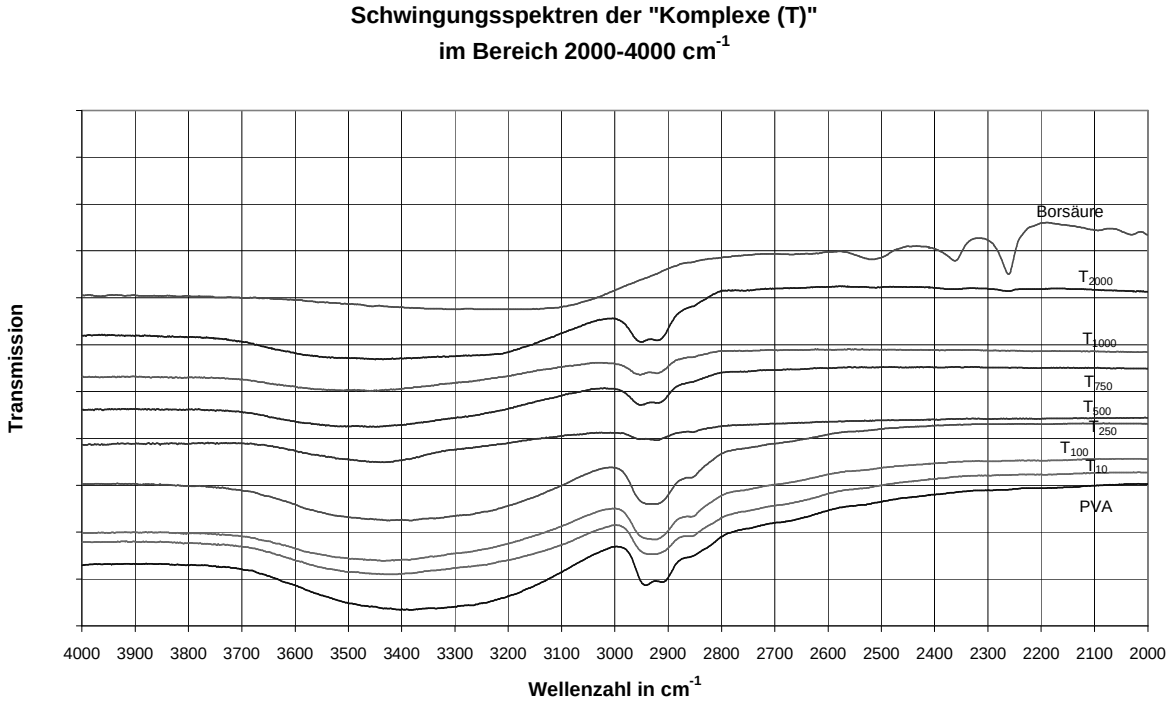


Abbildung 5.6: Schwingungsspektren der „Komplexe (T)“ im Bereich 2000 - 4000 cm^{-1}.

Die Banden der „Komplexe (T)“ stimmen überwiegend mit den Absorptionsbanden der „Komplexe (F)“ überein. Das Spektrum des „Komplexes“ T_{500} fällt deutlich aus dem allgemeinen Gang heraus. Ursache hierfür ist wahrscheinlich, dass sich die Probe aufgrund ihrer Härte und Zähigkeit sehr schlecht zerkleinern ließ, so dass der sich auf das Spektrum auswirkende Gehalt an „Komplex“ vermutlich sehr klein war. Deutliche Unterschiede gibt es bei den mit hoher Borsäurekonzentration präparierten „Komplexen“ T_{1000} und T_{2000}.
Beim „Komplex“ T_{1000} sind die Banden 851 cm^{-1} (C-H_2-Schaukelschwingung), 1109 cm^{-1} (C-O-Streckschwingung) und 3386 cm^{-1} (O-H-Streckschwingung vom PVA) im Gegensatz zum „Komplex“ F_{1000} zu erkennen. Es fehlen die Absorptionsbanden 548 cm^{-1} (B-O-Beugeschwingung), 884 cm^{-1} (symmetrische B-O-Streckschwingung), 1193 cm^{-1} (B-O-H-Beugeschwingung), 2262 cm^{-1}, 2361 cm^{-1} und 2519 cm^{-1} (Kombinationsschwingungen), 3191 cm^{-1} (O-H-Streckschwingung der Borsäure), die Charakteristika für Schwingungen der kristallinen Borsäure sind. Die beobachteten Schwingungsfrequenzen lassen den Schluss zu, dass keine „freie“ Borsäure im „Komplex“ gebunden ist.
Beim „Komplex“ T_{2000} sind die Kombinationsschwingungen 2262 cm^{-1}, 2361 cm^{-1} und 2519 cm^{-1} sehr schwach zu erkennen. Ob „freie“ Borsäure mit im „Komplex“ gebunden ist, kann mit Hilfe der Ergebnisse der IR-Spektroskopie nicht eindeutig beantwortet werden.

Die IR-Spektren der „Komplexe der Präparationsmethode trockene Vermischung (T)“ zeigen im Wesentlichen die gleichen Absorptionsbanden wie die „Komplexe der Präparationsmethode feuchte Vermischung (F)“. Unterschiede gibt es - wie schon erwähnt - bei den „Komplexen“ mit hohem Borsäuregehalt. Hier sind charakteristische Absorptionsbanden der Borsäure nicht vorhanden (Ausnahme sind die sehr schwachen Kombinationsschwingungen bei 2262 cm^{-1}, 2361 cm^{-1} und 2519 cm^{-1} bei T_{2000}). „Freie“ Borsäure wird in diesen „Komplexen“ vermutlich bei der Präparation nicht mitgerissen worden sein.

5.2 Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$

Bei der Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ aus thermoanalytischen Diagrammen wird eine Basislinie benötigt, die das Gebiet der latenten Wärme (Umwandlungswärme) oder Reaktionsenthalpie von der „fühlbaren Wärme“ (in der Wärmekapazität c_p gespeicherte Wärme) abtrennt. Bei nicht überlappenden Peaks ohne wesentliche Verschiebung der DSC-Kurve - d.h. ohne c_p-Änderung über den betrachteten Effekt - wird allgemein die Verbindungsgerade von einem Punkt vor dem Effekt zu einem Punkt nach dem Effekt verwendet. In Fällen mit deutlicher c_p-Änderung ist die „Integral-Basislinie“ optimal, welche der c_p-Änderung durch das thermische Ereignis proportional zum Umsatz Rechnung trägt. Die Änderungen der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ (im Folgenden „Enthalpie“ genannt) erhält man durch Integration der Fläche zwischen Basislinie und Messkurve. Die Enthalpie/Zeit-Diagramme werden mit Hilfe der vorgegebenen Heizrate in Wärmefluss/Temperatur-Diagramme umgerechnet (siehe Gleichungen (15) und (16), Seite 73).

5.2.1 Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ von Borsäure

Abbildung 5.7 zeigt die Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie von Borsäure. Anfang und Ende der Messkurve zeigen annähernd den gleichen molaren Wärmefluss, so dass die Basislinie fast parallel zur Abszisse verläuft. Die Ergebnisse der TG-Kurve zeigen im betrachteten Temperaturintervall einen Massenverlust. Als Folge hiervon würde man eine Änderung der Wärmekapazität der Probe erwarten. Bei höheren Temperaturen wird die molare Wärmekapazität - bedingt durch Anregung höherer frequenter Schwingungen im Molekül - anwachsen. Im Rahmen der Messgenauigkeit scheinen sich beide Effekte zufällig gerade zu kompensieren, so dass der molare Wärmefluss am Anfang und am Ende in etwa gleich groß ist und somit die Basislinie fast waagerecht verläuft.

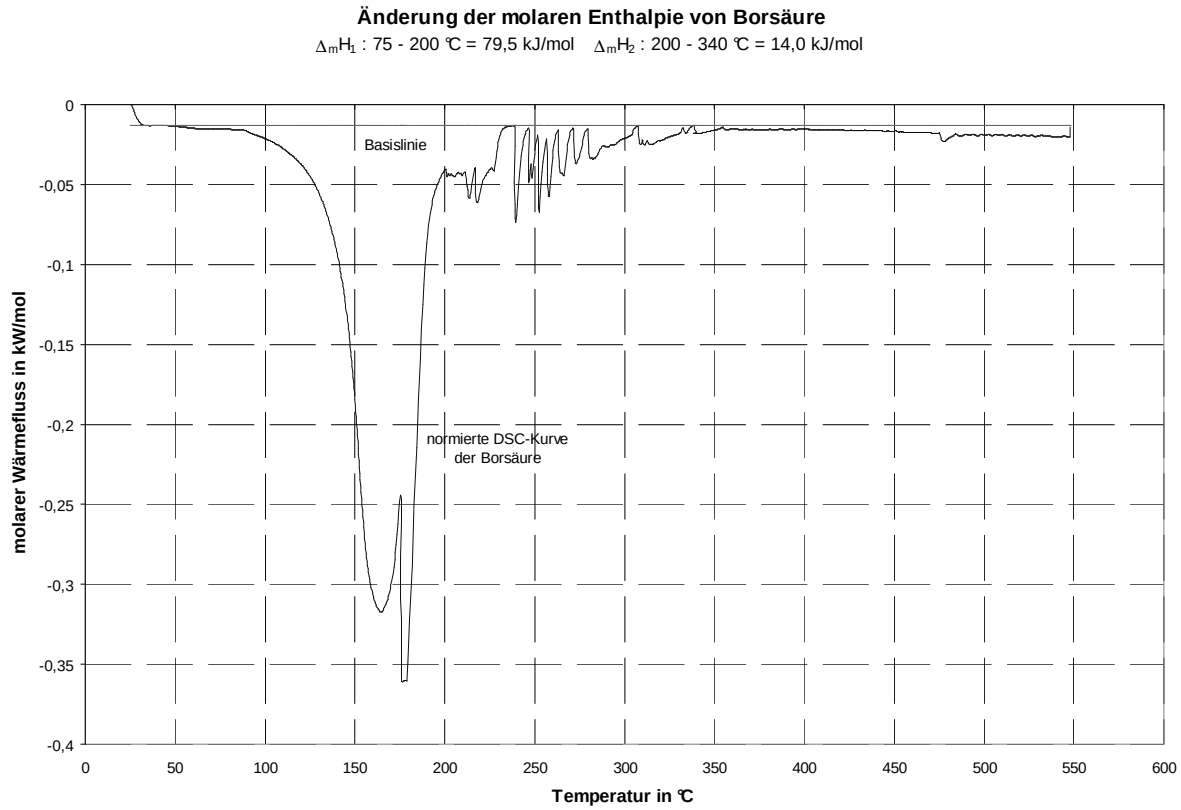


Abbildung 5.7: Änderung der molaren Enthalpie von Borsäure.

Mit Hilfe der normierten DTG-Kurve der Borsäure (Abb. 4.13; Seite 44) werden die Integrationsgrenzen zu 75 - 200 °C und 200 - 340 °C festgelegt. Eine weitere Unterteilung des ersten Intervalls erscheint aufgrund der Überlappung der beiden thermischen Ereignisse als nicht sinnvoll. Im ersten Intervall ergibt sich eine Änderung der molaren Enthalpie von $(79{,}5 \pm 2{,}0)$ kJ·mol^{-1}, im zweiten Intervall von $(14{,}0 \pm 2{,}0)$ kJ·mol^{-1}.
(generell: In den Abbildungen sind die molaren Enthalpien mit dem Index „m“ für molar versehen, $\Delta_m H$).

Tabelle 5.3: Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ von Borsäure.

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
75-200	$79{,}5 \pm 2{,}0$
200-340	$14{,}0 \pm 2{,}0$
75-340	$93{,}5 \pm 4{,}0$

5.2.2 Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ von Polyvinylalkohol und den „Komplexen“ F_{10} - F_{750} und T_{10} - T_{2000}

Bei PVA und den „Komplexen“ verläuft schon bei niedrigen Temperaturen die Messkurve nicht parallel zur Abszisse. In diesem Temperaturbereich zeigen die TG-Untersuchungen bereits Massenverluste der Proben. In der Literatur [13 - 15] wird dieser Massenverlust als Desorption von Wasser interpretiert. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Wärmefluss durch die Wasserabgabe. Eine Basislinie ist somit in diesem Temperaturbereich schwer zu konstruieren. Ab 200 °C werden weitere thermische Ereignisse beobachtet, die zum Teil mit erheblichen Massenverlusten verbunden sind. Hier können die Verbindungsgerade vor und nach dem thermischen Effekt (ohne Massenverlust) und die “Integral-Basislinie“ (mit Massenverlust) eingesetzt werden.

Am Beispiel des Polyvinylalkohols wird die Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ in den jeweiligen Temperaturbereichen (Abb. 5.8) explizit gezeigt.

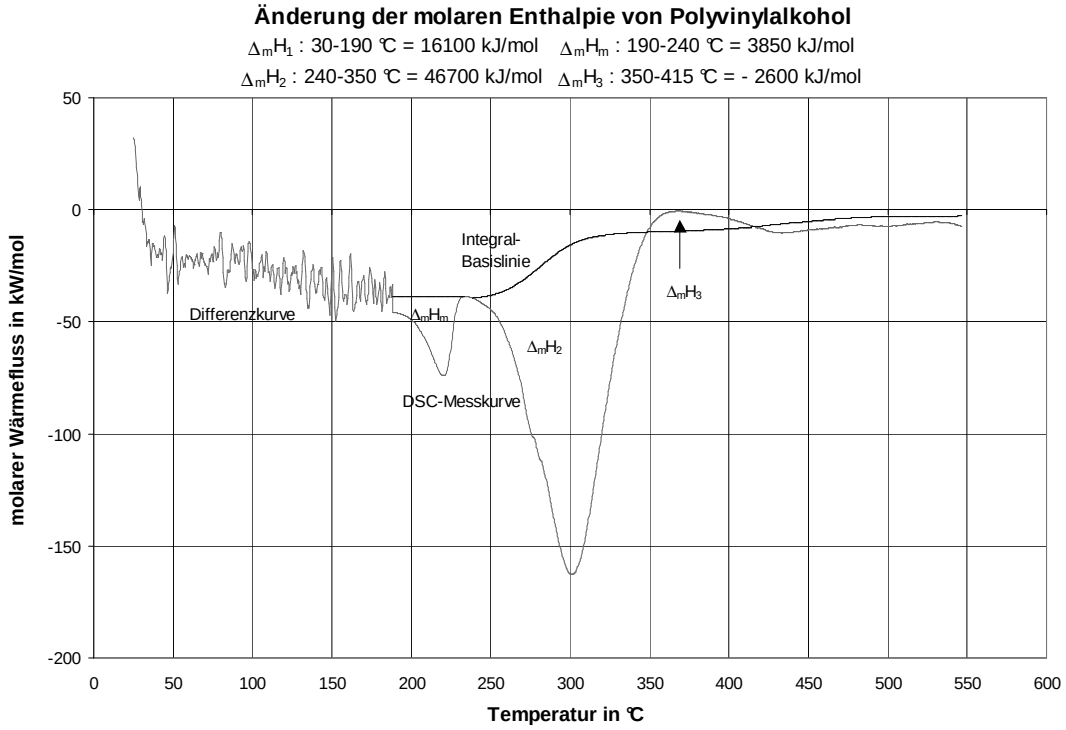


Abbildung 5.8: Änderung der molaren Enthalpie von Polyvinylalkohol.

Im ersten Temperaturbereich von 30 - 190 °C verliert PVA physikalisch gebundenes Wasser. Der molare Wärmefluss $\overline{\dot{Q}}_{des.}$, der durch die Desorption des Wassers bedingt ist, kann mit Hilfe der DTG-Kurven des Polyvinylalkohols und der molaren Verdampfungsenthalpie von Wasser abgeschätzt werden. Dabei wird die Verdampfungsenthalpie des Wassers als untere Grenze für die Desorptionsenthalpie verwendet. Dann gilt:

$$\overline{\dot{Q}}_{des.} = \frac{\frac{\Delta\overline{m} \cdot \Delta_v \overline{H}^{\ominus}(H_2O)[100\,°C]}{\Delta\bar{t}}}{M_{H_2O}} \qquad (12)$$

$\Delta\overline{m}/\Delta\bar{t}$: Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge

$\Delta_v \overline{H}^{o}(H_2O)[100\,°C]$: molare Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100 °C

$M(H_2O)$: Molmasse von Wasser

Die Differenz der Messkurven von $\overline{\dot{Q}}_{PVA}$ - $\overline{\dot{Q}}_{des.}$ (in Abb. 5.8, Seite 71, „Differenzkurve“ genannt) ergibt den molaren Wärmefluss zur PVA-Probe ohne desorbierendes Wasser.
Bei PVA, den „Komplexen“ F_{10} - F_{750} und T_{10} - T_{2000} zeigt die „Differenzkurve“ keine weiteren thermischen Effekte in diesem Temperaturintervall. Ausnahme bilden die „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000}, die separat behandelt werden (Kapitel 5.2.3; Seite 77).
Die Bestimmung der Desorptionsenthalpie $\Delta\overline{H}_1$ des Wassers pro Mol Polyvinylalkohol zeigt Gleichung (13).

$$\Delta\overline{H}_1 = \frac{M_{PVA,ads.} \cdot \Delta m_1 \cdot \Delta_v \overline{H}^{\ominus}(H_2O)[100\,°C]}{M_{H_2O} \cdot m(EW)} \qquad (13)$$

$\Delta\overline{H}_1$: Desorptionsenthalpie des Wassers pro Mol PVA

$M_{PVA,ads.}$: Molmasse von Polyvinylalkohol mit adsorbiertem Wasser

Δm_1 : Massenverlust im 1.Temperaturintervall

$\Delta_v \overline{H}^{o}(H_2O)[100\,°C]$: molare Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 100 °C

$M(H_2O)$: Molmasse von Wasser

$m(EW)$: Masse der Einwaage

Fehlerquellen sind die Bestimmung der Molmasse von Polyvinylalkohol mit Hilfe der TG-Kurve, der Massenverlust im ersten Temperaturbereich und die molare Verdampfungsenthalpie des Wassers, die temperaturabhängig ist. Hinzu kommt, dass die Verdampfungsenthalpie des Wassers als untere Grenze für die Desorptionsenthalpie verwendet wird.

Die untere Grenze für die Desorptionsenthalpie $\Delta\overline{H}_1$ des Wassers auf ein Mol PVA bezogen, die aus Δm_1 (TG) und $\Delta_v \overline{H}^o$ (H_2O)[100 °C] ermittelt wird, beträgt für Polyvinylalkohol (16100 ± 2750) kJ·mol^{-1} und ist eine Abschätzung.

Im Temperaturintervall von 190 - 240 °C tritt beim PVA und den „Komplexen“ F_{10}, T_{10} sowie T_{100} ein thermisches Ereignis auf, bei dem in der TG-Kurve kein Massenverlust beobachtet wird. Hierbei handelt es sich um eine Phasenumwandlung, welche in der Literatur [10, 11] als Schmelzen beschrieben wird. Hier wird die Verbindungsgerade zwischen Anfang und Ende des thermischen Ereignisses als Basislinie verwendet. Bei den anderen „Komplexen“ ist ein Schmelzen nur in Verbindung mit einer Zersetzung zu vermuten, da alle thermischen Ereignisse mit einem Massenverlust verbunden sind. Im weiteren Temperaturverlauf treten thermische Ereignisse mit Massenverlusten auf. Mit Hilfe des Massenquotienten aus der TG-Kurve wird eine „umsatzproportionale Wärmekapazitätsänderung“ und so ein Wärmefluss bestimmt, der die „Integral-Basislinie“ bildet. Dies ist eine Abschätzung, da eine konstante massenbezogene Wärmekapazität angenommen wird. Der molare Wärmefluss $\overline{\dot{Q}}_{IB}$[DSC] der „Integral-Basislinie“ errechnet sich nach Gleichung (14):

$$\overline{\dot{Q}}_{IB}[DSC] = \overline{\dot{Q}}(T_o) \cdot \frac{m(T)}{m(T_o)} \tag{14}$$

$\overline{\dot{Q}}_{IB}$[DSC] : molarer Wärmefluss der „Integral-Basislinie“

$\overline{\dot{Q}}(T_o)$: molarer Wärmefluss bei der Starttemperatur T_o

m (T) : Masse bei der Temperatur T

m (T_o) : Masse bei der Starttemperatur T_o

Die Integration der Fläche unterhalb oder oberhalb dieser Basislinie liefert die Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_{DSC}$ für das thermische Ereignis (Gleichung (15)):

$$\Delta\overline{H}_{DSC} = \int_{t_o}^{t_E} \left(\overline{\dot{Q}}(t) - \overline{\dot{Q}}_{IB}[DSC](t) \right) dt \tag{15}$$

Mit $dt = \frac{dT}{\dot{T}}$ ergeben sich die angezeigten molaren Wärmefluss/Temperatur-Diagramme.

$$\Delta\overline{H}_{DSC} = \frac{1}{\dot{T}} \cdot \int_{T_o}^{T_E} \left(\overline{\dot{Q}}(T) - \overline{\dot{Q}}_{IB}[DSC](T) \right) dT \tag{16}$$

Ist das thermische Ereignis beendet, sollte die Messkurve mit der Basislinie zusammenkommen. Dies ist bei PVA und den PVA-Borsäure-Komplexen bei ca. 450 °C der Fall; bis zu dieser Temperatur sind verschiedene thermische Ereignisse hintereinander geschaltet. Oberhalb von 450 °C sind in den DTG-Kurven keine nennenswerten Massenverluste mehr zu beobachten. Bereits geringe Änderungen der Oberflächengüte des Tiegels können bei diesen Temperaturen größere Einflüsse auf die Basislinie haben, so dass eine Auswertung der Änderung der molaren Enthalpie nur bei deutlich erkennbaren Peaks sinnvoll ist.

Die nachfolgende Tabelle 5.4 zeigt die so ermittelte Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ mit denen in Kapitel 6 ermittelten Fehlern (minus bedeutet: exotherme Enthalpieänderung).

Tabelle 5.4: Änderung der molaren Enthalpie von Polyvinylalkohol und den „Komplexen“.

Polyvinylalkohol:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-190	16100 ± 2750
190-240	3850 ± 250
240-350	46700 ± 3700
350-415	- 2600 ± 250
30-415	64050 ± 6950

„Komplex“ F_{10}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-180	5200 ± 1400
180-245	3400 ± 100
245-370	28200 ± 1450
370-430	- 5300 ± 300
30-430	31500 ± 3250

„Komplex“ F_{100}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-275	26750 ± 4700
275-375	20150 ± 450
375-430	- 6700 ± 250
30-430	40200 ± 5400

„Komplex“ F_{250}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-295	32800 ± 5650
295-365	9000 ± 1350
365-425	- 10650 ± 3650
30-425	31150 ± 10650

„Komplex“ F_{500}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-270	28450 ± 2400
270-375	9100 ± 350
375-425	- 9100 ± 600
30-425	28450 ± 3350

„Komplex“ F_{750}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-295	29650 ± 3300
295-375	1550 ± 400
375-425	- 9100 ± 1550
30-425	22100 ± 5250

„Komplex“ F_{1000}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-350	54500 ± 8800
80-180	9750 ± 1500
350-430	- 13900 ± 700
30-430	50350 ± 11000

„Komplex“ F_{2000}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-345	67650 ± 8900
80-180	13000 ± 1600
345-430	- 8700 ± 1400
30-430	71950 ± 11900

„Komplex“ T_{10}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-180	10050 ± 2350
180-255	2950 ± 150
255-365	27000 ± 1900
365-430	- 4800 ± 600
30-430	35200 ± 5000

„Komplex“ T_{100}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-165	18300 ± 4200
165-245	2550 ± 100
245-355	20900 ± 250
355-425	- 6500 ± 150
30-425	35250 ± 4700

„Komplex“ T_{250}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-280	17950 ± 3500
280-375	8900 ± 350
375-450	- 7750 ± 550
30-450	19100 ± 4400

„Komplex“ T_{500}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-265	25950 ± 5500
265-375	7300 ± 550
375-425	- 10150 ± 1200
30-425	23100 ± 7250

„Komplex“ T_{750}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-280	29100 ± 4650
280-375	5300 ± 100
375-425	- 9100 ± 900
30-425	25300 ± 5650

„Komplex“ T_{1000}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-290	36500 ± 7450
290-375	2400 ± 300
375-425	- 9700 ± 2050
30-425	29200 ± 9800

„Komplex“ T_{2000}:

ΔT / °C	$\Delta\overline{H}$ / kJ·mol^{-1}
30-290	33700 ± 4200
290-380	3200 ± 200
380-430	- 6600 ± 2050
30-430	30300 ± 6450

5.2.3 Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ der „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000}

Die Abbildung 5.9 zeigt das Wärmefluss/Temperatur Diagramm von „Komplex“ F_{1000}.

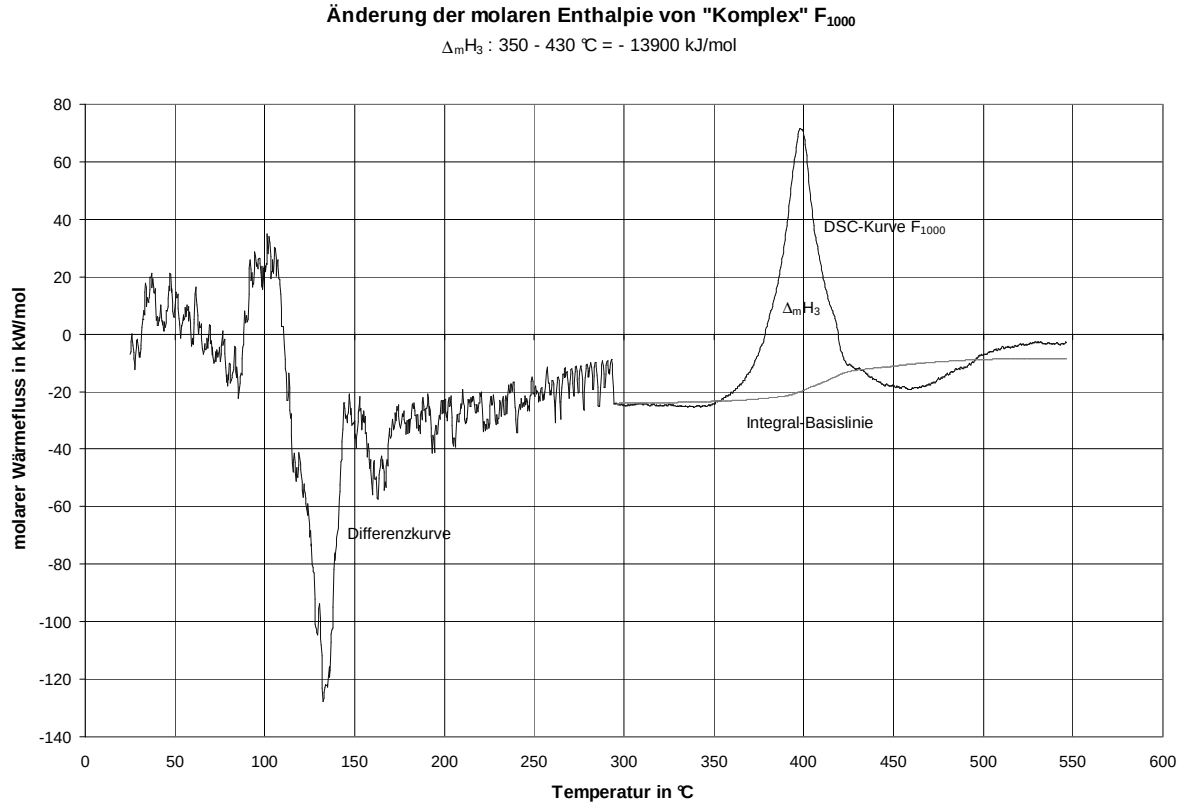


Abbildung 5.9: Änderung der molaren Enthalpie von „Komplex“ F_{1000}.

Im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 180 °C verläuft die „Differenzkurve“ nicht parallel zur Abszisse. Der ungewöhnliche Kurvenverlauf kommt dadurch zu Stande, dass der Beginn des thermischen Ereignisses in der DTG-Kurve bereits um 30 °C früher einsetzt.
Zwischen 350 °C und 430 °C wird die molare Reaktionsenthalpie mit Hilfe der „Integral-Basislinie“ berechnet. Für F_{1000} ergibt sich eine Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_3$ von - 13.900 kJ·mol^{-1}. Die Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_3$ bei F_{2000} (- 8.700 kJ·mol^{-1}) wird wie bei F_{1000} mit Hilfe der „Integral-Basislinie“ bestimmt.

Die FT-IR-Spektren zeigen bei den „Komplexen“ F_{1000} und F_{2000} typische Schwingungsfrequenzen der Borsäure. F_{1000} und F_{2000} haben im ersten Temperaturintervall in der DSC-Kurve zwei scharfe Peaks (Abb. 4.8; Seite 36), deren Kurvenform wesentliche Merkmale der Kurvenform der Borsäure aufweisen. Die Peakmaximumtemperaturen sind jedoch sowohl bei F_{1000} als auch bei F_{2000} gegenüber der reinen Borsäure zu niedrigeren Temperaturen verschoben.
Bei Latocha et al. [7] haben schon kleine Veränderungen von Heizrate und Probenmasse einen Einfluss auf die Peakform und die Peakmaximumtemperaturen von kristalliner Borsäure gezeigt. Hier befindet sich die mitgerissene „freie“ Borsäure im „Komplex“, d.h. in einer anderen molekularen Umgebung (Matrix), so dass es zu den Temperaturverschiebungen kommen kann. Dadurch ist die ermittelte „Differenzkurve“ wenig aussagekräftig (siehe Abb. 5.9; Seite 77) und somit die Bestimmung der molaren Enthalpie schwierig.

Den Massenanteil an „freier“ Borsäure im „Komplex“ kann man aus der TG-Kurve oder aus der DSC-Kurve ermitteln. Bei beiden Kurven gibt es Probleme, die „Basislinie“ festzulegen (siehe Abb. 7.8; Seite 121). Bei der Auswertung aus den jeweils drei Kurven hat sich gezeigt, dass die DSC-Kurven eine bessere Reproduzierbarkeit beim Vergleich der Peakflächen erzielen und das der Kurvenverlauf eine klarere Trennung zwischen Desorption von Wasser und dem thermischen Ereignis bedingt durch den Wasserverlust aus der Borsäure zulässt.

Deshalb wird hier die Änderung der Enthalpie der Probe bedingt durch die thermische Zersetzung der „freien“ Borsäure im „Komplex“ (als $\Delta\hat{H}_{BS,frei}$ bezeichnet) in dem Temperaturintervall von ca. 80 °C bis 180 °C mit der Änderung der Enthalpie von 1g Borsäure $\Delta\hat{H}_{BS}$ (aus den DSC-Messungen der kristallinen Borsäure; Kapitel 4.1.3; Seite 31; $\Delta\hat{H}_{BS}$ = 1300 J·g^{-1}) beim gleichen thermischen Ereignis verglichen.

Der Massenanteil der „freien“ Borsäure pro Gramm „Komplex“ wird aus dem Quotienten der Änderung der Enthalpie der Probe und der Änderung der Enthalpie von 1g Borsäure berechnet.

$$\frac{m_{BS,frei}}{1g_{"Komplex"}} = \frac{\Delta\hat{H}_{BS,frei}}{\Delta\hat{H}_{BS}} \tag{17}$$

Der resultierende Massenverlust der Probe an Wasser durch die Reaktion

$$H_3BO_3 \longrightarrow 3/2\ H_2O + 1/2\ B_2O_3$$

erhält man so zu:

$$\Delta m_{Wasser\ aus\ der\ Borsäure} = \frac{m_{BS,frei}}{M_{H_3BO_3}} \cdot \frac{3}{2}\ M_{H_2O} \tag{18}$$

Im ersten Temperaturintervall ergibt sich der Massenverlust Δm_1 der beiden „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} aus zwei Anteilen: aus der Desorption des Wassers $\Delta m_{des.\ Wasser}$ und der Zersetzung der „freien“ Borsäure $\Delta m_{Wasser\ aus\ der\ Borsäure}$.

Auf ein Gramm Einwaage bezogen lässt sich somit der verbliebene Anteil für das desorbierte Wasser ermitteln.

$$\Delta m_{des.\ Wasser} = \Delta m_1 - \Delta m_{Wasser\ aus\ der\ Borsäure} \tag{19}$$

Mit Hilfe dieser Massenanteile lassen sich die Beiträge des adsorbierten Wassers $M(H_2O)_{ads.}$ und der „freien“ Borsäure $M(BS)_{frei}$ zur Molmasse pro „Mol“ des jeweiligen „Komplexes“ abschätzen.

Tabelle 4.2 (Seite 28) zeigt, wie sich die Molmasse der „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} aus der Molmasse des gebildeten „Monodiol-Komplexes“, der Molmasse des am „Monodiol-Komplex“ adsorbierten Wassers $M(H_2O)_{ads.}$ sowie der mitgerissenen „freien“ Borsäure $M(BS)_{frei}$ zusammensetzt.

Die zusätzliche Änderung der molaren Enthalpie durch die Reaktion von Borsäure zu Bortrioxid $\Delta\overline{H}_{BS,frei}$ lässt sich mit Gleichung (20) bestimmen:

$$\Delta\overline{H}_{BS,frei} = \Delta\hat{H}_{BS,frei} \cdot M_{"Komplex"} \tag{20}$$

Tabelle 5.5 zeigt alle ermittelten Größen zur Bestimmung der zusätzlichen Änderung der molaren Enthalpie durch die Reaktion von Borsäure zu Bortrioxid $\Delta\overline{H}_{BS,frei}$ für die „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000}.

Tabelle 5.5: Parameter zur Bestimmung der zusätzlichen Änderung der molaren Enthalpie durch die Reaktion von Borsäure zu Bortrioxid $\Delta\overline{H}_{BS,frei}$ für die „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000}.

Parameter	Einheit	F_{1000}	F_{2000}
$\Delta\hat{H}_{BS,frei}$	$J \cdot g^{-1}$	80,00	100,00
$m_{BS,frei}$ / 1 g „Komplex“		0,06	0,08
$\Delta m_{\text{ Wasser aus der Borsäure}}$ / m (EW)	%	2,70	3,40
$\Delta m_{\text{des. Wasser}}$ / m (EW)	%	19,80	23,00
Δm_1	%	22,50	26,40
$M_{\text{“Komplex“}}$	$g \cdot mol^{-1}$	121.920,00	130.196,00
$\Delta\overline{H}_{BS,frei}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	9.750,00	13.000,00

6 Fehlerbetrachtung

Um Aussagen über die Genauigkeit der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen thermoanalytischen Diagramme machen zu können, sind die nachfolgenden Fehlerquellen zu diskutieren. In vielen Fällen handelt es sich um eine Fehlerabschätzung. Das liegt an der Beschaffenheit der Proben, die in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der „Komplexe“ sehr unterschiedlich sein kann (siehe Kapitel 3.1; Seite 14).

- Fehler bei der Herstellung der „Komplexe“

  Die Einwaage von PVA und Borsäure erfolgt mit einer Genauigkeit von ± 1 mg. Die Zugabe des Lösungsmittels Wasser mit einem Messzylinder hat eine Reproduzierbarkeit von ± 1 ml. Diese Fehler sind gegenüber den anderen Fehlerquellen vernachlässigbar.

- Fehler bei der Bestimmung der Peakmaximumtemperatur T_p durch die DSC

  Bei den Peakmaximumtemperaturen aus den DSC-Messungen treten im ersten Temperaturintervall Schwankungen bei einzelnen „Komplexen“ bis zu 20 °C auf. Grund dafür ist der Vorgang der Desorption, der durch Desorptionskinetik und Stofftransport gesteuert wird. Somit erhält man hier durch die Peakmaximumtemperaturen wenige Informationen. Die Integration der Fläche und die daraus berechnete Änderung der molaren Enthalpie sind für die Interpretation der Ergebnisse interessanter.

  In den weiteren Temperaturbereichen ist die Schwankungsbreite kleiner (ΔT_p = 10 °C).

  Der Hauptfehler bei der Bestimmung der Peakmaximumtemperaturen liegt in der Probenbeschaffenheit. Weitere Einflussgrößen für eventuelle Schwankungen der Peakmaximumtemperatur sind die Heizrate, die auf ± 0,1 °C eingestellt werden kann; die Durchflussgeschwindigkeit des Gases Stickstoff, dessen Fehler bei ± 10 ml/min liegt; der Wärmeübergang zwischen Probe und Umgebung, die Wärmeleitfähigkeit, die Wärmekapazität und der Temperaturgradient innerhalb der Probe. Diese Fehler sind gegenüber dem Fehler, der durch die Beschaffenheit der Proben entsteht, zu vernachlässigen.

- Fehler bei der Bestimmung des Wärmeflusses durch die DSC

  Nach der Durchführung der Kalibrierung wird eine Genauigkeit von ± 0,5 % laut Hersteller bei den Wärmeflüssen erreicht.

- Fehler bei der Bestimmung des Massenverlustes der Proben durch die Thermowaage
  Der Fehler bei der Bestimmung der Kinetik des Massenverlustes der Proben durch die Thermowaage hängt von der Probenbeschaffenheit ab. Trotz der unterschiedlichen Korngröße verschiedener Proben desselben „Komplexes“ ist eine relativ gute Reproduzierbarkeit für den Massenverlust Δm zu beobachten. Der Fehler liegt bei ± 2 %.

- Fehler bei der Bestimmung der Peakmaximumtemperatur PT durch die Thermowaage
  Es treten sehr große Schwankungen (bis zu 35 °C) bei einigen „Komplexen“ im ersten Temperaturintervall auf. Der größte Fehler resultiert auch hier aus der Beschaffenheit der Proben. Eventuelle Schwankungen der anderen eingestellten Einflussgrößen (Wärmeübergang durch Konvektion und Strahlung vom Ofen auf die Probe; Wägeungenauigkeit; Gasdurchfluss, Heizrate) können vernachlässigt werden. In den weiteren Temperaturbereichen ist der Fehler der Peakmaximumtemperatur kleiner. Die größte beobachtete Abweichung zwischen Proben desselben „Komplexes“ beträgt ± 5 °C. Die Korrelation der Peakmaximumtemperaturen aus den DSC-Kurven und den DTG-Kurven spielt für die Interpretation der Ergebnisse eine Rolle; hier sind teilweise Abweichungen von 30 °C zwischen T_p und PT zu beobachten, was nicht auf Messfehler oder Abweichungen zwischen Proben desselben „Komplexes“ zurückgeführt werden kann.

- Fehler bei der Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$
  Der Fehler bei der Bestimmung der molaren Enthalpie wird hauptsächlich durch die Festlegung der Basislinie hervorgerufen. Die drei verschiedenen Auswertemethoden („Basislinie“ der Borsäure; „Differenzkurve“; „Integral-Basislinie“) ergeben unterschiedliche Fehler.
  Die „Basislinie“ der Borsäure wird als die Verbindungsgerade vom Startpunkt bis zum Endpunkt des thermischen Ereignisses, welche tangential beginnt und endet, festgelegt. Start- und Endpunkt sind mit einem Fehler behaftet. Bei einer Toleranz von 5 °C für den Beginn und das Ende des thermischen Ereignisses ergibt sich für die Änderungen der molaren Enthalpie der Borsäure ein maximaler Fehler von ± 2 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Die Fehlerabschätzung für die molare Enthalpie von Polyvinylalkohol und den „Komplexen“ wird in den ersten Temperaturbereich („Differenzkurve“) und die weiteren Temperaturbereiche („Integral-Basislinie“) unterteilt. Die Fehler bei der Bestimmung der molaren Schmelzenthalpie und der zusätzlichen molaren Enthalpie, hervorgerufen durch „freie“ Borsäure bei den „Komplexen“ F_{1000} und F_{2000}, werden separat aufgeführt.

Fehlerabschätzung im ersten Temperaturbereich

Die Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie im ersten Temperaturintervall von Polyvinylalkohol und den „Komplexen“ setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen (siehe Kapitel 5.2.2; Gleichung 13; Seite 72). Die Fehler sind in Tabelle 6.1 (Seite 84) zusammengefasst.

Bei der Auswertung muss im Temperaturbereich bis 190 °C (PVA) bzw. bis 300 °C (F_{2000}) der Massenverlust der Proben (bestimmt durch TG-Messungen) und die Desorptionsenthalpie von Wasser berücksichtigt werden. Dabei wird die molare Verdampfungsenthalpie des Wassers als untere Grenze für die Desorptionsenthalpie verwendet, was eine systematische Fehlerquelle bei allen Verbindungen beinhaltet. Angesichts der hier verbundenen Unsicherheit wurde die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie des Wassers bei der Bestimmung der Änderung der molaren Enthalpie in diesem Temperaturbereich vernachlässigt.

Der prozentuale Anteil des Massenverlustes $\Delta m_1(\%) = \Delta m_1 / m(EW)$ der Proben hat zwischen den drei Einzelmessungen desselben „Komplexes“ Abweichungen, die Tabelle 6.1 in Spalte 3 (SB) angegeben sind. Daraus ergeben sich die absoluten und relativen Fehler für PVA und die „Komplexe“ (direkt durch Δm_1 und indirekt bei der Molmasse des „Komplexes“), die in Tabelle 6.1, Spalte 4, zusammengefasst sind.

Wenn die Desorptionsenthalpie eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit wie die molare Verdampfungsenthalpie hätte, würde durch die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit ein Fehler entstehen, der in Tabelle 6.1, Spalte 5, als ($\Delta \overline{H}$ = f(T)) angegeben ist.

Den additiv zusammengesetzten Gesamtfehler zeigen die Spalte 6 (in $kJ \cdot mol^{-1}$) und Spalte 7 (in %).

Tabelle 6.1: Fehlerabschätzung der Desorptionsenthalpie des Wassers pro Mol PVA $\Delta\overline{H}_1$ im ersten Temperaturbereich.

	$\Delta\overline{H}_1$	SB Δm_1	abs. Fehler	rel. Fehler	Fehler $\Delta\overline{H}=f(T)$	abs. Fehler	ges. Fehler	ges. Fehler
	$kJ \cdot mol^{-1}$	%	$kJ \cdot mol^{-1}$	%	%	$kJ \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	%
PVA	16100	1,0	1950	12,1	5,0	800	2750	17,1
F_{10}	5200	1,0	1150	22,1	4,8	250	1400	26,9
F_{100}	26750	1,5	3400	12,7	4,9	1300	4700	17,6
F_{250}	32800	1,6	4000	12,2	5,0	1650	5650	17,2
F_{500}	28450	0,4	1000	3,5	4,9	1400	2400	8,4
F_{750}	29650	0,6	1850	6,2	4,9	1450	3300	11,0
F_{1000}	54500	1,8	6100	11,2	5,0	2650	8800	16,1
F_{2000}	67650	1,8	5550	8,2	5,0	3400	8900	13,1
T_{10}	10050	1,0	1850	18,4	5,0	500	2350	23,4
T_{100}	18300	1,6	3300	18,0	4,9	900	4200	23,0
T_{250}	17950	1,2	2600	14,5	5,0	900	3500	19,5
T_{500}	25950	1,7	4200	16,2	5,0	1300	5500	21,2
T_{750}	29100	1,2	3200	11,0	5,0	1450	4650	16,0
T_{1000}	36500	2,0	5650	15,5	4,9	1800	7450	20,4
T_{2000}	33700	0,9	2500	7,4	5,0	1700	4200	12,5

Die Bestimmung der molaren Schmelzenthalpie $\Delta\overline{H}_m$ erfolgt durch Integration zwischen „Basislinie“ und DSC-Messkurve. Der Startpunkt der Integrationsgrenze T_o ist schwer zu bestimmen, da die „Differenzkurve“ aufgrund des DTG-Signales verrauscht ist. Die Tabelle 6.2 zeigt die maximale Abweichung durch Variation des Startpunktes der Integrationsgrenze T_o um 5 °C nach dem Glätten der „Differenzkurve“.

Tabelle 6.2: Fehlerabschätzung der molaren Schmelzenthalpie $\Delta\overline{H}_m$ von PVA, F_{10}, T_{10} und T_{100}.

	PVA	F_{10}	T_{10}	T_{100}
$\Delta\overline{H}_m$ / kJ·mol^{-1}	3850	3400	2950	2550
$\Delta\overline{H}_m$ / kJ·mol^{-1} maximale Abweichung	250	100	150	100
Fehler / %	6,5	2,9	5,1	3,9

Bei der Berechnung der zusätzlichen molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_{BS}$ der „freien“ Borsäure der „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} ist eine Fehlerquelle die Bestimmung der auf 1 g Masse bezogene Enthalpieänderung $\Delta\hat{H}_{BS}$, die auf ± 20 J·g^{-1} bei der Borsäure und auf ± 10 J·g^{-1} bei den „Komplexen“ genau bestimmt werden kann. Eine weitere Fehlerquelle ist der Massenverlust Δm_1, der eine Schwankungsbreite von jeweils ± 1,8 % (siehe Tabelle 6.1) aufweist.

Für die zusätzliche Änderung der molaren Enthalpie durch die Reaktion von Borsäure zu Bortrioxid $\Delta\overline{H}_{BS,frei}$ für die „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} ergeben sich dadurch folgende Fehler:

$F_{1000} = (9750 \pm 1500)$ kJ·mol^{-1} $F_{2000} = (13000 \pm 1600)$ kJ·mol^{-1}

Fehlerabschätzung im zweiten und dritten Temperaturbereich

Die Änderung der molaren Enthalpie in den weiteren Temperaturbereichen wird mit Hilfe der „Integral-Basislinie“ bestimmt. Der Hauptfehler liegt dabei in der Festlegung der „Integral-Basislinie“. Die thermischen Ereignisse haben in den DSC- und DTG-Kurven unterschiedliche Onset-Temperaturen. Diese Unterschiede sind nicht durch Messfehler erklärbar. Dadurch ergibt sich eine Unsicherheit bei der Festlegung der unteren Integrationsgrenze von Gleichung (16) (Seite 73).

$$\Delta\overline{H}_{DSC} = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_o}^{T_E} \left(\overline{\dot{Q}}(T) - \overline{\dot{Q}}_{IB}[DSC](T) \right) dT \qquad (16)$$

Die maximale Abweichung ergibt sich, wenn anstelle T_o aus der DSC-Kurve die Starttemperatur T_o aus der DTG-Kurve für die Berechnung von $\overline{\dot{Q}}_{IB}$ und daraus $\Delta\overline{H}$ herangezogen wird. Dafür gilt:

$$\overline{\dot{Q}}_{IB}[DTG](T) = \overline{\dot{Q}}(T_o) \cdot \frac{m(T)}{m(T_0)} \qquad (21)$$

mit T_o aus der DTG-Kurve.

Die Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_{DTG}$ erhält man aus Gleichung (22):

$$\Delta\overline{H}_{DTG} = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_o}^{T_E} \left(\overline{\dot{Q}}(T) - \overline{\dot{Q}}_{IB}[DTG](T) \right) dT \qquad (22)$$

Der resultierende Fehler bei der Änderung der molaren Enthalpie ergibt sich zu:

$$\left| \Delta\overline{H}_{Fehler} \right| = \Delta\overline{H}_{DSC} - \Delta\overline{H}_{DTG}$$

Ein weiterer Fehler entsteht durch die Annahme, dass die massenbezogene Wärmekapazität konstant bleibt. Der hieraus resultierende Fehler ist vermutlich klein gegenüber dem Fehler, der sich bei der Festlegung der „Integral-Basislinie“ ergibt.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Fehlerabschätzung $|\Delta\overline{H}_{Fehler}|$ im zweiten (Tabelle 6.3) und im dritten (Tabelle 6.4) Temperaturintervall.

Tabelle 6.3: Fehlerabschätzung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ im zweiten Temperaturbereich.

Substanz	ΔT_2 °C	T_o (DSC) °C	$\Delta\overline{H}_{DSC}$ kJ·mol^{-1}	T_o (DTG) °C	$\Delta\overline{H}_{DTG}$ kJ·mol^{-1}	$\lvert\Delta\overline{H}_{Fehler}\rvert$ kJ·mol^{-1}	Fehler %
PVA	240-340	239	46700	218	43000	3700	7,9
F_{10}	245-370	243	28200	232	26750	1450	5,1
F_{100}	275-375	273	20150	277	20600	450	2,2
F_{250}	295-365	293	9000	265	7650	1350	15,1
F_{500}	270-375	271	9100	278	9450	350	3,8
F_{750}	295-375	296	1550	311	1950	400	25,9
T_{10}	255-365	254	27000	239	25100	1900	7,1
T_{100}	245-355	245	20900	248	21150	250	1,2
T_{250}	280-375	279	8900	272	8550	350	3,7
T_{500}	265-375	264	7300	278	7850	550	7,8
T_{750}	280-375	279	5300	283	5400	100	2,2
T_{1000}	290-375	291	2400	305	2700	300	12,2
T_{2000}	290-380	292	3200	301	3400	200	5,5

Tabelle 6.4: Fehlerabschätzung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_3$ im dritten Temperaturbereich.

Substanz	ΔT_3 °C	T_o (DSC) °C	$\Delta\overline{H}_{DSC}$ kJ·mol^{-1}	T_o (DTG) °C	$\Delta\overline{H}_{DTG}$ kJ·mol^{-1}	$\lvert\Delta\overline{H}_{Fehler}\rvert$ kJ·mol^{-1}	Fehler %
PVA	350-415	239	- 2600	218	- 2850	250	9,6
F_{10}	370-430	243	- 5300	232	- 5600	300	6,1
F_{100}	375-430	273	- 6700	277	- 6450	250	3,6
F_{250}	365-425	293	- 10650	265	- 14300	3650	25,1
F_{500}	375-425	271	- 9100	278	- 8500	600	6,6
F_{750}	375-425	296	- 9100	311	- 7550	1550	16,9
F_{1000}	350-430	296	- 13900	307	- 13200	700	5,0
F_{2000}	345-430	297	- 8700	311	- 7300	1400	16,1
T_{10}	365-430	254	- 4800	239	- 5400	600	13,0
T_{100}	355-425	245	- 6500	248	- 6350	150	2,0
T_{250}	375-450	279	- 7750	272	- 8300	550	7,1
T_{500}	375-425	264	- 10150	278	- 8950	1200	11,9
T_{750}	375-425	279	- 9100	283	- 8200	900	9,7
T_{1000}	375-425	291	- 9700	305	- 7650	2050	21,2
T_{2000}	380-430	292	- 6600	301	- 4550	2050	31,3

7 Diskussion

Die FT-IR Spektren zeigen eine starke Übereinstimmung zwischen Polyvinylalkohol und den „Komplexen“ F_{10} - F_{750} bzw. T_{10} - T_{2000}. Außerdem geben Sie einen Hinweis auf die Bildung von „Monodiol-Komplexen“ in allen Verbindungen. Weiterhin sind in den FT-IR Spektren von F_{1000} und F_{2000} Schwingungsfrequenzen der kristallinen Borsäure zu erkennen, so dass vermutlich „freie“ Borsäure bei diesen beiden Verbindungen mitgerissen worden ist. In der Diskussion werden zunächst die thermoanalytischen Diagramme von Borsäure und Polyvinylalkohol diskutiert. Die Interpretation der thermoanalytischen Daten der Ausgangssubstanzen ist hilfreich zur Deutung der thermoanalytischen Diagramme der „Komplexe (F) und (T)“. Die beiden „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} werden separat diskutiert, da sie sich von den anderen „Komplexen“ durch die mitgerissene Borsäure unterscheiden. Die thermoanalytische Betrachtung liefert energetische und gravimetrische Ergebnisse im Hinblick auf die Eignung der „Komplexe“ als Brandschutzfolie.

7.1 Thermoanalytische Betrachtung von Borsäure

Die Abbildung 7.1 zeigt das thermoanalytische Diagramm der Borsäure.

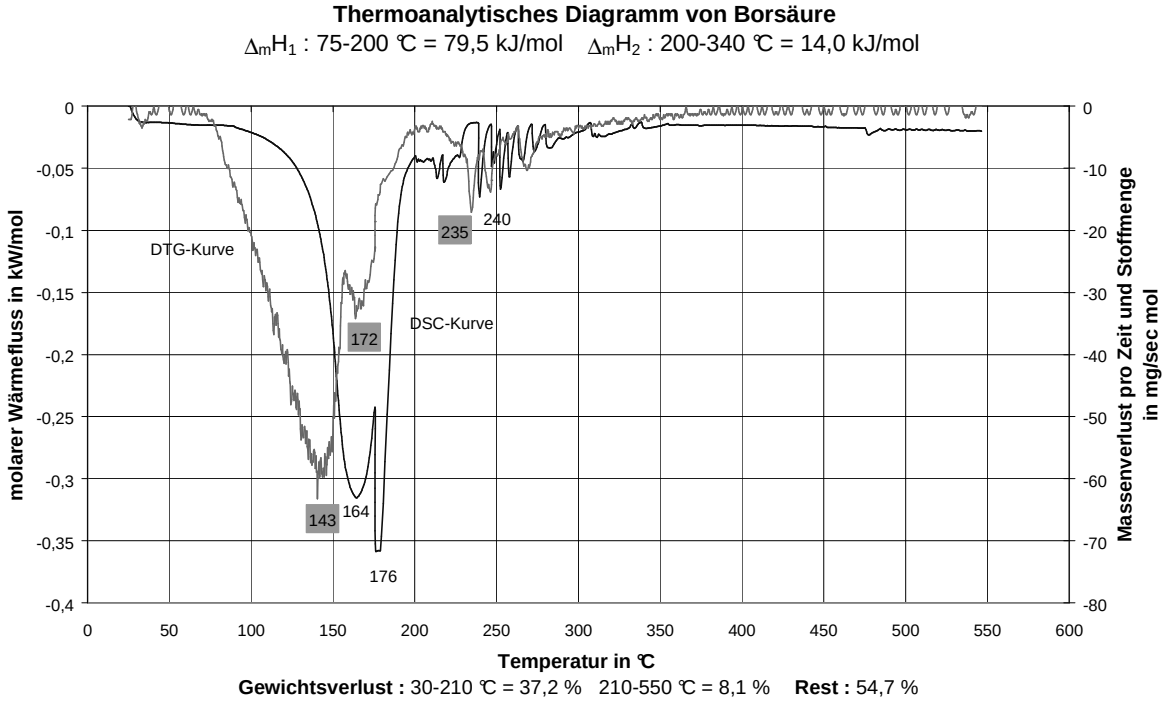


Abbildung 7.1: Thermoanalytisches Diagramm von Borsäure.

Das thermoanalytische Diagramm zeigt die in dieser Arbeit aufgenommene DSC- und DTG-Kurve. Zwischen 75 und 200 °C zeigen DSC- und DTG-Kurve zwei thermische Ereignisse mit Peakmaxima, die sich stark überlagern und somit nicht zu trennen sind. Der erste Peak in beiden Kurven deutet auf die Dehydratation von Orthoborsäure [H_3BO_3] zu α-Metaborsäure [HBO_2] hin, denn aus der Literatur ist bekannt (siehe Kapitel 2.1; Seite 7ff), dass Orthoborsäure [H_3BO_3] zwischen 100 und 130 °C Wasser abspaltet und α-Metaborsäure [HBO_2] entsteht. Die Probe verliert bis 210 °C 37,2 % an Masse. Der theoretische Massenverlust an Wasser bei der Umwandlung von Borsäure zu Metaborsäure beträgt 29,0 %, so dass die erste Zersetzungsstufe schon vor dem Ende des thermischen Ereignisses bei 210 °C beendet und α-Metaborsäure entstanden ist. In der DSC-Kurve ist bei 176 °C ein spitzer intensiver Peak zu erkennen, der Massenverlust ist dort relativ gering. Dies lässt darauf schließen, dass es sich beim zweiten Peakmaximum in der DSC-Kurve um den Schmelzpeak der α-Metaborsäure handelt. In der DTG-Kurve ist ein zweites Peakmaximum bei 172 °C. Dieses Peakmaximum gibt einen Hinweis auf eine weitere Wasserabspaltung der gebildeten Metaborsäure, die bei einem schnellen Aufheizvorgang eine glasige Schmelze bildet und über einen großen Temperaturbereich (von 165 °C bis 340 °C) sich in Bortrioxid umwandelt. Die Zacken ab 200 °C in den beiden Kurven könnten Wasserbläschen sein, die aus der Schmelze herausdiffundieren. Der Massenverlust Δm beträgt über das gesamte Temperaturintervall von 30 °C bis 550 °C insgesamt (45,3 ± 2,0) % und stimmt gut mit dem theoretischen Massenverlust von 43,5 % für die Bildung von Bortrioxid aus Borsäure überein. Die ermittelte Gesamtänderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ zwischen 75 und 340 °C beträgt (93,5 ± 4,0) kJ·mol^{-1} und liegt im Rahmen der Messgenauigkeit bei der erwarteten molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}$ von 95,25 kJ·mol^{-1}[3]. Nicht einfach zu erklären ist, dass der Massenverlust in der TG systematisch bei 20 – 30 °C niedrigeren Temperaturen abzulaufen scheint als das entsprechende thermische Ereignis in der DSC-Kurve. Aus der Literatur [7] ist aber bekannt, dass bei der Borsäure in DSC- und DTG-Kurven die thermischen Ereignisse bei hoher Heizrate gegeneinander verschoben sind.

Die thermoanalytischen Daten zeigen bei der Gesamtänderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}$ und dem Massenverlust Δm eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Die chemische Reaktion der Borsäure zu Bortrioxid über die Zwischenstufe der α-Metaborsäure ist erkennbar. Der Phasenübergang der α-Metaborsäure bei 176 °C ist wahrscheinlich. Durch die schlechte Korrelation zwischen DSC- und DTG-Kurve bis 200 °C und durch die hohe Heizrate sind aber keine detaillierten Interpretationen der chemischen und physikalischen Vorgänge für die Borsäure möglich.

7.2 Thermoanalytische Betrachtung von Polyvinylalkohol

Wie in Kapitel 2.2 (Seite 10) ausführlich beschrieben, kann Polyvinylalkohol bis 200 °C adsorbiertes Wasser desorbieren. Seine Schmelztemperatur liegt bei ca. 226 °C. Ab 200 °C zersetzt sich Polyvinylalkohol unter thermischer Belastung. Eine Vielzahl an Zersetzungsreaktionen ist möglich. Dabei kommt es bevorzugt zur Dehydratation des Polymeren unter Bildung von Polyenen, zur Kettenspaltung mit Bildung von Aldehyden und - nach Polyenbildung - zu Diels-Alder Reaktionen und intramolekularen Zyklisierungen (pericyclische Reaktionen). Die wichtigsten Zersetzungsreaktionen werden schon in Kapitel 2.2 und in den Abbildungen 2.3 - 2.6 vorgestellt. Weitere aber seltener auftretende Zersetzungsreaktionen sind die Kettenspaltung mit Bildung von Ketonen und Aldehyden [16, 21]; die Kettenspaltung mit Bildung von Aldehyden und cis/trans methyl-terminierten Polyenen [15] und Radikal-Reaktionen zu substituierten Olefinen und aliphatischen Produkten [16, 24]. In der zweiten Zersetzungsstufe (ab 350 °C) kommt es zur Crackung der noch vorhandenen Produkte.

Abbildung 7.2 zeigt die thermoanalytischen Daten von Polyvinylalkohol.

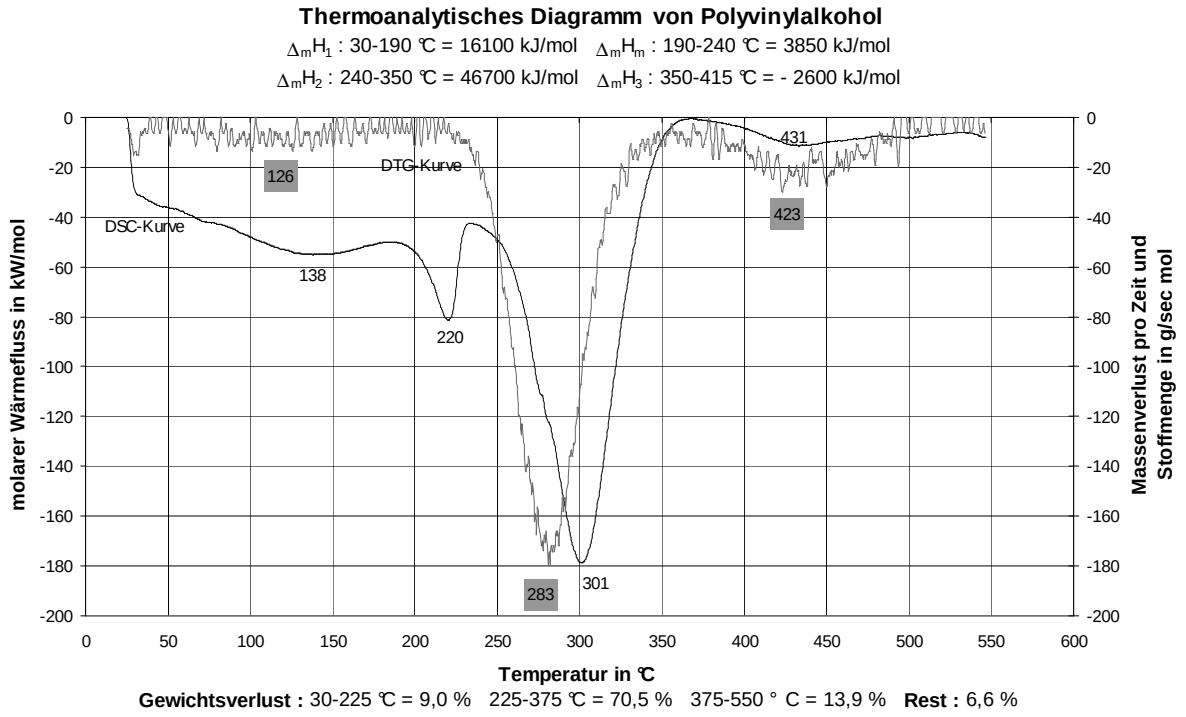


Abbildung 7.2: Thermoanalytisches Diagramm von PVA.

Im ersten Temperaturbereich bis etwa 200 °C verringert sich der molare Wärmefluss in der DSC-Kurve kontinuierlich bis 138 °C ($1.T_p$) und steigt dann bis 190 °C wieder an. Der

Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge erstreckt sich über das gesamte Temperaturintervall, das angegebene Maximum bei 126 °C ist sehr schwach ausgeprägt. Bei Kaesche-Krischer und Heinrich [13], Thomas et al. [14] und bei Gilman et al. [15] wird der Massenverlust in diesem Temperaturbereich als Desorption von physikalisch gebundenem Wasser beschrieben. Er liegt bei diesen Autoren trotz intensiver Trocknung bei 1,5 bis 6 %; in dieser Arbeit beträgt er 9 %. Grund kann der „Grill-Effekt“ sein, der darauf beruht, dass die Oberfläche rasch trocknet, im Korn jedoch Wasser eingeschlossen bleibt [51].

Der hohe Anteil an physikalisch gebundenem Wasser liefert einen Beitrag zur molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_1$ des PVA von (16100 ± 2750) kJ·mol^{-1}, wenn man - auf ein Mol Wasser bezogen - die Desorptionsenthalpie als annähernd gleich der molaren Verdampfungsenthalpie des Wassers abschätzt.

Zwischen 190 und 230 °C ist in der DTG-Kurve kein Massenverlust zu erkennen; die DSC-Kurve hat dagegen einen ausgeprägten Peak mit einem Maximum bei 220 °C. Es handelt sich um den Schmelzpunkt von PVA. Die Schmelztemperatur liegt um 6 °C niedriger als die von Tubbs [10] und Nishimura et al. [11] angegebene von 226 °C. Tubbs untersuchte das Schmelzverhalten von Polyvinylalkohol mit hoher Kristallinität bei verschiedenen Heizraten. Er stellte fest, dass es nur bei hohen Heizraten (≥ 10 °C/min) zu einem eindeutig im DSC-Diagramm identifizierbaren Schmelzvorgang kommt; bei niedrigen Heizraten beginnt das Polymer sich vorher schon zu zersetzen. Nach einer von Flory [52] aufgestellten Methode errechnete Tubbs eine molare Schmelzenthalpie von 0,64 kcal·mol^{-1} bezogen auf die Vinylalkoholeinheit. Daraus ergibt sich für PVA mit einer Molmasse von 72000 g·mol^{-1} bei einem Hydrolysegrad von 99 % (+ 1% Acetatgruppen), (entspricht 1620 Vinylalkohol-einheiten) eine molare Schmelzenthalpie von 4338 kJ·mol^{-1}. Nishimura ermittelte eine Schmelzenthalpie von 55,8 J·g^{-1}. Für PVA mit der Molmasse von 72000 g·mol^{-1} ergibt sich damit eine molare Schmelzenthalpie von 4017,6 kJ·mol^{-1}. Die hier ermittelte molare Schmelzenthalpie von (3850 ± 250) kJ·mol^{-1} stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den Werten von Tubbs und Nishimura überein und bestätigt die gewählte Auswertungs-methode.

Zwischen 230 °C und 550 °C wird der Polyvinylalkohol zersetzt. Die Zersetzung des Polymeren hängt von umgebender Atmosphäre, Temperatur, Druck, Molmasse, Kristallinität, Einwaage und Morphologie ab. Die Vielzahl der Parameter lässt darauf schließen, dass mehrere Zersetzungsmechanismen und Zersetzungsprodukte möglich sind. Die DSC-Kurve zeigt zwischen 240 °C und 350 °C einen ausgeprägten endothermen Peak, der einer ersten

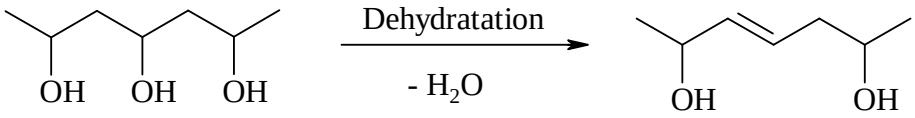
Zersetzungsstufe zuzuordnen ist. Bei 280 °C ist eine Schulter zu erkennen. Dies deutet auf parallele und überlagerte Zersetzungsreaktionen hin. Ab 350 °C schließt sich ein wenig ausgeprägtes exothermes Ereignis bis etwa 415 °C an, ein weiteres endothermes Ereignis endet bei ca. 500 °C bis schließlich die DSC-Kurve in die Basislinie übergeht.
In der DTG-Kurve beginnt der erste Zersetzungsschritt bei 225 °C und endet bei 375 °C. Es folgt der Übergang in die zweite Zersetzungsstufe, die bei 500 °C endet.
Es fällt auf, dass die Peakmaximumtemperaturen von DSC- und DTG-Kurve nicht zusammenfallen. Dieses Verhalten wird bei allen drei Einzelmessungen beobachtet, so dass der Bereich mit der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit nicht mit dem größten Wärmefluss gekoppelt ist. Auch dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass die Zersetzung von PVA in diesem Temperaturintervall durch mehr als nur eine Reaktion bestimmt wird. Mögliche Szenarien sollen im Folgenden erläutert werden.
Es ist bekannt [13 - 20], dass Polyvinylalkohol ab 200 °C Wasser abspaltet und sich Polyene bilden. (Abbildung 2.3; Seite 11). Weitere bevorzugte Zersetzungsreaktionen sind die Kettenspaltung mit Bildung von Aldehyden, die mit einem relativ großen Massenverlust verbunden ist (Abbildung 2.4; Seite 11) sowie die Diels-Alder Reaktion (Abbildung 2.5; Seite 11) und die intramolekulare Zyklisierung (Abbildung 2.6; Seite 12), die mit einem sehr geringen Massenverlust verbunden sind.
Literaturdaten für die molaren Standardreaktionsenthalpien $\Delta_r\overline{H}^\theta(i)$ der Zersetzungsreaktionen $1 \leq i \leq 4$ existieren bisher nicht. Für die weitere Auswertung und Interpretation der Messergebnisse sollen diese daher mit der Inkrementenmethode nach Franklin [53] abgeschätzt werden.
Bei Franklin's Methode wird für organische Verbindungen im idealen Gaszustand die molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_f\overline{H}^\theta$ bei 298 K mit Hilfe von Gruppenbeiträgen, so genannter „Inkremente" ($\Delta_{IK}\overline{H}^\theta$), bestimmt. Mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes lassen sich die molaren Standardbildungsenthalpien bei höheren Temperaturen berechnen. Die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^\theta$ ergibt sich aus der Summe der molaren Standardbildungsenthalpien der Produkte abzüglich der Summe der molaren Standardbildungsenthalpien der Edukte [$\Delta_r\overline{H}^\theta = \Delta_f\overline{H}^\theta$ (Pr) - $\Delta_f\overline{H}^\theta$ (Ed)].

Für die Dehydratation des Polyvinylalkohols wird beispielhaft die molare Standardreaktionsenthalpie bei 327 °C (600 K) mit Hilfe der Inkrementenmethode berechnet. Für die weiteren Zersetzungsreaktionen befinden sich die entsprechenden Angaben im ANHANG IK.

Die so bestimmte molare Standardreaktionsenthalpie ist aufgrund der Methode, der Temperatur und des nicht idealen Gaszustandes nur eine Abschätzung.

Die hierbei vernachlässigten Verdampfungs- und Kondensationsenthalpien der nicht gasförmigen Edukte bzw. Produkte werden sich nur zum Teil kompensieren. Vorzeichen und Größenordnung der $\Delta_r\overline{H}^\theta(i)$-Werte sind jedoch im Rahmen einer qualitativen und halb-quantitativen Diskussion sicher aussagekräftig.

Zersetzungsreaktion 1: Dehydratation des Polyvinylalkohols



Das Edukt PVA besteht aus CH_2-, CH- und OH-Gruppen. Nach der Abspaltung von einem Wassermolekül entsteht im PVA eine Doppelbindung. Die molare Standardbildungsenthalpie eines repräsentativen Segmentes des Eduktes setzt sich in diesem Beispiel aus drei CH_2-, drei CH- und drei OH-Gruppen, die molare Standardbildungsenthalpie des Produkt-Segmentes aus zwei CH_2-, zwei CH-, zwei OH-Gruppen und einer CH=CH-Gruppe zusammen. Mit Hilfe der einzelnen Gruppenbeiträge bei 327 °C und der molaren Standardbildungsenthalpie von Wasser [54] lässt sich die molare Standardreaktionsenthalpie berechnen.

Tabelle 7.1: Gruppenbeiträge und molare Standardbildungsenthalpie von Wasser zur Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie der Dehydratation von Polyvinylalkohol.

„Inkremente“	-CH_2-	-CH-	-OH	-CH=CH-	H_2O
$\Delta_{IK}\overline{H}^\theta$ in kJ·mol^{-1}	- 23,63	- 4,39	- 186,61	+ 71,84	
$\Delta_f\overline{H}^\theta$ in kJ·mol^{-1}					- 244,75

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f\overline{H}^\theta$ (Ed):

3 x -CH_2- + 3 x -CH- + 3 x -OH

3·(-23,63) + 3·(-4,39) + 3·(-186,61) = - 643,89 kJ·mol^{-1}

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f\overline{H}^\theta$ (Pr):

2 x -CH_2- + 2 x -CH- + 2 x -OH + 1 x -CH=CH- + 1 x H_2O

2·(-23,63) + 2·(-4,39) + 2·(-186,61) + 1·(+71,84) + 1·(-244,75) = - 602,17 kJ·mol^{-1}

molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^\theta$:

$\Delta_r\overline{H}^\theta = \Delta_f\overline{H}^\theta$ (Pr) - $\Delta_f\overline{H}^\theta$ (Ed) = - 602,17 kJ·mol^{-1} – (- 643,89 kJ·mol^{-1}) = + 41,72 kJ·mol^{-1}

Tabelle 7.2 zeigt die nach der Inkrementenmethode ermittelte molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^\theta$ sowie die Enthalpieänderung pro Gramm Massenverlust $\Delta_r\overline{H}^\theta/\Delta m$ bei einer Zersetzung durch diese Reaktion für die Zersetzungsreaktionen Dehydratation, Kettenspaltung, Diels-Alder Reaktion mit Aromatisierung und intramolekulare Zyklisierung mit Aromatisierung sowie die Bildung von Acetaldehyd und Crotonaldehyd aus Vinylalkohol und Essigsäure aus Acetat (1 % Acetatgruppen im PVA). Auf die Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^\theta$ für die seltener auftretenden Zersetzungsreaktionen wird verzichtet, da diese Reaktionen in der Literatur nur als Nebenreaktionen auftreten.
Dabei muss beachtet werden, dass für die Bildung von Crotonaldehyd eine Dehydratation des Polyvinylalkohols vorausgegangen sein muss. Für die Diels-Alder Reaktion und die intramolekulare Zyklisierung sind drei Dehydratisierungen nötig.

Tabelle 7.2: Molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^\theta$ und die Enthalpieänderung pro Gramm Massenverlust $\Delta_r\overline{H}^\theta/\Delta m$.

		$\Delta_r\overline{H}^\theta$ in kJ·mol^{-1}	$\Delta_r\overline{H}^\theta/\Delta m$ in kJ·g^{-1}
ZR 1	Dehydratation	+ 41,72	+ 2,32
ZR 2	Kettenspaltung	+ 47,34	+ 0,42
ZR 3	Diels-Alder + Aromat.	- 120,70	- 30,18
ZR 4	intram. Zyklisierung + Arom.	- 133,10	- 66,55
	Acetaldehyd aus Vinylalkohol	+ 23,67	+ 0,54
	Crotonaldehyd aus Vinylalkohol	+ 65,39	+ 0,74
	Essigsäure aus Acetat	+ 44,63	+ 0,74

(Hinweis: Der Massenverlust pro Formelumsatz beträgt bei der Dehydratation 18 g·mol^{-1} (Wasser); bei der Kettenspaltung 114 g·mol^{-1} (Acetaldehyd und Crotonaldehyd); bei der Diels-Alder Reaktion mit Aromatisierung 4 g·mol^{-1} (Wasserstoff); bei der intramolekularen Zyklisierung 2 g·mol^{-1} (Wasserstoff); beim Acetaldehyd 44 g·mol^{-1}; beim Crotonaldehyd 88 g·mol^{-1} (Crotonaldehyd und Wasser) und bei der Essigsäure 60 g·mol^{-1}.

Eine bestmögliche Anpassung zwischen der experimentell ermittelten Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ und der auf der Inkrementenmethode basierten molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ im zweiten Temperaturintervall kann nur unter Berücksichtigung des Massenverlustes Δm_2 erfolgen, da alle vier Zersetzungsreaktionen mit einem Massenverlust verbunden sind.
Die TG-Messung liefert für PVA einen Massenverlust bezogen auf 79.128 $g \cdot mol^{-1}$ von (70,5 ± 2,0) % in der ersten Zersetzungsstufe zwischen 225 - 375 °C. Die Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ beträgt (46700 ± 3700) $kJ \cdot mol^{-1}$. Der hier eingesetzte Polyvinylalkohol mit einer mittleren Molmasse von 72.000 $g \cdot mol^{-1}$ (ohne adsorbiertem Wasser) besitzt 1620 OH-Gruppen.

Beim Versuch, die Änderung der molaren Enthalpie und den Massenverlust der PVA-Proben mit Hilfe der bevorzugten Zersetzungsreaktionen zu modellieren, zeigt sich, dass in diesem Temperaturintervall die pericyclischen Reaktionen noch keine nennenswerte Rolle spielen, da diese das Vorhandensein großer Mengen geeignet angeordneter Doppelbindungen voraussetzt. Beschränkt man sich auf die Abspaltung von Wasser, Acetaldehyd und Crotonaldehyd aus den Vinylalkoholeinheiten, so ergibt sich eine erhebliche Variationsbreite zwischen diesen Reaktionen. Abbildung 7.3 zeigt, wie viel Mol Wasser, Acetaldehyd und Crotonaldehyd pro Mol PVA bei einem vorgegebenen Verhältnis von Crotonaldehyd zu Acetaldehyd entstehen müssen, um sowohl den beobachteten Massenverlust als auch die beobachtete Änderung der molaren Enthalpie erklären zu können. Dabei wurde berücksichtigt, dass mindestens der Bruchteil $1/e^2$ aller OH-Gruppen aus statistischen Gründen nicht durch Polyen-Bildung unter den hier vorliegenden Bedingungen abgespalten werden kann. Die verbleibenden Fragmente der PVA-Moleküle müssen hinreichend langkettig sein, damit sie bei Temperaturen bis 375 °C nicht verdampfen. Dieses Argument spricht dafür, dass die Acetaldehydabspaltung bevorzugt von den Kettenenden her erfolgt, so dass hier die Statistik nicht anzuwenden ist.

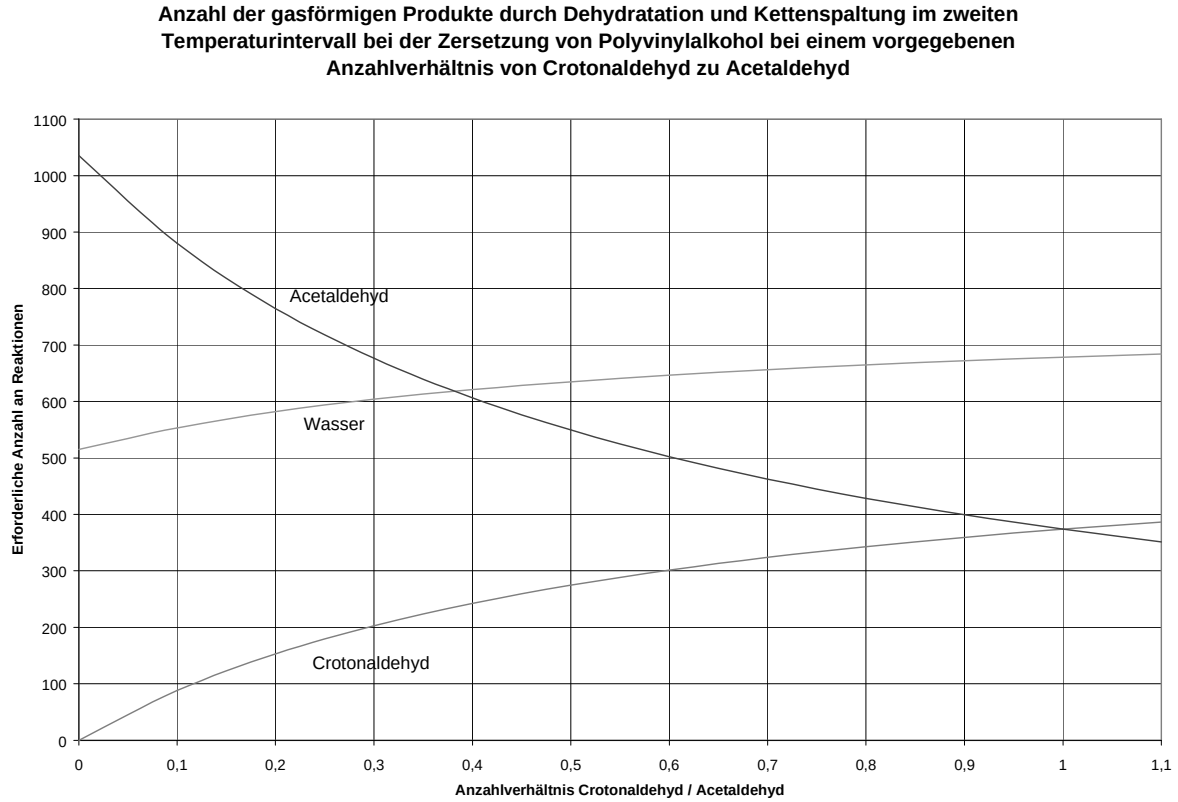


Abbildung 7.3: Anzahl der gasförmigen Produkte durch Dehydratation und Kettenspaltung im zweiten Temperaturintervall bei der Zersetzung von Polyvinylalkohol bei einem vorgegebenen Anzahlverhältnis von Crotonaldehyd zu Acetaldehyd.

Bei den aus der Literatur [16, 20, 22] bekannten Untersuchungen der thermischen Zersetzung von Polyvinylalkohol werden die PVA-Proben im Vakuum sehr schnell auf die gewünschte Zersetzungstemperatur (240 °C bzw. 450 °C) aufgeheizt. Die entstehenden Zersetzungsprodukte werden gaschromatografisch identifiziert. Dabei erhält man als Hauptprodukte vorwiegend Wasser, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Essigsäure. Leider wurde bei diesen Untersuchungen die Zersetzungstemperatur nicht variiert, so dass ein Vergleich mit den hier durchgeführten Messungen infolge der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsreaktionen kaum möglich ist.

In Tabelle 7.3 wird die bestmögliche Anpassung zwischen ermittelter molarer Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ und der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ unter Berücksichtigung des Massenverlustes Δm_2 ohne die pericyclischen Reaktionen und mit Berücksichtigung der Acetatabspaltung zu Essigsäure bei einem Anzahlverhältnis von 1 zwischen Crotonaldehyd und Acetaldehyd aufgeführt.

Tabelle 7.3: Anpassung zwischen $\Delta\overline{H}_2$ und $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ unter Berücksichtigung der Zersetzungsreaktionen 1 - 2 und des Massenverlustes Δm_2 für PVA.

PVA	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	678	15,4	+ 28.286
Kettenspaltung	374	53,9	+ 17.705
Essigsäure aus Acetat	16	1,2	+ 714
SUMME		**70,5**	**+ 46.705**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**70,5**	**+ 46.700**

Eine mögliche Erklärung der Verschiebung der DSC- und DTG-Kurve gegeneinander in Abbildung 7.2 ergibt sich dadurch, dass die Beiträge der Wasser-, Acetaldehyd- und Crotonaldehydabspaltung zum Massenverlust und zur Enthalpieänderung der Probe sehr unterschiedlich sind und so ein Zusammenfallen der Peaks in der DSC- und DTG-Kurve nicht zu erwarten ist.

Im dritten Temperaturbereich schließt sich dann ein weiterer Massenverlust von 13,9 % an; es verbleibt ein nicht flüchtiger Rest von 6,6 %. Zwischen 350 °C und 415 °C zeigt die DSC-Kurve ein exothermes Ereignis mit einer Änderung der molaren Enthalpie von (– 2600 ± 250) kJ·mol^{-1}. Während des exothermen Ereignisses geht nur wenig Masse verloren (siehe DTG-Kurve in diesem Temperaturabschnitt). Eine denkbare Erklärung für das exotherme Ereignis ist, dass die nach der ersten Zersetzungsstufe verbleibenden Polyene eine Diels-Alder Reaktion und/oder eine intramolekulare Zyklisierung mit anschließender Aromatisierung eingehen, da beide Reaktionen exotherm und mit einem geringen Massenverlust verbunden sind. Bei weiterer Temperaturerhöhung über 415 °C kommt es zur Pyrolyse. Aus der Literatur ist bekannt [13, 14, 16, 20, 22] (siehe Kapitel 2.2; Seite 12), dass bei diesen Temperaturen vorwiegend Zersetzungsprodukte wie Alkane, Alkene, Aromaten, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und weitere organische Verbindungen als Gase entweichen. Eine genaue Charakterisierung der einzelnen Zersetzungsschritte ist mit Hilfe der thermischen Daten nicht möglich. Der verbleibende Rest besteht laut Thomas et al. [14] und Vasile et al. [22] aus Crackprodukten mit hohem Kohlenstoffanteil.

Ein Vergleich der thermogravimetrischen Daten mit der Literatur [14, 22, 26, 55] zeigt, dass die beobachteten TG (DTG)-Kurven von Polyvinylalkohol im Wesentlichen den gleichen Kurvenverlauf wie die in Abbildung 7.2 normierte DTG-Kurve haben.
Eine genaue Betrachtung der Zersetzungsschritte unter ähnlichen Bedingungen wie in dieser Arbeit liefert nur Thomas et al. [14] (Seite 12). Bei einer Einwaage von 10 mg und einer mittleren Molmasse von 24000 g·mol^{-1} ist der Anteil an physikalisch gebundenem Wasser um 3 % niedriger, aufgrund der kleinen Heizrate von 1 °C/min ist kein Schmelzpunkt zu erkennen, das Polymer zersetzt sich bereits bei 247 °C mit einem um 14,6 % geringeren Massenverlust als in dieser Arbeit. Die zweite Zersetzungsstufe hat ihr Maximum bei 396 °C, der Massenverlust liegt im dritten Temperaturabschnitt um 10,6 % höher. Die Restmasse ist doppelt so groß.
Bereits die Variation von Heizrate und Molmasse bewirkt Verschiebungen bei Peakmaximumtemperaturen und Massenverlusten, doch stimmen die in dieser Arbeit experimentell ermittelten thermogravimetrischen Daten relativ gut mit den Messungen von Thomas et al. überein.

Die thermoanalytischen Daten und die bestmögliche Anpassungsrechnung lassen den Schluss zu, dass bei einem kontinuierlichen, schnellen Aufheizprozess Polyvinylalkohol zunächst von physikalisch gebundenem Wasser befreit wird. Ab 200 °C erkennt man einen Schmelzbereich von PVA, ab 230 °C spaltet es durch Dehydratation und Kettenspaltung vorwiegend Wasser, Crotonaldehyd und Acetaldehyd ab und wird zu einem Polyen. Ab 350 °C wird das Polyen in verschiedene gasförmige Produkte pyrolysiert wobei es um 400 °C vereinzelt zu pericyclischen Reaktionen kommen kann, denn in diesem Temperaturbereich ist ein exothermes Ereignis zu beobachten. Die Restmasse wird im Wesentlichen aus Crackprodukten mit hohem Kohlenstoffanteil bestehen. Die Gesamtänderung der molaren Enthalpie beträgt (64050 ± 6950) kJ·mol^{-1}, wobei es eine exotherme Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_3$ im Temperaturbereich zwischen 350 °C und 415 °C von (- 2600 ± 250) kJ·mol^{-1} gibt.
Durch das dynamische Verfahren der DSC und die hohen Heizraten sind exakte Temperaturbereiche nicht abzugrenzen. Die Gesamtänderung der molaren Enthalpie ist mit einer Unsicherheit von etwa 10 % behaftet. Gut reproduzierbar sind die Messdaten der TG-Kurve.
Insgesamt zeigt aber das thermoanalytische Diagramm die wichtigsten Reaktionsschritte des Polyvinylalkohols bei seiner Zersetzung im untersuchten Temperaturintervall und die energetischen Verhältnisse des PVA, die für die weitere Diskussion der „Komplexe“ wichtig sind.

7.3 Thermoanalytische Betrachtung der „Komplexe“

Im Folgenden wird die thermische Zersetzung der „Komplexe (F)“, die nach der „feuchten Präparationsmethode“ hergestellt werden, diskutiert. Im Anschluss erfolgt der Vergleich mit den „Komplexen (T)“ der „trockenen Präparationsmethode“. Die „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} werden separat aufgeführt, da sich ihre thermoanalytischen Diagramme von denen der anderen „Komplexe“ deutlich unterscheiden. Die thermoanalytischen Diagramme werden wie beim PVA in drei Temperaturbereiche (30 - ca. 275 °C; ca. 275 - 375 °C; 375 - 550 °C) unterteilt. Das thermoanalytische Diagramm des Polyvinylalkohols ist in den Abbildungen 7.6 (Komplexe „F“) und 7.7 (Komplexe „T“) vorangestellt, um die Veränderungen durch die sukzessive Zunahme der Borsäure im „Komplex“ deutlich zu machen. Ein Vergleich mit dem thermoanalytischen Diagramm der reinen Borsäure erfolgt mit Hilfe der Abbildung 7.1 (Seite 89), da sich die molaren Wärmeflüsse und der Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge stark von PVA und den „Komplexen“ unterscheiden.

Die Abbildungen 7.4 und 7.5 zeigen die Enthalpieänderungen pro Massenverlust im zweiten und dritten Temperaturbereich $\Delta\tilde{H}_2$ und $\Delta\tilde{H}_3$ mit steigendem Borsäuregehalt.

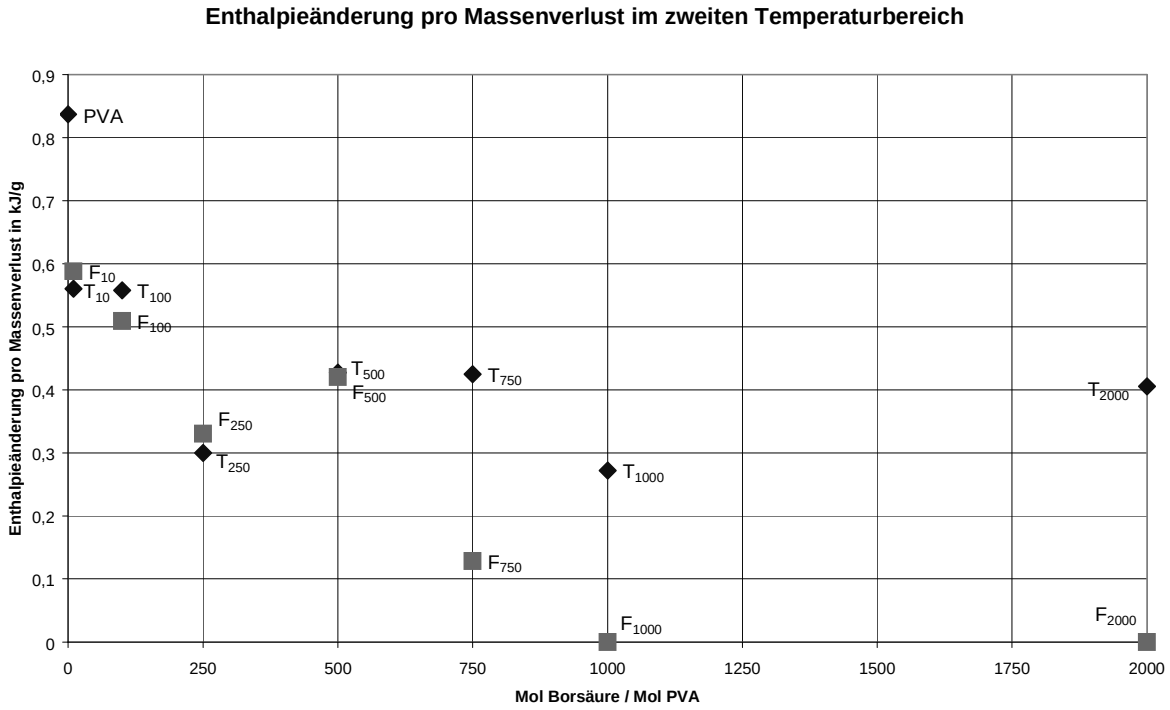


Abbildung 7.4: Enthalpieänderung pro Massenverlust im zweiten Temperaturbereich.

In Abbildung 7.4 ist ein deutlicher Sprung von PVA zu F_{10} bzw. T_{10} bei der Enthalpieänderung pro Massenverlust $\Delta\tilde{H}_2$ im zweiten Temperaturbereich zu erkennen.

Insgesamt nimmt bei den „F-Komplexen“ $\Delta\tilde{H}_2$ mit höherem Borsäuregehalt deutlich ab. Eine Ausnahme bildet hier der „Komplex“ F_{500}. Bei den „T-Komplexen“ sind die Enthalpieänderungen pro Massenverlust bis zu einem Molverhältnis von 1 Mol PVA zu 250 Mol Borsäure annähernd gleich den Werten der „F-Komplexe“; ab T_{500} erkennt man ein relativ konstantes Niveau um + 0,4 $kJ \cdot g^{-1}$.

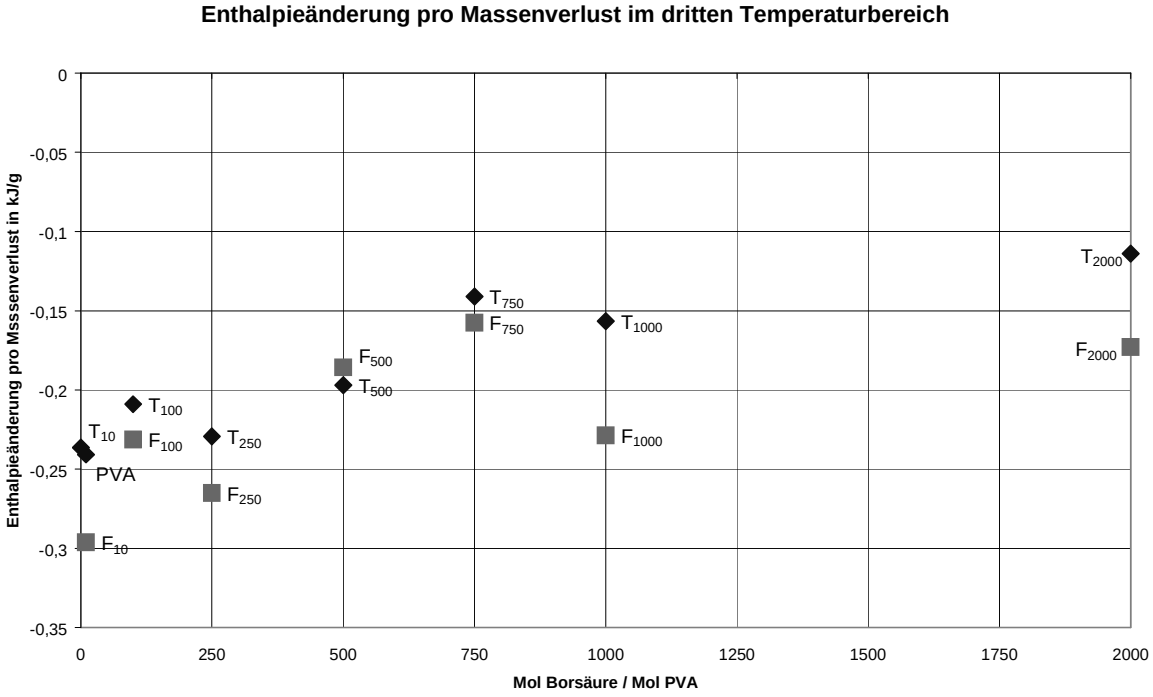


Abbildung 7.5: Enthalpieänderung pro Massenverlust im dritten Temperaturbereich.

Die Enthalpieänderung pro Massenverlust im dritten Temperaturbereich nimmt dem Betrage nach kontinuierlich von T_{10} (ca. - 0,25 $kJ \cdot g^{-1}$) zu T_{2000} (ca. - 0,12 $kJ \cdot g^{-1}$) ab. Die „F-Komplexe“ liegen in der Regel mit ihren Enthalpieänderungen pro Massenverlust dem Betrage nach bei höheren Werten. Der Polyvinylalkohol liegt im Gegensatz zum zweiten Temperaturintervall nahe bei den „Komplexen“ T_{10} bzw. F_{10} (Abweichung: ca. 0,05 $kJ \cdot g^{-1}$).

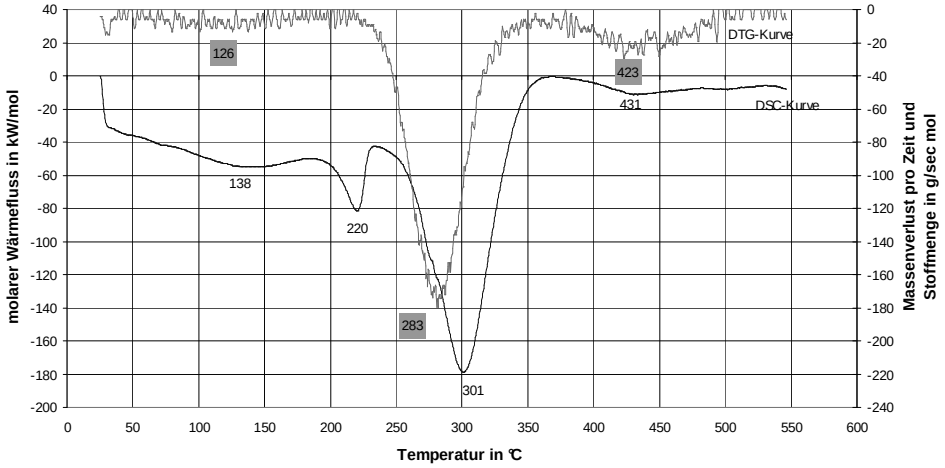
7.3.1 Thermoanalytische Betrachtung der „Komplexe“ F_{10} - F_{750}

Abbildung 7.6 zeigt die thermoanalytischen Diagramme von Polyvinylalkohol und den „Komplexen (F)“ **(Hinweis: Beachten Sie den Wechsel der Skalierung von F_{100} zu F_{250})**.

Thermoanalytisches Diagramm von Polyvinylalkohol

$\Delta_m H_1$: 30-190 ℃ = 16100 kJ/mol $\Delta_m H_m$: 190-240 ℃ = 3850 kJ/mol

$\Delta_m H_2$: 240-350 ℃ = 46700 kJ/mol $\Delta_m H_3$: 350-415 ℃ = - 2600 kJ/mol

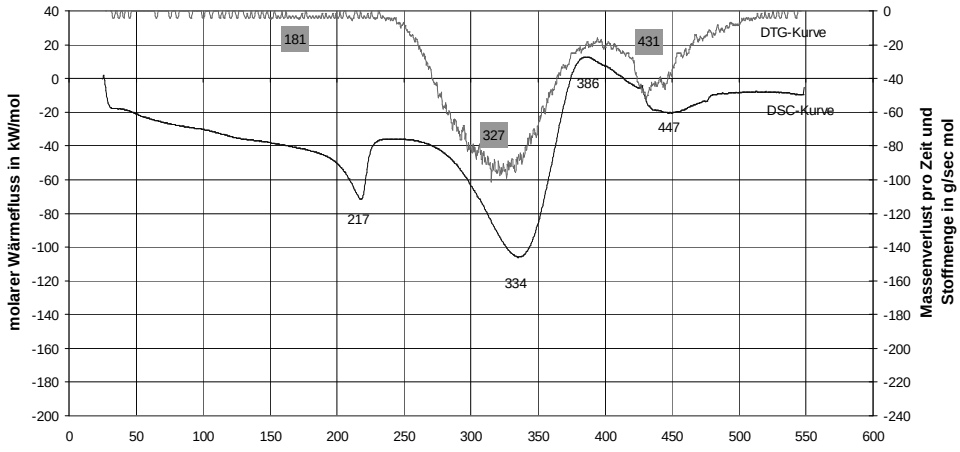


Gewichtsverlust : 30-225 ℃ = 9,0 % 225-375 ℃ = 70,5 % 375-550 ° C = 13,9 % **Rest :** 6,6 %

Thermoanalytisches Diagramm von "Komplex" F_{10}

$\Delta_m H_1$: 30-180 ℃ = 5200 kJ/mol $\Delta_m H_m$: 180-245 ℃ = 3400 kJ/mol

$\Delta_m H_2$: 245-370 ℃ = 28200 kJ/mol $\Delta_m H_3$: 370-430 ℃ = - 5300 kJ/mol

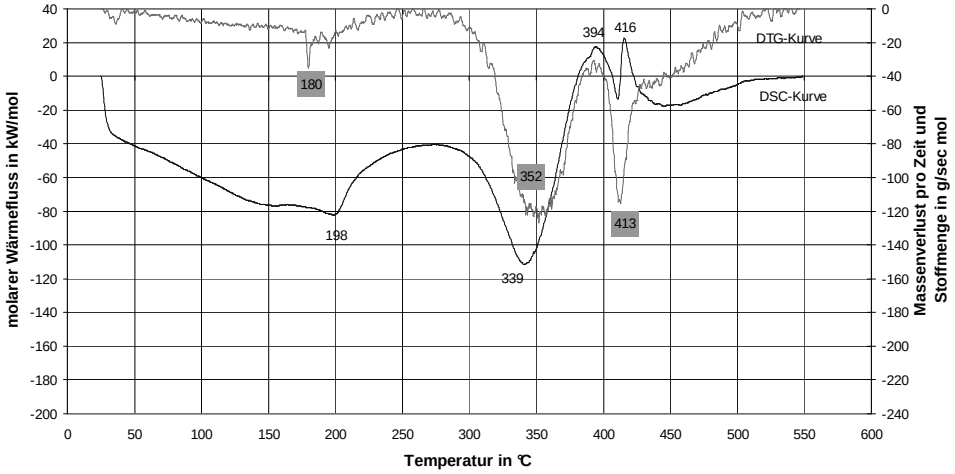


Gewichtsverlust : 30-225 ℃ = 3,1 % 225-375 ℃ = 64,3 % 375-550 ° C = 24,0 % **Rest :** 8,6 %

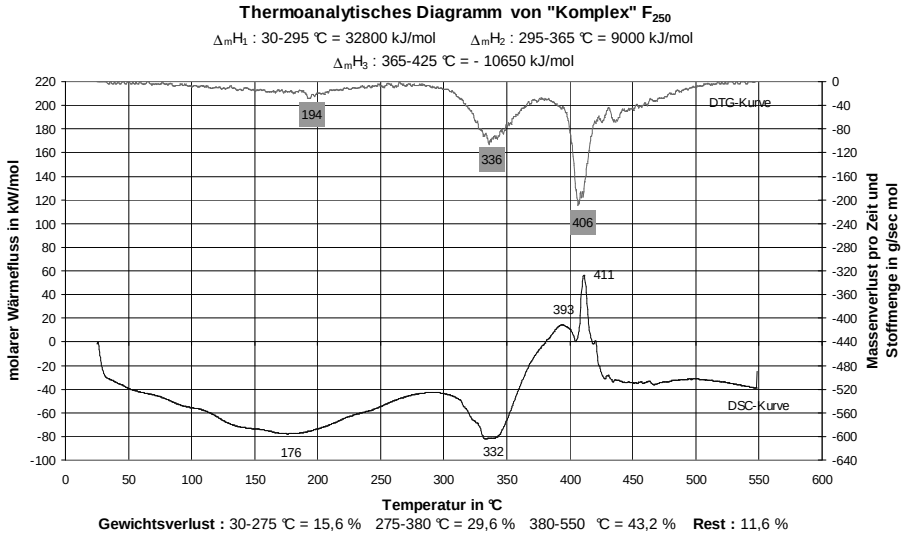
Thermoanalytisches Diagramm von "Komplex" F_{100}

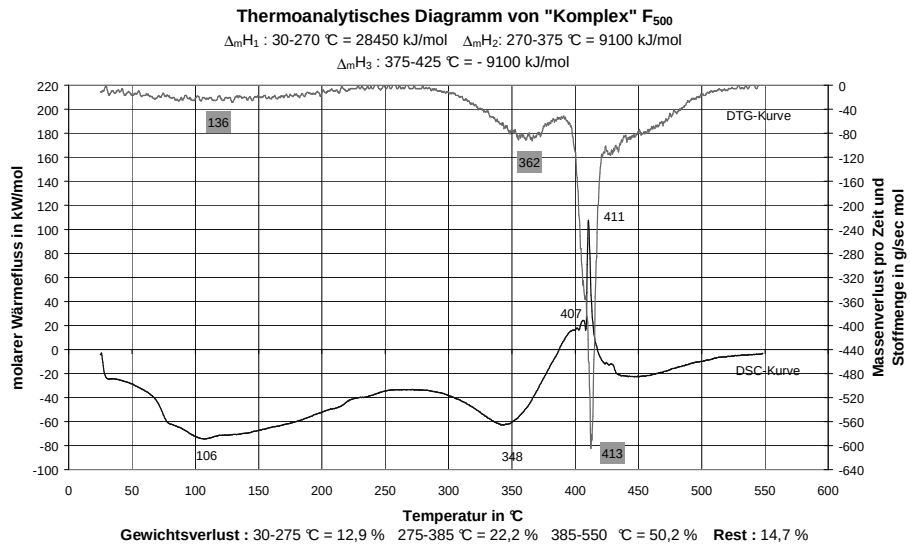
$\Delta_m H_1$: 30-275 ℃ = 26750 kJ/mol $\Delta_m H_2$: 275-375 ℃ = 20150 kJ/mol

$\Delta_m H_3$: 375-430 ℃ = - 6700 kJ/mol



Gewichtsverlust : 30-280 ℃ = 13,7 % 280-390 ℃ = 45,8 % 390-550 ℃ = 33,5 % **Rest :** 7,0 %





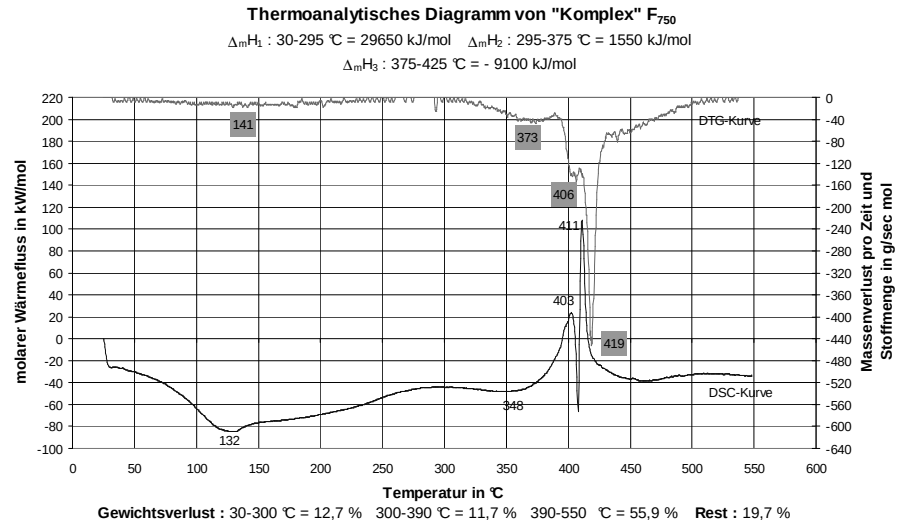


Abbildung 7.6: Thermoanalytische Diagramme von PVA und den „Komplexen (F)“.

Wie beim PVA deuten der breite endotherme Peak und die kleinen molaren Wärmeflüsse im ersten Temperaturintervall auf die Desorption des physikalisch gebundenen Wassers hin. Dieser Prozess wird durch die Desorptionskinetik und den Stofftransport des adsorbierten Wassers an die Oberfläche bestimmt. Die große Schwankungsbreite der Peakmaximumtemperaturen gibt einen Hinweis auf die unterschiedliche Beschaffenheit der Proben. Der „Komplex“ F_{250} besitzt offenbar die größte Affinität zu Wasser; insgesamt ist die Adsorptionsfähigkeit der „Komplexe“ ab einem Molverhältnis von 1:100 trotz intensiver Trocknung sehr gut, so dass durch die Desorption eine relativ große Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_1$ auftritt.

Die steiler werdende Peakform ab 190 °C bei F_{10} und F_{100} ist ein Hinweis auf einen Schmelzpeak. Bei den anderen „Komplexen“ ist dieser Schmelzpeak nicht feststellbar. Die Peakmaximumtemperatur und die molare Schmelzenthalpie $\Delta\overline{H}_m$ sind bei F_{10} im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar mit PVA. Der sehr geringe Anteil an „Monodiol-Komplexen“ im „Komplex“ F_{10} zeigt in der DSC-Kurve noch keine großen Veränderungen im Schmelzverhalten des Polymeren. Bei F_{100} verschiebt sich die Peakmaximumtemperatur zu niedrigeren Temperaturen und eine molare Schmelzenthalpie $\Delta\overline{H}_m$ ist hier nicht mehr sinnvoll ermittelbar. Ab dem „Komplex“ F_{250}, der keinen erkennbaren Schmelzpeak hat, erkennt man deutlicher den Einfluss der „Monodiol-Komplexe“ auf das Schmelzverhalten des Polymeren.

Zwischen ca. 275 °C und 375 °C zeigen die DSC-Kurven einen breiten endothermen Peak. Die Peakmaxima der DSC-Kurven und der DTG-Kurven klaffen im Gegensatz zu PVA nicht mehr so weit auseinander. Die asymmetrische Peakform in der DTG-Kurve - anders als beim Polyvinylalkohol - deutet auf konkurrierende Reaktionen hin. Der Massenverlust Δm_2 nimmt mit zunehmendem Borsäureanteil stark ab. $\Delta\overline{H}_2$ nimmt stufenweise ab. Dabei sinkt $\Delta\overline{H}_2$ auf die Hälfte von F_{100} zu F_{250} und weiter auf ein Fünftel von F_{500} zu F_{750}.

Im Vergleich mit dem Polyvinylalkohol ist bereits beim „Komplex“ F_{10} die Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ und der molare Wärmefluss am Peakmaximum um die Hälfte geringer. Die Peakmaximumtemperatur hat sich um 33 °C in der DSC-Kurve und um 44 °C in der DTG-Kurve zu höherer Temperatur verschoben. Die Änderung der Enthalpie pro Massenverlust $\Delta\tilde{H}_2$ ist bei F_{10} deutlich kleiner als bei PVA; der Massenverlust pro Zeit und

Stoffmenge am Peakmaximum nimmt ebenfalls stark ab. Nur der über das gesamte zweite Temperaturintervall integrierte Massenverlust zeigt mit einer Abnahme von 70,5 % (PVA) auf 64,3 % (F_{10}) keine so deutliche Veränderung wie die anderen Messgrößen.

Diese Veränderungen bei F_{10} deuten auf eine andere Zersetzungskinetik gegenüber PVA hin. Die veränderten Messkurven geben einen Hinweis auf die Stabilität der „Monodiol-Komplexe“ in diesem Temperaturabschnitt. Offensichtlich beeinflusst bereits ein sehr geringer Anteil an Borsäure das thermische Verhalten des „Komplexes“ relativ stark in dem Sinne, dass sowohl das Einsetzen als auch das Maximum des Massenverlustes deutlich zu höheren Temperaturen verschoben wird. Gleiches gilt für das thermische Ereignis in der DSC-Kurve. Bei einer Zersetzung der „Monodiol-Komplexe“ in zweiten Temperaturabschnitt würde man nur graduelle Veränderungen in den thermoanalytischen Diagrammen gegenüber dem Polyvinylalkohol erwarten.

Im Polyvinylalkohol wird durch einen Vergleich zwischen der experimentell bestimmten Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ und der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ der Zersetzungsreaktionen 1 - 4 unter Berücksichtigung des Massenverlustes Δm_2 versucht, die möglichen Reaktionen der ersten Zersetzungsstufe zu deuten. Die bestmögliche Anpassung ermittelt beim PVA bevorzugt die Dehydratation zum Polyen und die Kettenspaltung zu Aldehyden. Die Diels-Alder Reaktion und die intramolekulare Zyklisierung finden nach dieser Modellierung im zweiten Temperaturintervall nicht oder nur vereinzelt statt.

Unter der Annahme, das es bei den „Komplexen“ zu denselben bevorzugten vier Zersetzungsreaktionen kommt und das die „Monodiol-Komplexe“ bis ca. 375 °C stabil sind und somit sich in diesem Temperaturabschnitt nicht zersetzen, wird die gleiche Anpassung wie beim PVA vorgenommen. Dabei können weniger Hydroxylgruppen abgespalten werden, da diese durch die Reaktion mit Borsäure blockiert sind.

Tabelle 7.4 zeigt die bestmögliche Anpassung zwischen der aus den DSC- Kurven ermittelten Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ und der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ unter Berücksichtigung des Massenverlustes Δm_2.

Die Tabelle 7.4 zeigt nur die bestmögliche Anpassung. Diels-Alder Reaktion und intramolekulare Zyklisierung folgen ähnlichen Mechanismen (pericyclische Reaktionen). Ihre nach der Inkrementenmethode abgeschätzte molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^{\theta}$ unterscheidet sich nur geringfügig, so dass beide Reaktionen nebeneinander möglich sind.

Beim PVA hat sich weiter gezeigt, dass man das Anzahlverhältnis zwischen Acetaldehyd und Crotonaldehyd stark variieren kann um zu den experimentell ermittelten Werten zu gelangen. Durch die Hinzunahme der pericyclischen Reaktionen wird dieses Anzahlverhältnis zwar eingeschränkt, lässt sich aber immer noch variieren, so dass die Anpassung qualitative und günstigstenfalls halbquantitative Tendenzen im Abbaumechanismus aufzeigen soll, da eine experimentelle Analyse der Zersetzungsprodukte nicht vorliegt.

Tabelle 7.4: Anpassung zwischen $\Delta\overline{H}_2$ und $\Delta_r\overline{H}_2{}^{\theta}$ unter Berücksichtigung der Zersetzungsreaktionen 1 - 4 und Δm_2 für die „Komplexe (F)“.

F_{10}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2{}^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	830	20,1	+ 34.628
Kettenspaltung	275	42,0	+ 13.019
Essigsäure aus Acetat	16	1,3	+ 714
Diels-Alder	167	0,9	- 20.157
SUMME		**64,3**	**+ 28.204**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**64,3**	**+ 28.200**

F_{100}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2{}^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	822	17,1	+ 34.294
Kettenspaltung	202	26,7	+ 9.563
Essigsäure aus Acetat	16	1,1	+ 714
Diels-Alder	202	0,9	- 24.381
SUMME		**45,8**	**+ 20.190**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**45,8**	**+ 20.150**

F_{250}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	745	14,4	+ 31.081
Kettenspaltung	112	13,7	+ 5.302
Essigsäure aus Acetat	16	1,0	+ 714
intramolekulare Zyklisierung	211	0,5	- 28.084
SUMME		**29,6**	**+ 9.013**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**29,6**	**+ 9.000**

F_{500}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	335	6,2	+ 13.976
Kettenspaltung	101	11,9	+ 4.781
Essigsäure aus Acetat	16	1,0	+ 714
intramolekulare Zyklisierung	78	0,2	- 10.382
SUMME		**19,3**	**+ 9.089**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**22,2**	**+ 9.100**

F_{750}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	155	2,7	+ 6.467
Kettenspaltung	17	1,9	+ 805
Essigsäure aus Acetat	16	0,9	+ 714
intramolekulare Zyklisierung	46	0,1	- 6.123
SUMME		**5,6**	**+ 1.863**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**11,7**	**+ 1.550**

Unter den gemachten Annahmen gelingt bei den Komplexen F_{10}, F_{100} und F_{250} eine genaue Anpassung des Massenverlustes Δm_2 und der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$. Für F_{500} und F_{750} ist eine konsistente Anpassung für beide Messgrößen nicht mehr möglich. Bei optimaler Anpassung der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ ergibt sich ein zu geringer Massenverlust.

Die jeweils bestmögliche Anpassung zeigt von F_{10} zu F_{750} eine Abnahme der Dehydratation und insbesondere der Kettenspaltung. Dies ist zu erwarten, denn mit steigendem Borsäuregehalt nimmt die Anzahl an freien Hydroxylgruppen im „Komplex“ ab. Im Gegensatz zum Polyvinylalkohol ermittelt die Anpassung eine relativ große Anzahl an Diels-Alder Reaktionen bzw. intramolekularen Zyklisierungen. Setzt man die Reaktionsmechanismen ins Verhältnis ergibt sich ein relativ konstantes Anzahlverhältnis von ca. 0,25 der pericyclischen Reaktionen gegenüber der Dehydratation. Das Anzahlverhältnis von Kettenspaltungen gegenüber Diels-Alder-Reaktionen bzw. intramolekularen Zyklisierungen und der Dehydratation nimmt dagegen von F_{10} zu F_{750} ab. Eine Ausnahme bildet der „Komplex“ F_{500} - dieser fällt auch in Abbildung 7.4 (Seite 100) aus dem allgemeinen Trend heraus - dort wäre nach der vorgenommenen bestmöglichen Anpassung wieder eine vermehrte Abspaltung von Aldehyden zu erwarten.

Eine mögliche Erklärung für den Anstieg der pericyclischen Reaktionen gegenüber den Kettenspaltungen kann die Ausübung eines induktiven Effektes durch die „Monodiol-Komplexe“ sein. In der Nähe der „Monodiol-Komplexe“ kommt es zu Dienophilen, die leicht mit konjugierten Dienen reagieren. Das Boratom im „Monodiol-Komplex“ mit seiner freien Koordinationsstelle dient als Lewis-Säure und kann somit die pericyclische Reaktion katalysieren.
Durch den Anstieg der Anzahl der „Monodiol-Komplexe“ im einzelnen Polymermolekül wird auch die Aldehydabspaltung, die - wie schon beim PVA erwähnt - vermutlich von den Kettenenden startet, blockiert.

Die Modellierung der Zersetzung der „Komplexe“ deutet schon beim „Komplex“ F_{10} auf eine starke Verschiebung der Gewichte der Hauptzersetzungsreaktionen gegenüber PVA hin. Insgesamt scheint die Bedeutung der Dehydratationsreaktion unter Bildung von Polyenen mit wachsendem Borsäuregehalt gegenüber der Abspaltung von Aldehyden zuzunehmen. Dabei verschiebt sich die Temperatur für das Maximum des Massenverlustes stärker zu höheren

Temperaturen als die Peakmaximumtemperatur in der DSC-Kurve, so dass schließlich ab dem „Komplex“ F_{500} die DTG-Kurve signifikant oberhalb der DSC-Kurve liegt. Dies ist ein weiterer Hinweis für den Anstieg der pericyclischen Reaktionen gegenüber den Kettenspaltungen mit höherem Borsäuregehalt.

Der Übergang vom zweiten in den dritten Temperaturbereich (ca. 375 - 550 °C) ist fließend. Dem endothermen Ereignis im zweiten Temperaturintervall schließt sich direkt ein exothermes Ereignis im dritten Temperaturabschnitt an. Dabei verändert sich der exotherme Peak von F_{10} zu F_{100}. Der Peak wird spitzer und hat bei F_{100} bereits zwei Maxima aufzuweisen. Bei den weiteren „Komplexen“ bildet sich dann das zweite Maximum stärker gegenüber dem ersten Maximum aus. Der molare Wärmefluss am Maximum nimmt von F_{10} zu F_{750} stark zu. Die größte molare exotherme Enthalpieänderung $\Delta\overline{\overline{H}}_3$ besitzt F_{250} mit - 10650 $kJ \cdot mol^{-1}$. Ab ca. 425 °C gibt es ein weiteres endothermes Ereignis.

In der DTG-Kurve liegt die Peakmaximumtemperatur in einem Bereich um 410 °C (Ausnahme: F_{10} = 431 °C); der Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge steigert sich auf fast das 10-fache von F_{10} zu F_{750}; der integrierte Massenverlust über das gesamte Temperaturintervall Δm_3 nimmt jedoch kontinuierlich ab. Die Enthalpieänderung pro Massenverlust $\Delta\tilde{H}_3$ nimmt dem Betrage nach von F_{10} nach F_{750} ab.

Die Interpretation in diesem Temperaturabschnitt erweist sich als sehr schwierig. Beim PVA kann der exotherme Peak durch vereinzelte Diels-Alder Reaktionen bzw. intramolekulare Zyklisierungen gedeutet werden. Danach folgt die Pyrolyse zu einer Vielzahl an Verbindungen. Dabei können einzelne Reaktionen exotherm, andere wieder endotherm verlaufen.

Bei F_{10} ermittelt die Anpassungsrechnung bereits 167 Diels-Alder Reaktionen. Durch die hohe Anzahl an Dehydratationen (830) sind theoretisch nach der ersten Zersetzungsstufe noch genügend konjugierte Doppelbindungen vorhanden, so dass weitere pericyclische Reaktionen erfolgen können, die den exothermen Verlauf in der DSC-Kurve erklären. Der „Komplex“ F_{100} besitzt dagegen bereits nach der Modellierung der ersten Zersetzungsstufe viel zu wenig konjugierte Doppelbindungen. Der exotherme Peak lässt sich somit nicht mehr alleine durch Diels-Alder Reaktionen bzw. intramolekulare Zyklisierungen erklären.

Im dritten Temperaturabschnitt führt die sukzessive Erhöhung der „Monodiol-Komplexe“ zu Zersetzungsreaktionen, die insgesamt ein exothermes Ereignis in der DSC-Kurve zeigen, mit einem großen Massenverlust verbunden sind (DTG-Kurven) und dessen Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark ansteigt, denn der Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge wächst enorm an.

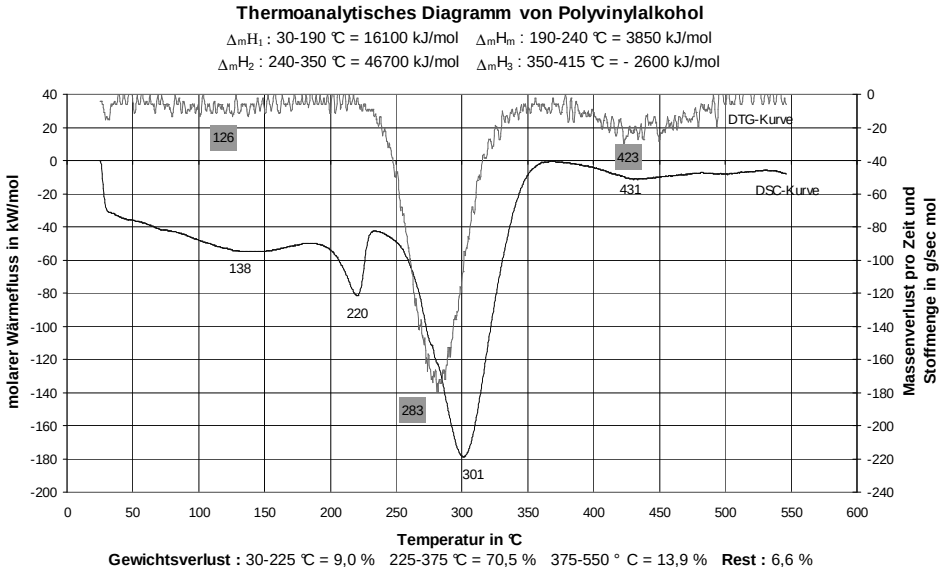
Der Restmassenanteil nimmt von F_{10} zu F_{750} zu. Die Zusammensetzung der Restmasse sollte im Wesentlichen aus Bortrioxid und Verbindungen mit hohem Kohlenstoffanteil bestehen. Der Vergleich zwischen erwarteter und beobachteter Restmasse (Tabelle 4.18; Seite 50) zeigt, dass bis zum „Komplex“ F_{250} die aus der Borsäure und PVA gebildeten „Monodiol-Komplexe“ vollständig zu Bortrioxid reagieren können. Der weitere Anteil (im Wesentlichen Crackprodukte mit hohem Kohlenstoffanteil) liegt bei F_{10} mit 8,1 % etwas höher als beim PVA (6,6 %), bei F_{100} und F_{250} mit 2,9 % bzw. 3,2 % etwas niedriger. Die „Komplexe“ mit hohem Borsäuregehalt haben dagegen eine Restmasse, die etwas kleiner als der erwartete Anteil ist. Grund hierfür kann eine unvollständige Komplexierung zu „Monodiol-Komplexen“ sein. Damit verbunden wird dann weniger Bortrioxid entstehen und die erwartete Restmasse nimmt ab.

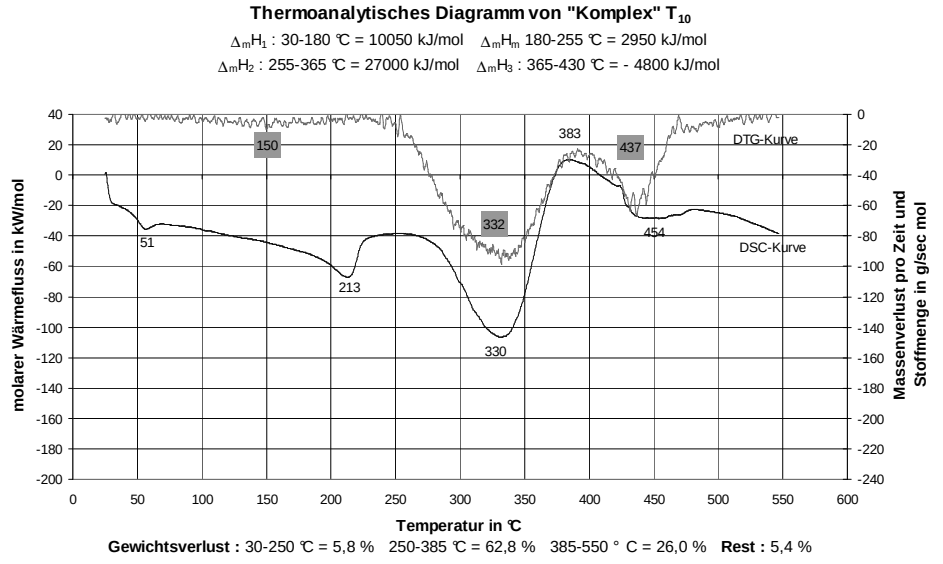
DSC- und DTG-Kurven der „Komplexe (F)“ kann man in drei Temperaturabschnitte einteilen. Im ersten Temperaturintervall wird das bei der Herstellung physikalisch gebundene Wasser desorbiert. Die „Komplexe“ F_{10} und F_{100} zeigen zusätzlich einen Schmelzpeak, der bei den anderen „Komplexen“ nicht feststellbar ist. Im zweiten Temperaturbereich erfolgt die erste Zersetzungsstufe der „Komplexe (F)“. Mit Hilfe der aus der Literatur bekannten bevorzugten Zersetzungsreaktionen des Polyvinylalkohols sind für die experimentell ermittelte molare Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ aus der DSC-Kurve unter Berücksichtigung des Massenverlustes Δm_2 Anpassungsrechnungen der nach der Inkrementenmethode bestimmten Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^\theta$ dieser Zersetzungsreaktionen durchgeführt worden. Diese Ergebnisse zeigen im Gegensatz zu PVA bereits beim „Komplex“ F_{10} einen relativ hohen Anteil an pericyclischen Reaktionen. Bereits kleine Borsäurekonzentrationen beeinflussen sehr stark die Zersetzungsmechanismen. Mit Zunahme der „Monodiol-Komplexe“ wächst die Anzahl an Diels-Alder Reaktionen bzw. intramolekularen Zyklisierungen gegenüber den Kettenspaltungen an. Mögliche Erklärung ist der ausgeübte induktive Effekt und die Lewis-Acidität der „Monodiol-Komplexe“ und die gleichzeitige Blockierung des Fortganges der

Kettenspaltungen. Im dritten Temperaturabschnitt werden die „Monodiol-Komplexe“ und das noch vorhandene Kettengerüst zersetzt. Diese Zersetzung führt insgesamt zu einem exothermen Ereignis. Dabei nimmt der Massenverlust und damit der Anteil gasförmiger Produkte in diesem Temperaturbereich mit wachsendem Borsäuregehalt zu (siehe Tabelle 4.17; Seite 49). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzungen wächst stark an. Ab ca. 425 °C schließt sich ein weiteres endothermes Ereignis an. Die Restmasse sollte im Wesentlichen aus Bortrioxid und Verbindungen mit hohem Kohlenstoffanteil bestehen. Der Vergleich zwischen erwarteter und beobachteter Restmasse liefert bis F_{250} ein vernünftiges Ergebnis, ab F_{500} weicht die praktische Restmasse von der erwarteten Restmasse ab. Grund hierfür kann eine unvollständige „Komplexierung“ bei der Herstellung sein.

7.3.2 Thermoanalytische Betrachtung der „Komplexe (T)“

In diesem Kapitel erfolgt ein Vergleich zwischen den thermoanalytischen Diagrammen der „Komplexe (T)“ und der „Komplexe (F)“. Dabei werden im Wesentlichen die Unterschiede in den drei Temperaturbereichen herausgestellt. Die Abbildung 7.7 zeigt die thermoanalytischen Diagramme von PVA und den „Komplexen (T)“. (**Hinweis: Beachten Sie den Wechsel der Skalierung für den Übergang von T_{100} auf T_{250}; T_{500} auf T_{750} und T_{1000} auf T_{2000}!)**

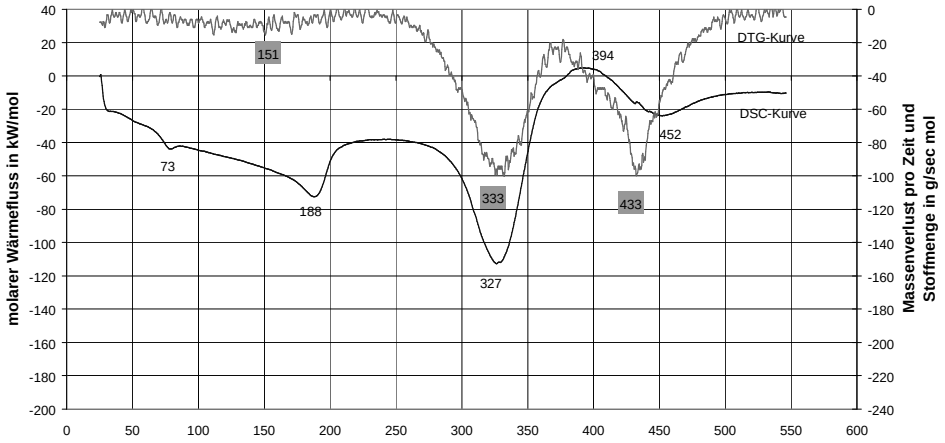




Thermoanalytisches Diagramm von "Komplex" T_{100}

$\Delta_m H_1$: 30-165 ℃ = 18300 kJ/mol $\Delta_m H_m$: 165-200 ℃ = 2550 kJ/mol

$\Delta_m H_2$: 245-355 ℃ = 20900 kJ/mol $\Delta_m H_3$: 355-425 ℃ = - 6500 kJ/mol

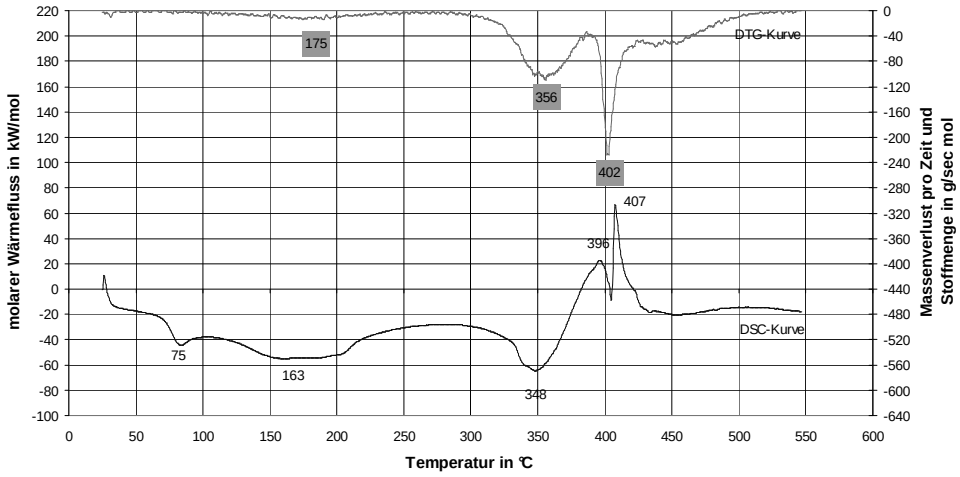


Gewichtsverlust : 30-250 ℃ = 9,8 % 250-375 ℃ = 45,3 % 375-550 ° C = 37,6 % **Rest :** 7,3 %

Thermoanalytisches Diagramm von "Komplex" T_{250}

$\Delta_m H_1$: 30-280 ℃ = 17950 kJ/mol $\Delta_m H_2$: 280-375 ℃ = 8900 kJ/mol

$\Delta_m H_3$: 375-450 ℃ = - 7750 kJ/mol

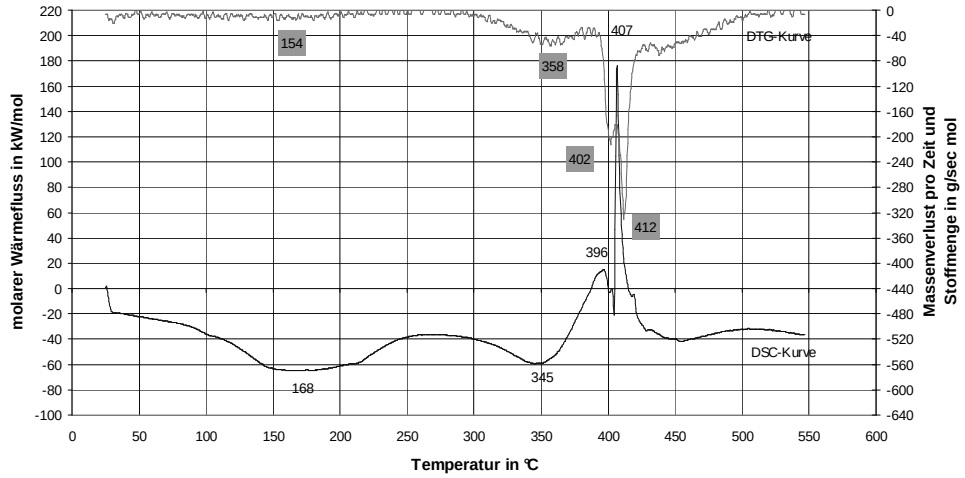


Gewichtsverlust : 30-275 ℃ = 9,2 % 275-385 ℃ = 34,3 % 385-550 ° C = 44,9 % **Rest :** 11,6 %

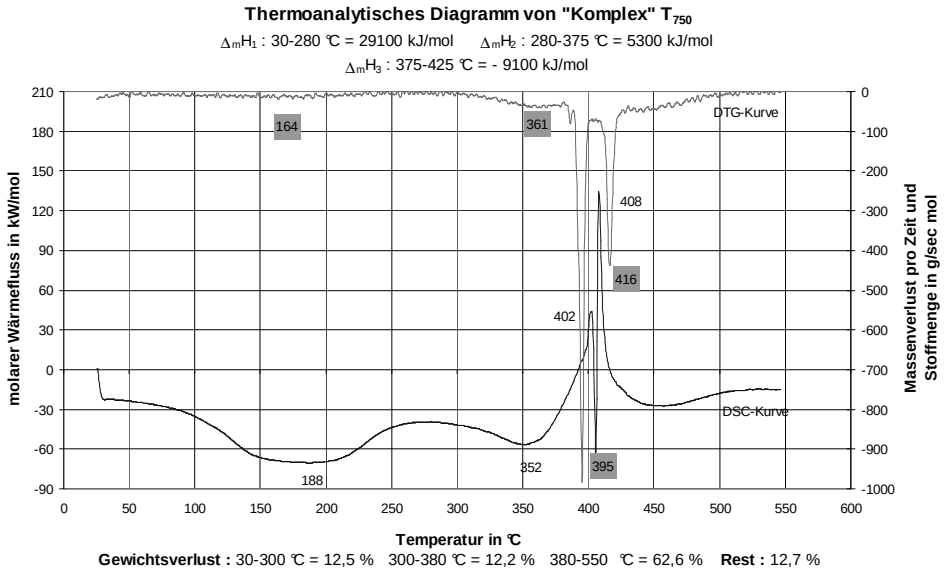
Thermoanalytisches Diagramm von "Komplex" T_{500}

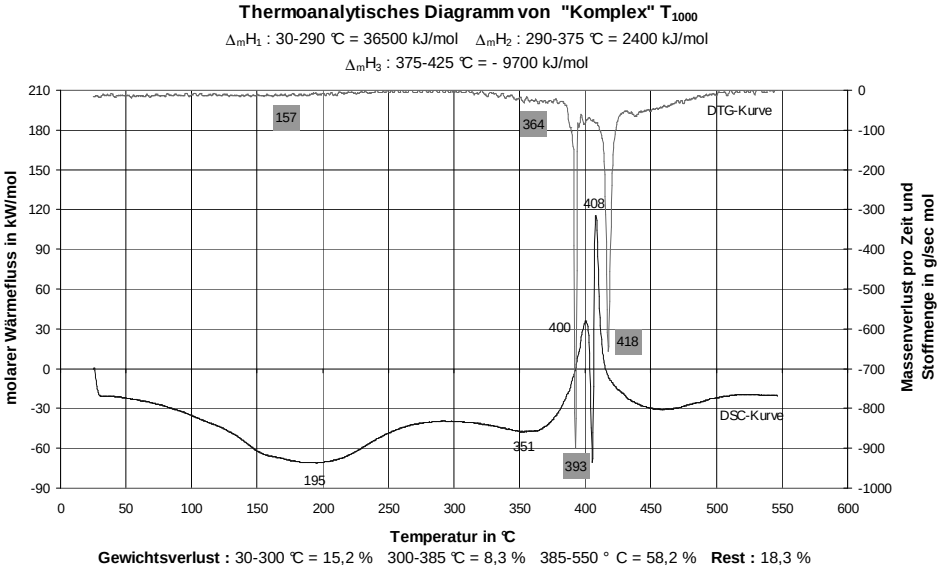
$\Delta_m H_1$: 30-265 ℃ = 25950 kJ/mol $\Delta_m H_2$: 265-375 ℃ = 7300 kJ/mol

$\Delta_m H_3$: 375-425 ℃ = - 10150 kJ/mol



Gewichtsverlust : 30-290 ℃ = 11,9 % 290-385 ℃ = 17,7 % 385-550 ℃ = 53,4 % **Rest :** 17,0 %





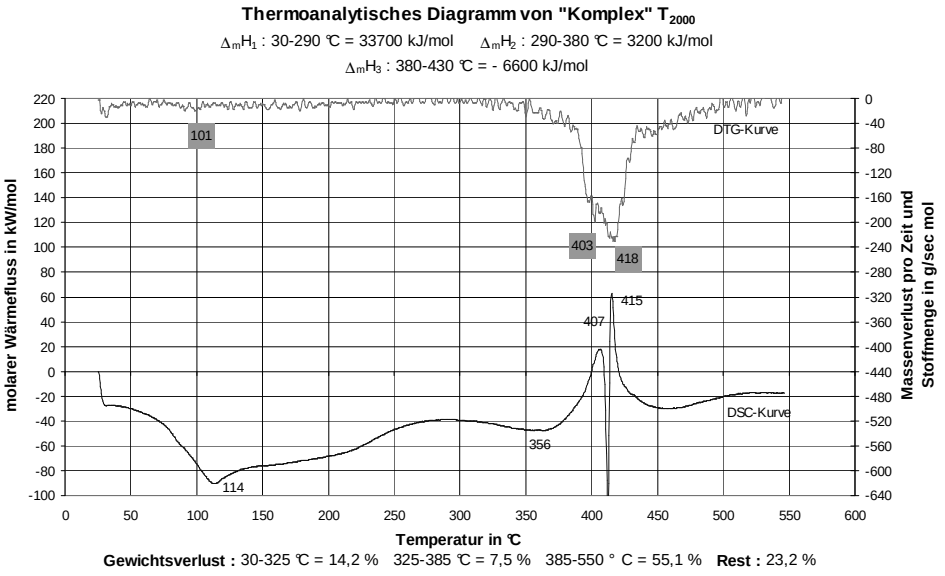


Abbildung 7.7: Thermoanalytische Diagramme von PVA und den „Komplexen (T)“.

Das Herstellungsverfahren der „Komplexe (T)“ basiert auf der Durchmischung der beiden Pulver und der anschließenden Zugabe des Lösungsmittels Wasser. Dies lässt vermuten, dass neben der Reaktionskinetik auch die Lösungskinetik bei der Bildung der „Komplexe“ eine Rolle spielt. Die „T-Komplexe“ können dadurch einen etwas anderen molekularen Aufbau als die „F-Komplexe“ aufweisen. Dies kann Auswirkungen auf die energetischen und gravimetrischen Verhältnisse und somit auf die thermoanalytischen Diagramme haben.

Einen ersten Hinweis auf eine veränderte Struktur der „Komplexe (T)“ sind im ersten Temperaturintervall die Glasübergangspunkte bei T_{10} - T_{250}, die bei F_{10} - F_{250} nicht feststellbar sind. Dabei steigt die Glasübergangstemperatur von T_{10} zu T_{250} an. Dies ist auf die erhöhte Anzahl der „Monodiol-Komplexe“ zurückzuführen, die die Kettenbeweglichkeit einschränkt [56 - 58] und die Drehung um das Rückgrat der Kette verhindert [59, 60]. Bei den „Komplexen“ mit hoher Borsäurekonzentration (ab T_{500}) ist im entsprechenden Temperaturintervall kein Glasübergangspunkt feststellbar. Hier kann es bedingt durch die erhöhte Desorption des Wassers zu einer Überlagerung der thermischen Effekte kommen.
Sonst zeigen die DSC- und DTG-Kurven der „Komplexe (T)“ im ersten Temperaturintervall nur graduelle Veränderungen gegenüber den „Komplexen (F)“. Der breite endotherme Peak, die große Schwankungsbreite bei den Peakmaximumtemperaturen, die molaren Wärmeflüsse, der Massenverlust und die Änderung der molaren Enthalpie deuten auf die Desorption des physikalisch gebundenen Wassers im „Komplex“ hin. Ein Schmelzpeak ist bis T_{100} feststellbar. Bei den „T-Komplexen“ besitzt T_{1000} die größte Affinität zu Wasser. Dies ist ein Unterschied zu den „F-Komplexen“, denn dort zeigt bereits F_{250} die höchste Adsorptionsfähigkeit.

Zwischen ca. 250 °C bis 375 °C zeigen die DSC- und DTG-Kurven der „T-Komplexe“ ähnliche Kurvenverläufe wie die „F-Komplexe“. In der DSC-Kurve erkennt man einen breiten endothermen Peak, der sich von T_{10} bis T_{2000} abschwächt. Die zweite Peakmaximumtemperatur steigt mit höherem Borsäureanteil leicht an. Der molare Wärmefluss verringert sich von T_{100} zu T_{250} auf etwa die Hälfte und bleibt dann bis T_{2000} fast konstant.
Die DTG-Kurve zeigt eine sprunghafte Zunahme der zweiten Peakmaximumtemperatur um 23 °C von T_{100} zu T_{250}. Mit weiterem Anstieg der Borsäurekonzentration bleibt PT_2 im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Beim Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge erfolgt die sprunghafte Änderung zwischen T_{250} und T_{500}. Der Massenverlust Δm_2 im gesamten zweiten Temperaturintervall und die Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ nehmen von T_{10}

zu T_{2000} stark ab. Die Werte für die Peakmaximumtemperatur in der DTG-Kurve liegen ab T_{250} systematisch um etwa 10 °C höher als in der DSC-Kurve.
Ein Vergleich der Messergebnisse mit den „Komplexen (F)“ zeigt nur bei Einzelwerten graduelle Abweichungen.

Bei den „Komplexen (F)“ wurde versucht, mit Hilfe der bevorzugten Zersetzungsreaktionen des Polyvinylalkohols, eine Anpassung zwischen der Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_2$ und der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ unter Berücksichtigung des Massenverlustes Δm_2 herzustellen. Die dabei gemachten Annahmen sind bei den „Komplexen (F)“ erläutert (Seite 105). Für die „Komplexe (T)“ sind in Tabelle 7.5 die bestmöglichen Anpassungen zusammengestellt.

Tabelle 7.5: Anpassung zwischen $\Delta\overline{H}_2$ und $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ unter Berücksichtigung der Zersetzungsreaktionen 1 - 4 und Δm_2 für die „Komplexe (T)“.

T_{10}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	824	19,3	+ 34.377
Kettenspaltung	278	41,4	+ 13.161
Essigsäure aus Acetat	16	1,2	+ 714
Diels-Alder	176	0,9	- 21.243
SUMME		**62,8**	**+ 27.009**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**62,8**	**+ 27.000**

T_{100}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	878	19,1	+ 36.630
Kettenspaltung	174	24,0	+ 8.237
Essigsäure aus Acetat	16	1,2	+ 714
Diels-Alder	204	1,0	- 20.958
SUMME		**45,3**	**+ 21.260**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**45,3**	**+ 20.900**

T_{250}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	745	15,5	+ 31.081
Kettenspaltung	112	14,8	+ 5.302
Essigsäure aus Acetat	16	1,1	+ 714
intramolekulare Zyklisierung	211	0,5	- 28.084
SUMME		**31,9**	**+ 9.013**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**34,3**	**+ 8.900**

T_{500}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	373	6,9	+ 15.562
Kettenspaltung	82	9,7	+ 3.882
Essigsäure aus Acetat	16	1,0	+ 714
intramolekulare Zyklisierung	97	0,2	- 12.911
SUMME		**17,8**	**+ 7.247**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**17,7**	**+ 7.300**

T_{750}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	83	1,4	+ 3.463
Kettenspaltung	53	5,9	+ 2.509
Essigsäure aus Acetat	16	0,9	+ 714
intramolekulare Zyklisierung	10	0,1	- 1.331
SUMME		**8,3**	**+ 5.355**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**12,2**	**+ 5.300**

T_{1000}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	143	2,4	+ 5.966
Kettenspaltung	23	2,5	+ 1.089
Essigsäure aus Acetat	16	0,9	+ 714
intramolekulare Zyklisierung	40	0,1	- 5.324
SUMME		**5,9**	**+ 2.445**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**8,3**	**+ 2.400**

T_{2000}	Anzahl an Reaktionen	Beiträge zu Δm in %	Beiträge zu $\Delta_r\overline{H}_2^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}
Dehydratation	127	2,2	+ 5.298
Kettenspaltung	31	3,4	+ 1.468
Essigsäure aus Acetat	16	0,9	+ 714
intramolekulare Zyklisierung	32	0,1	- 4.259
SUMME		**6,6**	**+ 3.221**
		Δm_2 in %	$\Delta\overline{H}_2$ in kJ·mol^{-1}
Experimentelles Ergebnis		**7,5**	**+ 3.200**

Die Anpassungsrechnungen zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit bei den „Komplexen“ T_{10} - T_{500} eine optimale Übereinstimmung für $\Delta\overline{H}_2$ und Δm_2. Bei T_{750}, T_{1000} und T_{2000} ergeben sich bei optimaler Anpassung der molaren Enthalpien zu niedrige Massenverluste. Das Anzahlverhältnis an Reaktionen zwischen Dehydratation und Kettenspaltung bzw. pericyclischen Reaktionen liegt wie bei den „F-Komplexen“ konstant bei ca. 0,25 (Ausnahme: T_{750}). Nur beim „Komplex“ T_{750} - bei den „F-Komplexen“ ist es F_{500} - überwiegen die Kettenspaltungen gegenüber den pericyclischen Reaktionen. Er bildet somit eine Ausnahme von dem oben genannten konstanten Anzahlverhältnis.

Die experimentellen Ergebnisse und die Anpassungsrechnungen der „T-Komplexe“ in diesem zweiten Temperaturabschnitt zeigen insgesamt nur graduelle Veränderungen bei einigen Zusammensetzungen gegenüber den „F-Komplexen“.

Der dritte Temperaturbereich (ca. 375 °C bis 500 °C) schließt direkt an das zweite Temperaturintervall an. DSC- und DTG-Kurven zeigen bei einigen „T-Komplexen“ im Vergleich zu den „F-Komplexen“ in diesem Temperaturabschnitt deutliche Unterschiede.
Bis T_{100} ist ein breiter exothermer Peak in der DSC-Kurve zu erkennen; ab T_{250} hat das exotherme Ereignis zwei Peakmaxima. Bei T_{500} wird der zweite Peak intensiver und ab T_{750} tritt ein endothermer Ausschlag zwischen den beiden exothermen Peaks auf. Bei den „F-Komplexen“ beginnt die Separation der Peaks bereits bei F_{100}; F_{250} und F_{500} haben eine ähnliche Peakform wie T_{250} und T_{500}; bei F_{750} sind die zwei exothermen Peaks weniger stark ausgeprägt. Die Peakmaximumtemperaturen steigen bei den „Komplexen (T)“ wie bei den „Komplexen (F)“ kontinuierlich an. Die Änderung der molaren exothermen Enthalpie $\Delta\overline{H}_3$ steigt von T_{10} zu T_{500} auf das 5-fache an und hat bei T_{500} ihren Maximalwert mit - 10.150 $kJ \cdot mol^{-1}$, der vergleichbar mit dem Maximalwert der „F-Komplexe“ ist (F_{250} = - 10.650 $kJ \cdot mol^{-1}$).

In der DTG-Kurve liegt die Peakmaximumtemperatur PT_3 von T_{100} bei 433 °C, während PT_3 von F_{100} bereits bei 413 °C auftritt. Der Massenverlust Δm_3 der „T-Komplexe“ und der Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge steigt bis T_{750} an und fällt danach bis T_{2000} wieder leicht ab. Hier gibt es nur graduelle Unterschiede zu den „F-Komplexen“. Auffällig sind die zwei extrem scharfen Peaks der „Komplexe“ T_{750} und T_{1000}, die in dieser Form bei keinem der „F-Komplexe“ zu erkennen sind.

Eine Interpretation der Zersetzungsreaktionen ist in diesem Temperaturbereich mit Hilfe der experimentellen Daten nicht möglich. Die Separation der beiden exothermen Peaks beginnt im Gegensatz zu den „F-Komplexen“ erst bei einem Molverhältnis von 1:250; der ausgeprägte endotherme Ausschlag zwischen den beiden exothermen Peaks ist bei einem Überschuss an Borsäure im „Komplex“ zu erkennen. Dabei zeigen die „Komplexe“ T_{750} und T_{1000} zwei extrem scharfe Peaks in der DTG-Kurve, die auf eine explosionsartige Zersetzung hinweisen. Dagegen wird beim „Komplex“ T_{2000}, der im Wesentlichen die gleiche Anzahl an „Monodiol-Komplexen“ wie T_{750} und T_{1000} besitzen sollte, eine andere Kurvenform in der DTG-Kurve beobachtet. Dies deutet auf eine andere Zersetzungskinetik hin. Die unterschiedliche Kurvenform bei T_{2000} gibt einen Hinweis darauf, dass durch die Präparationsmethode bedingt, sich auf molekularer Ebene eine etwas andere Struktur bei T_{2000} als bei T_{750} und T_{1000} ausgebildet hat.

Der Restmassenanteil nimmt auch bei den „T-Komplexen“ mit höherem Borsäureanteil zu. Die Restmasse sollte wie bei den „F-Komplexen“ im Wesentlichen aus Bortrioxid und Verbindungen mit hohem Kohlenstoffanteil bestehen. Setzt man vollständige Umsetzung aller Borsäuremoleküle zu Bortrioxid voraus, nimmt der Anteil der Verbindungen aus Crackprodukten mit wachsendem Borsäuregehalt der „Komplexe“ ab. Bei T_{500} und T_{2000} sind die beobachteten Restmassen etwas kleiner als die erwartete Restmasse. Hier kann - wie bei den „F-Komplexen“ - etwas Borsäure im Filtrat verloren gegangen sein. Auffällig ist, dass bei den „Komplexen“ T_{750} und T_{1000} die beobachteten Restmassen wesentlich kleiner als die erwartete „Untergrenze“ an Restmassenanteil sind. Dies lässt darauf schließen, dass hier Massenverluste durch Herausschleudern bei den explosionsartigen Zersetzungen im dritten Temperaturbereich entstanden sind (siehe Tabelle 4.22; Seite 54).

Die „T-Komplexe“ zeigen in ihren thermischen Eigenschaften gegenüber den „F-Komplexen“ bis etwa 375 °C nur graduelle Unterschiede. Wichtigstes Unterscheidungsmerkmal bei den „Komplexen“ T_{10} - T_{250} in diesem Temperaturbereich sind die Glasübergangstemperaturen. Sie geben einen ersten Hinweis darauf, dass - durch das Herstellungsverfahren bedingt - die „T-Komplexe“ einen etwas anderen molekularen Aufbau als die „F-Komplexe“ besitzen. Ab 375 °C gibt es einige deutliche Unterschiede zwischen „T- und F-Komplexen“ (weiterer Hinweis auf die veränderte Struktur der „Komplexe“). Bei den „T-Komplexen“ beginnt die Aufspaltung in zwei exotherme Peaks erst bei einem Molverhältnis von 1:250; die „Komplexe“ T_{750} und T_{1000} besitzen zwei extrem scharfe Peaks in der DTG-Kurve, was auf explosionsartige Zersetzungen hinweist. Da die beobachteten Restmassen dieser „Komplexe“ wesentlich kleiner als die erwartete Restmasse ist, wird es vermutlich bei den explosionsartigen Zersetzungen auch mechanische Massenverluste gegeben haben.

7.3.3 Thermoanalytische Betrachtung der „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000}

Die nach der „feuchten Präparationsmethode“ hergestellten „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} unterscheiden sich in ihren thermischen Eigenschaften von den anderen „F- und T-Komplexen“. Die IR-Spektren geben einen Hinweis darauf, dass in den beiden „Komplexen“ Borsäuremoleküle bei der Präparation mitgerissen worden sind. Diese Borsäuremoleküle - als „freie“ Borsäure bezeichnet - haben einen Einfluss auf die molekulare Struktur der beiden „Komplexe“. Die dadurch bedingten signifikanten Unterschiede gegenüber den anderen „F-Komplexen“ und den „T-Komplexen“ zeigen die thermoanalytischen Diagramme in Abbildung 7.8.

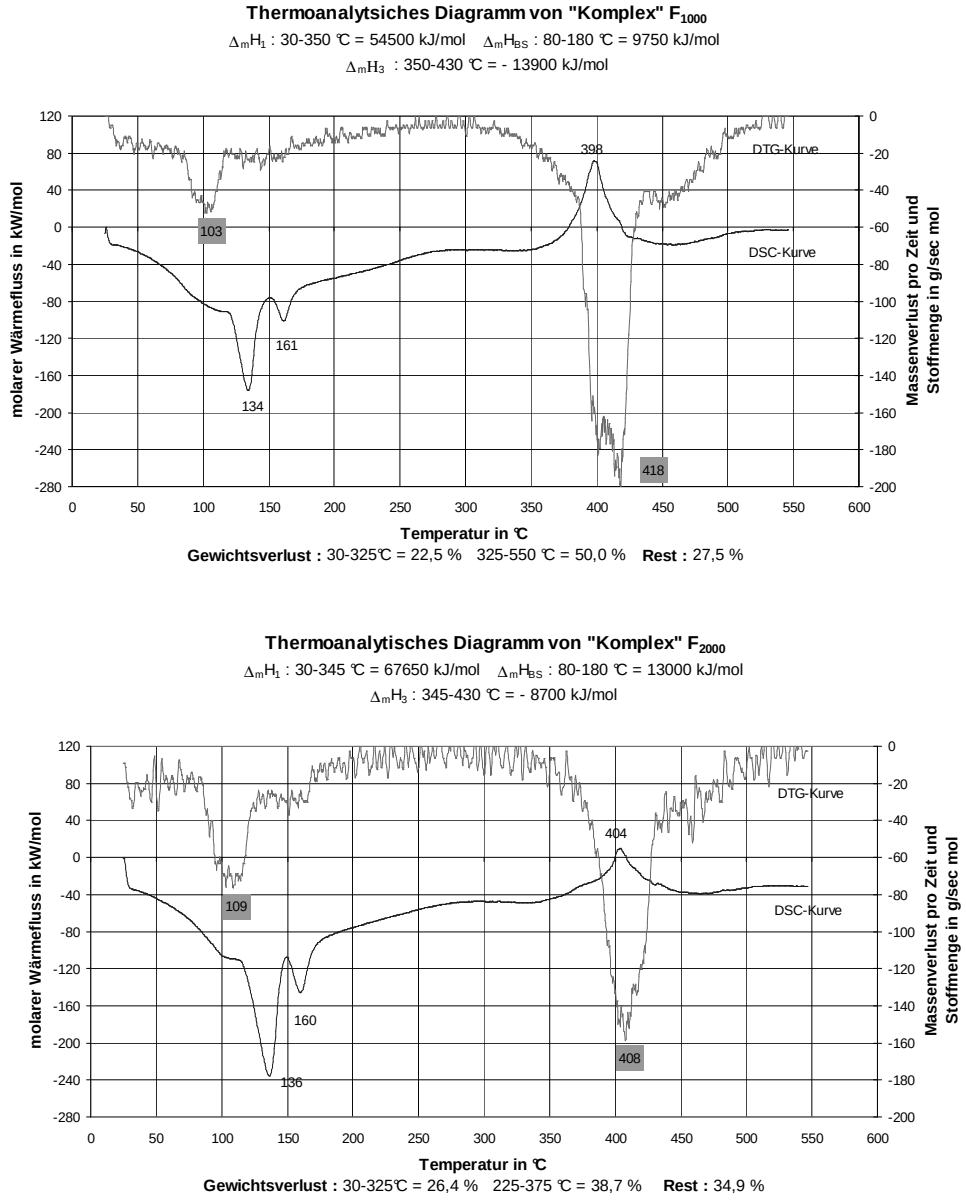


Abbildung 7.8: Thermoanalytische Diagramme der „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000}.

Im ersten Temperaturbereich zeigen die beiden „Komplexe“ gegenüber den anderen „Komplexen“ in der DSC-Kurve zwei scharfe Peaks. Dabei hat die Kurvenform auffällige Ähnlichkeit mit der DSC-Kurve der Borsäure. In der DTG-Kurve ist bei ca. 105 °C ein breiter Peak erkennbar, der eher auf die Zersetzung der beim Ausfällen der „Komplexe“ mitgerissenen Borsäure als auf die Desorption von Wasser schließen lässt. Der Massenverlust im ersten Temperaturintervall ist gegenüber den anderen „Komplexen“ deutlich erhöht. Der Massenverlust, der durch die Desorption des adsorbierten Wassers hervorgerufen wird, liegt mit 19,8 % (F_{1000}) bzw. 23,0 % (F_{2000}) bereits wesentlich höher als bei den anderen „Komplexen“ (siehe Tabelle 4.2; Seite 28). Hinzu kommt noch der Massenverlust, der durch die Zersetzung der Borsäure zu Bortrioxid in diesem Temperaturabschnitt bedingt ist. Der relativ hohe Massenverlust, der sich im Wesentlichen durch das Verdampfen des Wassers zeigt, ist mit einer relativ hohen Änderung der molaren Enthalpie $\Delta\overline{H}_1$ verbunden. Der molare Wärmefluss und der Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge am Peakmaximum im ersten Temperaturintervall unterscheiden sich in diesem Temperaturbereich durch deutlich höhere Werte von den anderen „Komplexen“. Dies ist im Wesentlichen auf die Zersetzungsreaktion der Borsäure zurückzuführen. Ein Schmelzbereich ist mit der ausgewählten Methode nicht beobachtbar.

Im zweiten Temperaturabschnitt (ca. 300 °C bis ca. 375 °C) zeigen die DSC- und DTG-Kurven der beiden „Komplexe“ F_{1000} und F_{2000} keine thermischen Ereignisse. Der entstandene „Komplex“, bestehend im Wesentlichen aus „Monodiol-Komplexen“ und Bortrioxid, ist in diesem Temperaturbereich thermisch stabil. Die anderen „F- und T-Komplexe“ mit hohem Borsäuregehalt (F_{750}; T_{750} - T_{2000}) zeigen dagegen auch in dem zweiten Temperaturintervall Zersetzungsreaktionen.

In der DSC-Kurve ist im dritten Temperaturintervall nur ein ausgeprägter exothermer Peak bei beiden "Komplexen“ zu erkennen. Die anderen „Komplexe“ mit hohem Borsäuregehalt besitzen dagegen zwei deutlich getrennte exotherme Peaks, von denen der bei höherer Temperatur ausgeprägter ist.
In den DTG-Kurven tritt bei F_{1000} und F_{2000} ein wenig strukturierter breiter Peak auf, der in dieser Form nur noch beim „Komplex“ T_{2000} zu beobachten ist. Die anderen „Komplexe“ mit einem Borsäureüberschuss (F_{750}, T_{750} und T_{1000}), zeigen dagegen zwei ausgeprägte scharfe Peaks zwischen 400 °C und 425 °C. Der molare Wärmefluss ist bei F_{1000} gegenüber allen anderen „Komplexen“ deutlich erhöht. Dagegen besitzt F_{2000} den kleinsten molaren

Wärmefluss am dritten Peakmaximum. Der Massenverlust gegenüber F_{750} ist bei F_{1000} etwas, bei F_{2000} deutlich kleiner. Der Massenverlust pro Zeit und Stoffmenge am Peakmaximum ist bei F_{1000} und F_{2000} gegenüber den anderen „Komplexen“ mit hohem Borsäuregehalt deutlich kleiner. Die molare exotherme Enthalpie $\Delta\overline{H}_3$ liegt im Bereich der „Komplexe“ F_{750} und T_{750} - T_{2000}. Die Enthalpie pro Massenverlust $\Delta\tilde{H}_3$ von F_{1000} und F_{2000} ist gegenüber T_{1000} und T_{2000} erniedrigt.

Die unterschiedlichen Kurvenverläufe in den thermoanalytischen Diagrammen zwischen F_{1000} und F_{2000} einerseits und T_{1000} und T_{2000} andererseits geben einen Hinweis darauf, dass das im ersten Temperaturbereich gebildete Bortrioxid einen Einfluss auf die Zersetzungskinetik im dritten Temperaturabschnitt haben wird.

Der beobachtete Restmassenanteil ist bei F_{1000} und F_{2000} größer als die erwartete „Untergrenze“ an Restmasse aus einer vollständigen Reaktion aller Borsäuremoleküle zu Bortrioxid. Dies lässt darauf schließen, dass neben dem entstandenen B_2O_3 ein Anteil an Verbindungen mit hohem Kohlenstoffanteil als Restmasse vorliegt.

Die Unterschiede zwischen F_{1000} und F_{2000} einerseits und T_{1000} und T_{2000} andererseits zeigen, dass bei einem Überschuss an Borsäure die Präparationsmethode einen deutlichen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der „Komplexe“ - im Gegensatz zu den „Komplexen“ mit niedrigerem Borsäuregehalt - besitzt. Die eingesetzte Stoffmenge wirkt sich auch noch bei einem Überschuss an Borsäure - Veränderungen von F_{750} zu F_{2000} bzw. T_{750} zu T_{2000} - auf das thermische Verhalten der „Komplexe“ aus.

7.4 Schlussfolgerung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass PVA spontan und mit ausreichend großer Reaktionsgeschwindigkeit mit Borsäure chemisch reagiert. Beide hier angewendeten Präparationsmethoden würden sich als technische Prozesse realisieren lassen. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei der Reaktion zwischen Polyvinylalkohol und Borsäure überwiegend „Monodiol-Komplexe“ bilden, was mit den IR-spektroskopischen Messungen dieser Arbeit konsistent ist. Jedoch lässt die Schwerlöslichkeit der entstehenden Reaktionsprodukte zusätzlich auf eine zumindest anteilige dreidimensionale Vernetzung der linearen PVA-Moleküle durch die Borsäure schließen.

Die thermoanalytischen Untersuchungen zeigen eine hohe Stabilität der „Komplexe“ bis etwa 375 °C, wobei sich eine deutliche Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften vom PVA/Borsäure-Verhältnis zeigt, während ein signifikanter Einfluss der Präparationsmethode auf diese Eigenschaften hauptsächlich bei Temperaturen oberhalb 375 °C festgestellt wurde. Überraschend ist, dass auch ein stöchiometrischer Überschuss an Borsäure die thermischen Eigenschaften der „Komplexe“ noch beeinflusst, wobei hier zugleich der deutlichste Einfluss der Präparationsmethode festgestellt wurde.

Die kalorimetrischen Untersuchungen zeigen bis circa 375 °C bei allen Verbindungen ausschließlich endotherme Effekte. Bei höheren Temperaturen sind die thermischen Ereignisse größtenteils exotherm. Fast alle thermischen Ereignisse sind von Massenverlusten begleitet entsprechend einer thermischen Zersetzung unter Entstehung dampf- oder gasförmiger Produkte. Bei Temperaturen bis circa 250 °C (je nach „Komplex“ unterschiedlich) ist bei allen Verbindungen hauptsächlich Wasser als dampfförmiges Zersetzungsprodukt zu erwarten. Das freigesetzte Wasserdampfvolumen beträgt je nach „Komplex“ bis ca. 250 °C zwischen 0,4 m^3 und 0,8 m^3 pro kg Polyvinylalkohol-Borsäure-Komplex. Die bis zu diesen Temperaturen beobachtete Restmasse würde grundsätzlich ausreichen, um einen thermisch isolierenden Schaum auszubilden.

Ab circa 250 °C werden weitere gasförmige Zersetzungsprodukte frei. Die Modellierung legt nahe, dass es sich hierbei überwiegend um organisch-chemische und damit brennbare Reaktionsprodukte handelt. Zusätzlich sind diese Zersetzungsreaktionen oberhalb von etwa 400 °C hauptsächlich exotherm. Dabei hängt die Zersetzungskinetik in diesem Temperaturbereich erheblich von der Präparationsmethode ab. Die verbleibenden Restmassen sind im Vergleich zu den entstehenden Gasvolumina sehr klein, so dass in diesem Temperaturabschnitt ein mechanisch ausreichend stabiler thermisch isolierender Schaum nicht mehr erwartet werden kann.

Die hier am System Polyvinylalkohol / Borsäure gemachten Beobachtungen lassen sich qualitativ auch auf andere organisch-chemische Polymersysteme mit anorganischen Liganden übertragen. Die verhältnismäßig gute thermische Stabilität bis etwa 250 - 300 °C würde durchaus eine Verzögerung der Ausbreitung eines Brandes bewirken können, sie reicht aber für ein Brandschutzglas nicht aus.

Die brennbaren Zersetzungsprodukte bei höheren Temperaturen und die exothermen Zersetzungsreaktionen und die nur geringe Masse sind für Brandschutzzwecke ungeeignet. Diese Feststellung trifft sicher auch auf andere Polymersysteme mit nennenswertem organisch-chemischen Anteil zu. Insofern bleibt die Silikatschicht in Brandschutzgläsern vorerst unverzichtbar.

Auf dieser Grundlage wäre ein Verbundsystem von einem Glas, einer Polymerschicht, der Silikatschicht, einer Polymerschicht und wieder eine Glasscheibe möglich. Die Polymerfolie könnte die Sicherheitsprobleme auf beiden Seiten (Freisetzen von scharfen Splittern bei mechanischem Bruch) lösen und bei der Produktion den Ausgleich kleiner Unebenheiten der Silikatschicht ermöglichen.

Nächste Aufgaben wären vordringlich die Untersuchung der Haftung der Polyvinylalkohol-Borsäure-Komplexe auf dem Glas und auf der Silikatschicht sowie die Möglichkeiten zur reproduzierbaren Erzeugung transparenter Polyvinylalkohol/Borsäure Polymerfolien.

8 Anhang

Anhang DSC: Peakmaximumtemperaturen der kalorimetrischen Messungen.

Borsäure	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.T_p/°C	4.T_p/°C
Messung 1	12,57	166	180	238	----
Messung 2	11,50	159	174	249	----
Messung 3	**15,26**	**164**	**176**	**240**	**----**
Mittelwert		163	177	242	----

PVA	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.T_p/°C	4.T_p/°C
Messung 1	**7,33**	**138**	**220**	**301**	**431**
Messung 2	10,52	127	219	305	435
Messung 3	5,40	136	224	300	430
Mittelwert		134	221	302	432

„Komplexe (F)“

F_{10}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.T_p/°C
Messung 1	6,90	215	328	388	444
Messung 2	**13,68**	**217**	**334**	**386**	**447**
Messung 3	14,19	220	335	386	452
Mittelwert		217	332	387	448

F_{100}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	11,22	198	333	394	415
Messung 2	11,70	189	340	395	415
Messung 3	**10,02**	**198**	**339**	**394**	**416**
Mittelwert		195	337	394	415

F_{250}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	8,86	159	336	393	411
Messung 2	**11,88**	**176**	**332**	**393**	**411**
Messung 3	5,07	179	338	396	413
Mittelwert		171	335	394	412

F_{500}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	8,75	119	349	405	409
Messung 2	**6,76**	**106**	**348**	**407**	**411**
Messung 3	5,85	105	341	404	412
Mittelwert		110	346	405	411

F_{750}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	**8,97**	**132**	**348**	**403**	**411**
Messung 2	10,44	135	346	402	409
Messung 3	11,69	126	358	403	411
Mittelwert		131	351	403	410

F_{1000}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.T_p/°C
Messung 1	6,32	142	168	392	----
Messung 2	6,55	130	159	396	----
Messung 3	**5,60**	**134**	**161**	**398**	**----**
Mittelwert		135	160	395	----

F_{2000}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.T_p/°C
Messung 1	6,58	143	158	404	----
Messung 2	**8,17**	**136**	**160**	**404**	**----**
Messung 3	7,38	135	167	401	----
Mittelwert		138	162	403	----

„Komplexe (T)“

T_{10}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.T_p/°C
Messung 1	11,14	211	331	383	457
Messung 2	**12,39**	**213**	**330**	**383**	**454**
Messung 3	13,03	215	335	385	461
Mittelwert		213	332	384	457

T_{100}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.T_p/°C
Messung 1	**10,50**	**188**	**327**	**394**	**452**
Messung 2	7,65	181	324	396	446
Messung 3	7,53	189	326	392	450
Mittelwert		186	326	394	449

T_{250}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	9,03	164	352	397	408
Messung 2	10,90	156	347	396	407
Messung 3	**17,04**	**163**	**348**	**396**	**407**
Mittelwert		161	349	396	407

T_{500}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	9,97	178	349	392	403
Messung 2	**8,59**	**168**	**345**	**396**	**407**
Messung 3	11,86	158	344	393	408
Mittelwert		168	346	394	406

T_{750}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	12,52	191	352	401	409
Messung 2	**9,37**	**188**	**352**	**402**	**408**
Messung 3	6,38	180	352	404	411
Mittelwert		186	352	402	409

T_{1000}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	**8,53**	**195**	**351**	**400**	**408**
Messung 2	8,72	193	352	402	409
Messung 3	10,55	196	354	401	407
Mittelwert		195	352	401	408

T_{2000}	Einwaage/mg	1.T_p/°C	2.T_p/°C	3.$T_{p\ exo}$/°C	4.$T_{p\ exo}$/°C
Messung 1	8,69	115	361	405	415
Messung 2	**8,45**	**114**	**356**	**407**	**415**
Messung 3	8,08	120	354	406	415
Mittelwert		116	357	406	415

Anhang TG: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen.

a) Borsäure

m_{EW} : Masse der Einwaage
ΔT : Temperaturintervall
Δm : Gewichtsverlust
PT : Peakmaximumtemperatur
m_R : Restmasse

Borsäure	**Messung 1**	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	**38,06**	27,03	43,54	
	(100 %)	(100 %)	(100 %)	
ΔT_1/°C	**30 – 210**	30 – 215	30 – 210	
Δm_1/mg	**14,14**	10,14	15,57	
	(37,2 %)	(37,5 %)	(35,7 %)	(36,8 %)
PT_1/°C	**143**	145	150	146
PT_2/°C	**172**	176	174	174
ΔT_2/°C	**210 – 550**	215 – 550	210 – 550	
Δm_2/mg	**3,10**	2,56	3,29	
	(8,1 %)	(9,5 %)	(7,6 %)	(8,4 %)
PT_3/°C	**235**	230	240	235
m_R/mg	**20,82**	14,33	24,68	
	(54,7 %)	(53,0 %)	(56,7 %)	(54,8 %)

b) Polyvinylalkohol

PVA	Messung 1	Messung 2	**Messung 3**	Mittelwert
m_{EW}/mg	7,30	7,80	**10,28**	
	(100 %)	(100 %)	**(100 %)**	
ΔT_1/°C	30 – 230	30 – 225	**30 – 225**	
Δm_1/mg	0,72	0,63	**0,92**	
	(9,9 %)	(8,0 %)	**(9,0 %)**	(9,0 %)
PT_1/°C	109	101	**126**	112
ΔT_2/°C	230 – 375	225 – 380	**225 – 375**	
Δm_2/mg	5,15	5,31	**7,25**	
	(70,5 %)	(68,1 %)	**(70,5 %)**	(69,7 %)
PT_2/°C	275	285	**283**	281
ΔT_3/°C	375 – 550	380 – 550	**375 – 550**	
Δm_3/mg	1,10	1,19	**1,43**	
	(15,1 %)	(15,3 %)	**(13,9 %)**	(14,8 %)
PT_3/°C	417	427	**423**	422
m_R/mg	0,33	0,67	**0,68**	
	(4,5 %)	(8,6 %)	**(6,6 %)**	(6,5 %)

c) „Komplexe (F)“

m_{EW} : Masse der Einwaage
ΔT : Temperaturintervall
Δm : Gewichtsverlust
PT : Peakmaximumtemperatur
m_R : Restmasse

F_{10}	Messung 1	**Messung 2**	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	16,12 (100 %)	**14,80** **(100 %)**	14,97 (100 %)	
ΔT_1/°C	30 – 240	**30 – 225**	30 – 230	
Δm_1/mg	0,61 (3,8 %)	**0,46** **(3,1 %)**	0,85 (5,7 %)	(4,2 %)
PT_1/°C	168	**181**	188	179
ΔT_2/°C	240 – 385	**225 – 390**	230 – 385	
Δm_2/mg	10,69 (66,3 %)	**9,52** **(64,3 %)**	9,22 (61,6 %)	(64,1 %)
PT_2/°C	318	**327**	328	324
ΔT_3/°C	385 – 550	**390 – 550**	385 – 550	
Δm_3/mg	3,96 (24,6 %)	**3,55** **(24,0 %)**	3,48 (23,2 %)	(23,9 %)
PT_3/°C	432	**431**	438	434
m_R/mg	0,86 (5,3 %)	**1,27** **(8,6 %)**	1,42 (9,5 %)	(7,8 %)

F_{100}	Messung 1	Messung 2	**Messung 3**	Mittelwert
m_{EW}/mg	18,98 (100 %)	21,31 (100 %)	**30,72** **(100 %)**	
ΔT_1/°C	30 – 270	30 – 270	**30 – 280**	
Δm_1/mg	2,31 (12,2 %)	2,71 (12,7 %)	**4,20** **(13,7 %)**	(12,9 %)
PT_1/°C	173	198	**180**	184
ΔT_2/°C	270 – 380	270 – 385	**280 – 390**	
Δm_2/mg	9,25 (48,7 %)	9,03 (42,4 %)	**14,07** **(45,8 %)**	(45,6 %)
PT_2/°C	350	355	**352**	352
ΔT_3/°C	380 – 550	385 – 550	**390 – 550**	
Δm_3/mg	6,09 (32,1 %)	7,68 (36,0 %)	**10,28** **(33,5 %)**	(33,9 %)
PT_3/°C	413	410	**413**	412
m_R/mg	1,33 (7,0 %)	1,89 (8,9 %)	**2,17** **(7,0 %)**	(7,6 %)

m_{EW} : Masse der Einwaage
ΔT : Temperaturintervall
Δm : Gewichtsverlust
PT : Peakmaximumtemperatur
m_R : Restmasse

F_{250}	**Messung 1**	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	**18,24**	14,45	12,23	
	(100 %)	(100 %)	(100 %)	
ΔT_1/°C	**30 – 275**	30 – 270	30 – 275	
Δm_1/mg	**2,85**	2,24	2,11	
	(15,6 %)	(15,5 %)	(17,2 %)	(16,1 %)
PT_1/°C	**194**	200	193	196
ΔT_2/°C	**275 – 380**	270 – 375	275 – 380	
Δm_2/mg	**5,39**	4,09	3,62	
	(29,6 %)	(28,3 %)	(29,6 %)	(29,2 %)
PT_2/°C	**336**	338	340	338
ΔT_3/°C	**380 – 550**	375 – 550	380 – 550	
Δm_3/mg	**7,88**	6,52	5,39	
	(43,2 %)	(45,1 %)	(44,1 %)	(44,1 %)
PT_3/°C	**406**	404	410	407
m_R/mg	**2,12**	1,60	1,11	
	(11,6 %)	(11,1 %)	(9,1 %)	(10,6 %)

F_{500}	**Messung 1**	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	**14,45**	12,70	16,99	
	(100 %)	(100 %)	(100 %)	
ΔT_1/°C	**30 – 275**	30 – 275	30 – 280	
Δm_1/mg	**1,87**	1,59	2,19	
	(12,9 %)	(12,5 %)	(12,9 %)	(12,8 %)
PT_1/°C	**136**	122	157	138
ΔT_2/°C	**275 – 385**	275 – 390	280 – 385	
Δm_2/mg	**3,20**	2,96	3,48	
	(22,2 %)	(23,3 %)	(20,5 %)	(22,0 %)
PT_2/°C	**362**	363	359	361
ΔT_3/°C	**385 – 550**	390 – 550	385 – 550	
Δm_3/mg	**7,25**	6,51	8,51	
	(50,2 %)	(51,3 %)	(50,1 %)	(50,5 %)
PT_3/°C	**413**	410	410	411
m_R/mg	**2,13**	1,64	2,81	
	(14,7 %)	(12,9 %)	(16,5 %)	(14,7 %)

m_{EW} : Masse der Einwaage
ΔT : Temperaturintervall
Δm : Gewichtsverlust
PT : Peakmaximumtemperatur
m_R : Restmasse

F_{750}	**Messung 1**	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	**10,15**	12,36	21,76	
	(100 %)	(100 %)	(100 %)	
ΔT_1/°C	**30 – 300**	30 – 280	30 – 300	
Δm_1/mg	**1,29**	1,59	2,62	
	(12,7 %)	(12,9 %)	(12,1 %)	(12,6 %)
PT_1/°C	**141**	138	159	146
ΔT_2/°C	**300 – 390**	280 – 385	300 – 395	
Δm_2/mg	**1,19**	1,57	2,16	
	(11,7 %)	(12,7 %)	(9,9 %)	(11,4 %)
PT_2/°C	**373**	365	373	370 °C
ΔT_3/°C	**390 – 550**	385 – 550	395 – 550	
Δm_3/mg	**5,67**	6,80	13,06	
	(55,9 %)	(55,0 %)	(60,0 %)	(57,0 %)
PT_3/°C	**406**	------	403	405
PT_4/°C	**419**	418	417	418
m_R/mg	**2,00**	2,40	3,92	
	(19,7 %)	(19,4 %)	(18,0 %)	(19,0 %)

F_{1000}	**Messung 1**	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	**15,04**	12,87	11,68	
	(100 %)	(100 %)	(100 %)	
ΔT_1/°C	**30 – 325**	30 – 330	30 – 310	
Δm_1/mg	**3,38**	3,11	2,46	
	(22,5 %)	(24,2 %)	(21,1 %)	(22,6 %)
PT_1/°C	**103**	103	112	106
ΔT_2/°C	**325 – 550**	330 – 550	310 – 550	
Δm_2/mg	**7,52**	6,21	6,44	
	(50,0 %)	(48,2 %)	(55,1 %)	(51,1 %)
PT_2/°C	**418**	410	413	414
m_R/mg	**4,14**	3,55	2,78	
	(27,5 %)	(27,6 %)	(23,8 %)	(26,3 %)

m_{EW} : Masse der Einwaage
ΔT : Temperaturintervall
Δm : Gewichtsverlust
PT : Peakmaximumtemperatur
m_R : Restmasse

F_{2000}	Messung 1	**Messung 2**	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	12,90 (100 %)	**16,14** **(100 %)**	17,41 (100 %)	
ΔT_1/°C	30 – 325	**30 – 325**	30 – 325	
Δm_1/mg	3,17 (24,6 %)	**4,26** **(26,4 %)**	4,81 (27,6 %)	(26,2 %)
PT_1/°C	105	**109**	113	109
ΔT_2/°C	325 – 550	**325 – 550**	325 – 550	
Δm_2/mg	4,88 (37,8 %)	**6,24** **(38,7 %)**	5,97 (34,3 %)	(36,9 %)
PT_2/°C	408	**408**	418	411
m_R/mg	4,85 (37,6 %)	**5,64** **(34,9 %)**	6,63 (38,1 %)	(36,9 %)

d) „Komplexe (T)“

T_{10}	Messung 1	Messung 2	**Messung 3**	Mittelwert
m_{EW}/mg	8,45 (100 %)	13,21 (100 %)	**19,99** **(100 %)**	
ΔT_1/°C	30 – 250	30 – 225	**30 – 250**	
Δm_1/mg	0,57 (6,8 %)	0,82 (6,2 %)	**1,15** **(5,8 %)**	(6,3 %)
PT_1/°C	135	152	**150**	146
ΔT_2/°C	235 – 390	225 – 380	**250 – 385**	
Δm_2/mg	4,95 (58,6 %)	8,48 (64,2 %)	**12,56** **(62,8 %)**	(61,9 %)
PT_2/°C	330	340	**332**	334
ΔT_3/°C	390 – 550	380 – 550	**385 – 550**	
Δm_3/mg	2,13 (25,1 %)	3,59 (27,2 %)	**5,20** **(26,0 %)**	(26,1 %)
PT_3/°C	433	440	**437**	437
m_R/mg	0,80 (9,5 %)	0,32 (2,4 %)	**1,08** **(5,4 %)**	(5,7 %)

m_{EW} : Masse der Einwaage
ΔT : Temperaturintervall
Δm : Gewichtsverlust
PT : Peakmaximumtemperatur
m_R : Restmasse

T_{100}	Messung 1	Messung 2	**Messung 3**	Mittelwert
m_{EW}/mg	9,23 (100 %)	11,94 (100 %)	**15,24** **(100 %)**	
ΔT_1/°C	30 – 250	30 – 240	**30 – 250**	
Δm_1/mg	0,88 (9,5 %)	0,98 (8,2 %)	**1,49** **(9,8 %)**	(9,2 %)
PT_1/°C	171	137	**151**	153
ΔT_2/°C	250 – 375	240 – 380	**250 – 375**	
Δm_2/mg	4,38 (47,4 %)	5,27 (44,1 %)	**6,91** **(45,3 %)**	(45,6 %)
PT_2/°C	329	338	**333**	333
ΔT_3/°C	375 – 550	380 – 550	**375 – 550**	
Δm_3/mg	3,55 (38,5 %)	4,54 (38,0 %)	**5,74** **(37,6 %)**	(38,0 %)
PT_3/°C	425	432	**433**	430
m_R/mg	0,42 (4,6 %)	1,15 (9,7 %)	**1,11** **(7,3 %)**	(7,2 %)

T_{250}	Messung 1	**Messung 2**	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	39,01 (100 %)	**24,00** **(100 %)**	26,25 (100 %)	
ΔT_1/°C	30 – 300	**30 – 275**	30 – 290	
Δm_1/mg	3,41 (8,7 %)	**2,21** **(9,2 %)**	2,73 (10,4 %)	(9,4 %)
PT_1/°C	173	**175**	164	171
ΔT_2/°C	300 – 380	**275 – 385**	290 – 385	
Δm_2/mg	13,23 (33,9 %)	**8,23** **(34,3 %)**	9,26 (35,3 %)	(34,5 %)
PT_2/°C	355	**356**	360	357
ΔT_3/°C	380 – 550	**385 – 550**	385 – 550	
Δm_3/mg	17,59 (45,1 %)	**10,77** **(44,9 %)**	11,20 (42,7 %)	(44,2 %)
PT_3/°C	400	**402**	405	402
m_R/mg	4,78 (12,3 %)	**2,79** **(11,6 %)**	3,06 (11,6 %)	(11,8 %)

m_{EW} : Masse der Einwaage
ΔT : Temperaturintervall
Δm : Gewichtsverlust
PT : Peakmaximumtemperatur
m_R : Restmasse

T_{500}	Messung 1	Messung 2	**Messung 3**	Mittelwert
m_{EW}/mg	14,27 (100 %)	19,75 (100 %)	**11,89** **(100 %)**	
ΔT_1/°C	30 – 300	30 – 275	**30 – 290**	
Δm_1/mg	1,46 (10,2 %)	2,37 (12,0 %)	**1,41** **(11,9 %)**	(11,4 %)
PT_1/°C	141	175	**154**	157
ΔT_2/°C	300 – 380	275 – 385	**290 – 385**	
Δm_2/mg	2,68 (18,8 %)	3,56 (18,0 %)	**2,11** **(17,7 %)**	(18,1 %)
PT_2/°C	357	355	**358**	357
ΔT_3/°C	380 – 550	385 – 550	**385 – 550**	
Δm_3/mg	7,89 (55,3 %)	10,33 (52,3 %)	**6,35** **(53,4 %)**	(53,7 %)
PT_3/°C	407	402	**402**	404
PT_4/°C	-------	410	**412**	411
m_R/mg	2,24 (15,7 %)	3,49 (17,7 %)	**2,02** **(17,0 %)**	(16,8 %)

T_{750}	Messung 1	Messung 2	**Messung 3**	Mittelwert
m_{EW}/mg	21,62 (100 %)	15,62 (100 %)	**14,97** **(100 %)**	
ΔT_1/°C	30 – 305	30 – 300	**30 – 300**	
Δm_1/mg	2,81 (13,0 %)	1,77 (11,3 %)	**1,88** **(12,5 %)**	(12,3 %)
PT_1/°C	157	182	**164**	168
ΔT_2/°C	305 – 385	300 – 385	**300 – 380**	
Δm_2/mg	2,73 (12,6 %)	1,82 (11,7 %)	**1,81** **(12,2 %)**	(12,1 %)
PT_2/°C	357	355	**361**	358
ΔT_3/°C	385 – 550	385 – 550	**380 – 550**	
Δm_3/mg	13,56 (62,7 %)	9,04 (57,9 %)	**9,37** **(62,6 %)**	(61,1 %)
PT_3/°C	395	396	**395**	395
PT_4/°C	415	-------	**416**	416
m_R/mg	2,52 (11,7 %)	2,99 (19,1 %)	**1,91** **(12,7 %)**	(14,5 %)

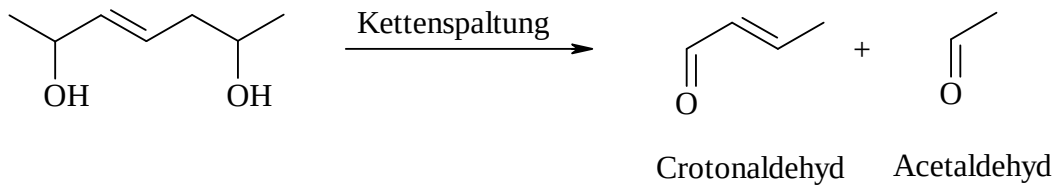
m_{EW} : Masse der Einwaage
ΔT : Temperaturintervall
Δm : Gewichtsverlust
PT : Peakmaximumtemperatur
m_R : Restmasse

T_{1000}	Messung 1	**Messung 2**	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	22,76 (100 %)	**14,16** **(100 %)**	14,97 (100 %)	
ΔT_1/°C	30 – 320	**30 – 300**	30 – 300	
Δm_1/mg	3,73 (16,4 %)	**2,15** **(15,2 %)**	1,98 (13,2 %)	(14,9 %)
PT_1/°C	136	**157**	165	153
ΔT_2/°C	320 – 380	**300 – 385**	300 – 385	
Δm_2/mg	1,73 (7,6 %)	**1,17** **(8,3 %)**	1,41 (9,4 %)	(8,4 %)
PT_2/°C	362	**364**	364	363
ΔT_3/°C	380 – 550	**385 – 550**	385 – 550	
Δm_3/mg	13,73 (60,3 %)	**8,25** **(58,2 %)**	8,64 (57,7 %)	(58,7 %)
PT_3/°C PT_4/°C	395 417	**393** **418**	395 417	394 417
m_R/mg	3,57 (15,7 %)	**2,59** **(18,3 %)**	2,94 (19,7 %)	(17,9 %)

T_{2000}	Messung 1	**Messung 2**	Messung 3	Mittelwert
m_{EW}/mg	11,07 (100 %)	**11,56** **(100 %)**	13,13 (100 %)	
ΔT_1/°C	30 – 320	**30 – 325**	30 – 330	
Δm_1/mg	1,67 (15,1 %)	**1,65** **(14,2 %)**	1,87 (14,2 %)	(14,5 %)
PT_1/°C	128	**101**	104	111
ΔT_2/°C	320 – 385	**325 – 385**	330 – 385	
Δm_2/mg	0,85 (7,7 %)	**0,87** **(7,5 %)**	0,86 (6,6 %)	(7,3 %)
PT_2/°C	------	**------**	------	------
ΔT_3/°C	385 – 550	**385 – 550**	385 – 550	
Δm_3/mg	6,05 (54,6 %)	**6,37** **(55,1 %)**	7,50 (57,1 %)	(55,6 %)
PT_3/°C PT_4/°C	402 415	**403** **418**	------- 415	403 416
m_R/mg	2,50 (22,6 %)	**2,68** **(23,2 %)**	2,90 (22,1 %)	(22,6 %)

Anhang IK: Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r \overline{H}^\theta$ nach Franklin.

Zersetzungsreaktion 2: Kettenspaltung mit Bildung von Crotonaldehyd und Acetaldehyd.



Crotonaldehyd Acetaldehyd

Tabelle IK 1: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie der Kettenspaltung von PVA zu Crotonaldehyd und Acetaldehyd.

„Inkremente“	-CH_2-	-CH-	-OH	-CH=CH-	-CH_3	-CHO
$\Delta_{IK} \overline{H}^\theta$ in kJ·mol^{-1}	- 23,63	- 4,39	- 186,61	+ 71,84	- 48,70	- 142,26

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f \overline{H}^\theta$ (Ed):

2 x -CH_2- + 2 x -CH- + 2 x -OH + 1 x -CH=CH-

2·(-23,63) + 2·(-4,39) + 2·(-186,61) + 1·(+71,84) = - 357,42 kJ·mol^{-1}

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f \overline{H}^\theta$ (Pr):

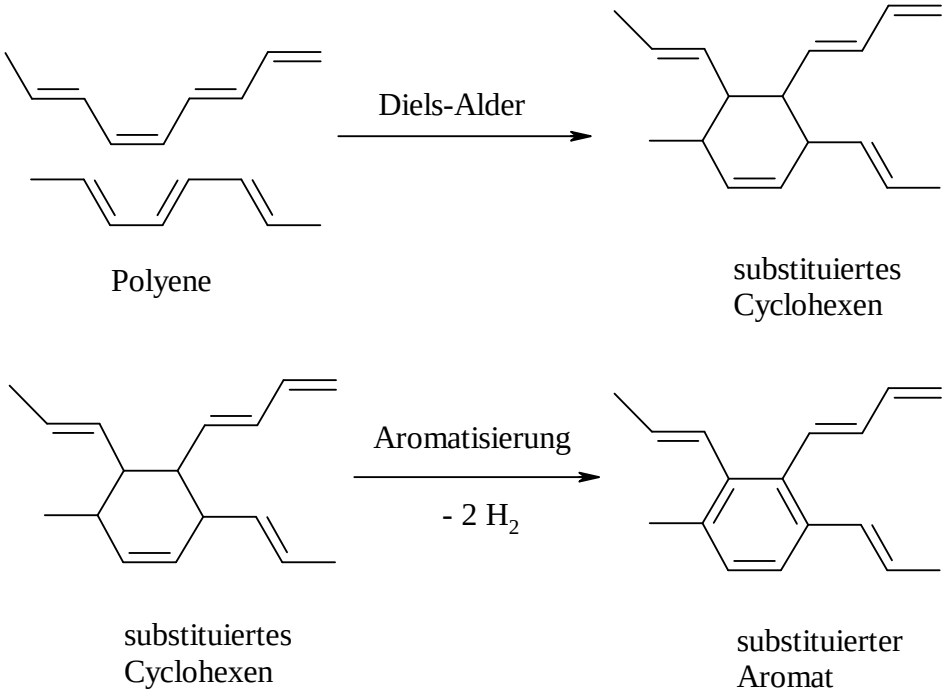
1 x -CH=CH- + 2 x -CH_3 + 2 x -CHO

1·(+71,84) + 2·(-48,70) + 2·(-142,26) = - 310,08 kJ·mol^{-1}

molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r \overline{H}^\theta$:

$\Delta_r \overline{H}^\theta = \Delta_f \overline{H}^\theta$ (Pr) - $\Delta_f \overline{H}^\theta$ (Ed) = - 310,08 kJ·mol^{-1} – (- 357,42 kJ·mol^{-1}) = + 47,34 kJ·mol^{-1}

Zersetzungsreaktion 3 : Diels-Alder Reaktion mit Aromatisierung.



Die molare Standardreaktionsenthalpie der beiden Reaktionsschritte wird separat berechnet. Die molare Standardbildungsenthalpie von H_2 wird gleich Null gesetzt.

Tabelle IK 2: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie der Diels-Alder Reaktion mit anschließender Aromatisierung.

„Inkremente“	-CH=CH-	-CH-	-CH (aromatisch)	-C- (aromatisch)
$\Delta_{IK}\overline{H}^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}	+ 71,84	- 4,39	+ 11,67	+ 17,87

für die Diels-Alder Reaktion ergibt sich:

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Ed):

7 x -CH=CH-

7·(+71,84) = + 502,88 kJ·mol^{-1}

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Pr):

5 x -CH=CH- + 4 x -CH-

5·(+71,84) + 4·(-4,39) = + 341,64 kJ·mol^{-1}

molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^{\theta}$:

$\Delta_r\overline{H}^{\theta} = \Delta_f\overline{H}^{\theta}$(Pr) - $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$(Ed) = + 341,64 kJ·mol^{-1} – (+ 502,88 kJ·mol^{-1}) = - 161,24 kJ·mol^{-1}

für die Aromatisierung ergibt sich:

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f \overline{H}^\theta$ (Ed):

5 x -CH=CH- + 4 x -CH-

$5 \cdot (+71{,}84) + 4 \cdot (-4{,}39) = + 341{,}64\ kJ \cdot mol^{-1}$

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f \overline{H}^\theta$ (Pr):

4 x -CH=CH- + 2 x -CH (aromatisch) + 4 x -C- (aromatisch)

$4 \cdot (+71{,}84) + 2 \cdot (+11{,}67) + 4 \cdot (+17{,}87) = + 382{,}18\ kJ \cdot mol^{-1}$

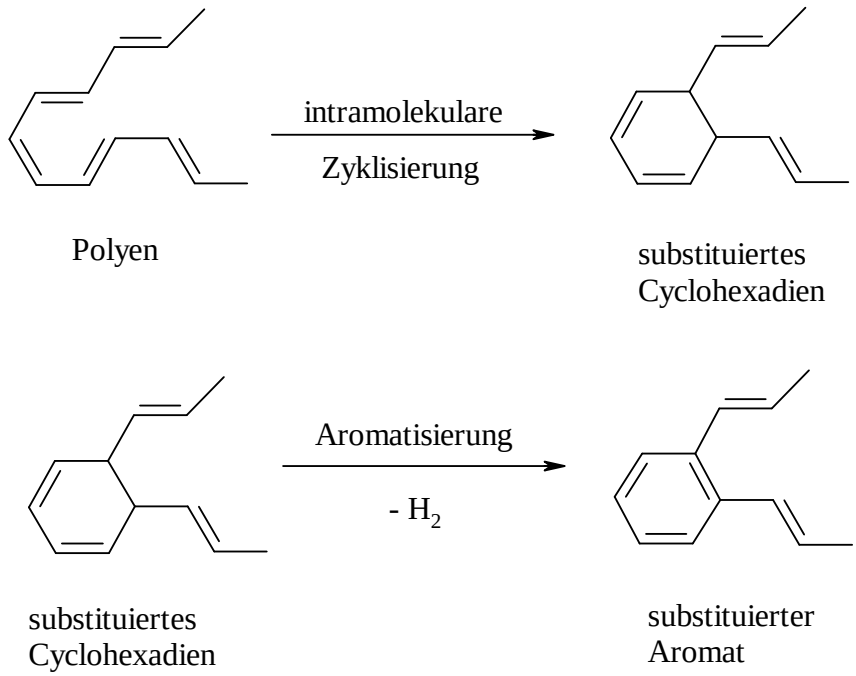
molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r \overline{H}^\theta$:

$\Delta_r \overline{H}^\theta = \Delta_f \overline{H}^\theta (Pr) - \Delta_f \overline{H}^\theta (Ed) = + 382{,}18\ kJ \cdot mol^{-1} - (+ 341{,}64\ kJ \cdot mol^{-1}) = + 40{,}54\ kJ \cdot mol^{-1}$

für die Gesamtreaktion ergibt sich:

$\Delta_r \overline{H}^\theta = + 382{,}18\ kJ \cdot mol^{-1} - (+ 502{,}88\ kJ \cdot mol^{-1}) = - 120{,}70\ kJ \cdot mol^{-1}$

Zersetzungsreaktion 4: intramolekulare Zyklisierung mit Aromatisierung.



Die molare Standardreaktionsenthalpie der beiden Reaktionsschritte wird separat berechnet. Die molare Standardbildungsenthalpie von H_2 wird gleich Null gesetzt.

Tabelle IK 3: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie der intramolekularen Zyklisierung mit anschließender Aromatisierung.

„Inkremente“	-CH=CH-	-CH-	-CH (aromatisch)	-C- (aromatisch)
$\Delta_{IK}\overline{H}^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}	+ 71,84	- 4,39	+ 11,67	+ 17,87

für die intramolekulare Zyklisierung ergibt sich:

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Ed):

5 x -CH=CH-

5·(+71,84) = + 359,20 kJ·mol^{-1}

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Pr):

4 x -CH=CH- + 2 x -CH-

4·(+71,84) + 2·(-4,39) = + 278,58 kJ·mol^{-1}

molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^{\theta}$:

$\Delta_r\overline{H}^{\theta} = \Delta_f\overline{H}^{\theta}$(Pr) - $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$(Ed) = + 278,58 kJ·mol^{-1} – (+ 359,20 kJ·mol^{-1}) = - 80,62 kJ·mol^{-1}

für die Aromatisierung ergibt sich:

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f \overline{H}^\theta$ (Ed):

4 x -CH=CH- + 2 x -CH-

$4 \cdot (+71{,}84) + 2 \cdot (-4{,}39) = + 278{,}58\ kJ \cdot mol^{-1}$

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f \overline{H}^\theta$ (Pr):

2 x -CH=CH- + 4 x -CH (aromatisch) + 2 x -C- (aromatisch)

$2 \cdot (+71{,}84) + 4 \cdot (+11{,}67) + 2 \cdot (+17{,}87) = + 226{,}10\ kJ \cdot mol^{-1}$

molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r \overline{H}^\theta$:

$\Delta_r \overline{H}^\theta = \Delta_f \overline{H}^\theta (Pr) - \Delta_f \overline{H}^\theta (Ed) = + 226{,}10\ kJ \cdot mol^{-1} - (+ 278{,}58\ kJ \cdot mol^{-1}) = - 52{,}48\ kJ \cdot mol^{-1}$

für die Gesamtreaktion ergibt sich:

$\Delta_r \overline{H}^\theta = + 226{,}10\ kJ \cdot mol^{-1} - (+ 359{,}20\ kJ \cdot mol^{-1}) = - 133{,}10\ kJ \cdot mol^{-1}$

Bildung von Acetaldehyd aus Vinylalkohol:

Tabelle IK 4: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie der Bildung von Acetaldehyd aus Vinylalkohol.

„Inkremente“	-CH_2-	-CH-	-OH	-CH_3	-CHO
$\Delta_{IK}\overline{H}^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}	- 23,63	- 4,39	- 186,61	- 48,70	- 142,26

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Ed):

-CH_2- + -CH- + -OH

(-23,63) + (-4,39) + (-186,61) = - 214,63 kJ·mol^{-1}

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Pr):

-CH_3 + -CHO

(-48,70) + (-142,26) = - 190,96 kJ·mol^{-1}

molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^{\theta}$:

$\Delta_r\overline{H}^{\theta} = \Delta_f\overline{H}^{\theta}$(Pr) - $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$(Ed) = - 190,96 kJ·mol^{-1} – (- 214,63 kJ·mol^{-1}) = + 23,67 kJ·mol^{-1}

Bildung von Crotonaldehyd aus Vinylalkohol:

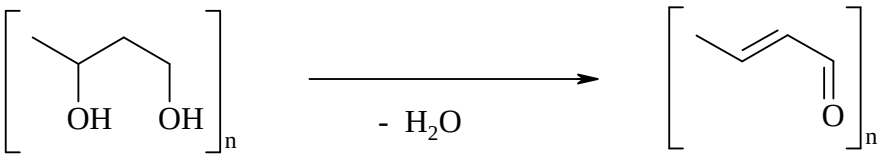


Tabelle IK 5: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie der Bildung von Crotonaldehyd aus Vinylalkohol.

„Inkremente“	-CH_2-	-CH-	-OH	-CH=CH-	-CH_3	-CHO	H_2O
$\Delta_{IK}\overline{H}^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}	- 23,63	- 4,39	- 186,61	+ 71,84	- 48,70	- 142,26	
$\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}							- 244,75

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Ed):

2 x -CH_2- + 2 x -CH- + 2 x -OH

2·(-23,63) + 2·(-4,39) + 2·(-186,61) = - 429,26 kJ·mol^{-1}

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Pr):

1 x -CH=CH- + 1 x -CH_3 + 1 x -CHO + 1 x H_2O

1·(+71,84) + 1·(-48,70) + 1·(-142,26) + 1·(-244,75) = - 363,87 kJ·mol^{-1}

molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^{\theta}$:

$\Delta_r\overline{H}^{\theta} = \Delta_f\overline{H}^{\theta}$(Pr) - $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$(Ed) = - 363,87 kJ·mol^{-1} – (- 429,26 kJ·mol^{-1}) = + 65,39 kJ·mol^{-1}

Bildung von Essigsäure aus Vinylacetat:

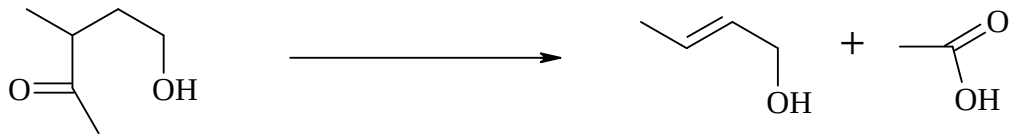


Tabelle IK 6: Gruppenbeiträge zur Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie der Bildung von Essigsäure aus Vinylacetat.

„Inkremente“	-CH_2-	-CH-	-OH	-CH=CH-	-CH_3	-COO-	-COOH
$\Delta_{IK}\overline{H}^{\theta}$ in kJ·mol^{-1}	- 23,63	- 4,39	- 186,61	+ 71,84	- 48,70	- 333,88	- 389,11

molare Standardbildungsenthalpie Edukt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Ed):

2 x -CH_2- + 2 x -CH- + 1 x -OH + 1 x -COO- + 1 x -CH_3

2·(-23,63) + 2·(-4,39) + 1·(-186,61) + 1·(-333,88) + 1·(-48,70)= - 625,23 kJ·mol^{-1}

molare Standardbildungsenthalpie Produkt $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Pr):

1 x -CH=CH- + 1 x -CH_2- + 1 x -CH- + 1 x -OH + 1 x -CH_3 + 1 x -COOH

1·(+71,84) + 1·(-23,63) + 1·(-4,39) + 1·(-186,61) + 1·(-48,70) + 1·(-389,11)= - 580,60 kJ·mol^{-1}

molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r\overline{H}^{\theta}$:

$\Delta_r\overline{H}^{\theta}$ = $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Pr) - $\Delta_f\overline{H}^{\theta}$ (Ed) = - 580,6 kJ·mol^{-1} – (- 625,23 kJ·mol^{-1}) = + 44,63 kJ·mol^{-1}

Literaturverzeichnis

[1] : Nolte H.H., „PYRODOR UND PYROSTOP“; Produktvorteile, Anwendungsbeispiele, Systemvielfalt, INTERSCHUTZ, Vortragsveranstaltung, (1994); S.2 ff

[2] : Zachariasen W.H., Acta Crystallogr., (1954); 7: S.305 ff

[3] : Johnston H.L., Kerr E.C., J. Am. Chem. Soc., (1950); 72: S.4733

[4] : Römpp H., „Römpp Lexikon Chemie“. Stuttgart-New York: Thieme-Verlag, (1996): A-L, S.500

[5] : Gmelin L. „Handbuch der Anorganischen Chemie, Boron Compounds, First suppl. Vol.1“. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, (1980): 8.Auflage, S.178-204

[6] : Holleman A.F., Wiberg E., „Lehrbuch der Anorganische Chemie“. Berlin-New York: de Gruyter-Verlag, (1995); 101. Auflage: S.1034 ff

[7] : Latocha C., Uhniat M., Journal of Thermal Analysis, (1988): 33; S.973-975

[8] : Synowietz C., Schäfer K., „Chemiker-Kalender“. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag, (1984): 3. Auflage: S.500

[9] : Ullmann, „Encyklopädie der technischen Chemie“. Weinheim: Verlag-Chemie, (1980): 4.Auflage: Band 19, S.374 ff

[10] : Tubbs R.K., Journal of Polymer Science, Part A, (1965): 3; S.4181-4189

[11] : Nishimura H., Donkai N., Miyamoto T., Journal of Polymer Science: Part-A, Polymer Chemistry, (1998): 36; S.3045-3050

[12] : Marten F.L., „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vinyl alcohol polymers“, Second edition: 17; S.167 ff

[13] : Kaesche-Krischer B., Heinrich H.J., Zeitschrift für Physikalische Chemie, (1960): 23; S.292-296

[14] : Thomas P.S., Guerbois J.P., Russell G.F., Briscoe B.J., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2001): 64; S.501-508

[15] : Gilman J.W., Vanderhart D.L., Kashiwagi T., Fire and Polymers II, (1995): 599; S.161-185

[16] : Tsuchiya Y., Sumi K., Journal of Polymer Science: Part-A, (1969): 7; S.3151-3158

[17] : Voorhees K.J., Baugh S.F., Stevenson D.N., Thermochimica Acta, (1996): 274; S.187-207

[18] : Zhang X., Takegoshi K., Hikichi K., Polymer, (1992): 33; S.718-724

[19] : Ballistreri A., Foti S., Montaudo G., Scamporrino E., Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, (1980): 18; S.1147-1153

[20] : Ettre K., Varadi P.F., Analytical Chemistry, (1963); 35; S.69-73

[21] : Anders H., Zimmermann H., Polymer Degradation and Stability, (1987): 18; S.111-122

[22] : Vasile C., Cascaval C.N., Barbu P., Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, (1981): 19; S.907-916

[23] : Lomakin S.M., Artsis M.I., Zaikov G.E., International Journal of Polymeric Materials, (1994): 26; S.187-194

[24] : Maruyama K., Takeuchi K., Tanizaki Y., Polymer, (1989): 30; S.476-479

[25] : Tüdös F., Kelen T., Nagy T., Turcsanyi B., Pure Appl. Chem. (1974): 38; S.201-226

[26] : Pogue R.T., Ackley K.L., Majidi V., International Journal of Polymer Analysis and Characterization, (1997): 3; S.193-202

[27] : Deuel H., Neukom H., Makromolekulare Chemie, (1949): 3; S.13-30

[28] : Shibayama M., Yoshizawa H., Kurokawa H., Fujiwara H., Nomura S., Polymer, (1988): 29; S.336-340

[29] : Hemminger W., Höhne G., „Grundlagen der Kalorimetrie“. Weinheim-New York: Verlag-Chemie, (1979)

[30] : Widmann G., Riesen R., „Thermoanalyse“. Heidelberg: Hüthig-Verlag, (1987): 2.Auflage

[31] : Hemminger W., Cammenga H.K., „Methoden der thermischen Analyse“. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, (1989)

[32] : Wunderlich B., „Thermal Analysis“. Boston-San Diego-New York-London-Sydney-Tokyo-Toronto: Academic Press, Inc., (1980)

[33] : Hemminger W., Höhne G., „Grundlagen der Kalorimetrie“. Weinheim-New York: Verlag-Chemie, (1979): S.177

[34] : Elias H.G., „Makromoleküle“. Basel-Heidelberg-New York: Hüthig & Wepf-Verlag, (1981): 4.Auflage: S.688

[35] : Broadhead P., Newman G.A., Journal of Molecular Structure, (1971): 10; S.157-172

[36] : Bethell D.E., Shephard N., Trans. Faraday Soc., (1955): 51; S.9

[37] : Servoss R.R., Clark H.M., Journal of Chemical Physics, (1957): 26; S.1175-1184

[38] : Goubeau J., Hummel D., Zeitschrift Physikalische Chemie (1959): 20; S.136

[39] : Durig J.R., Green W.H., Marston A.L., Journal of Molecular Structure, (1968): 2; S.19-37

[40] : Finch C.A., „Polyvinyl Alcohol Developments“. New York: Wiley-Verlag, (1992): S.326

[41] : Krimm S., Liang C.Y., Sutherland G.B.B.M., Journal of Polymer Science, (1956): 22; S.227-247

[42] : Tadokoro H., Bull. Chem. Soc. Japan, (1959): 32; S.1252-1257

[43] : Sadtler Basic Polymers Bibliothek, (Rau A., Perkin Elmer, Überlingen)

[44] : Lebedeva V.N., Distler G.I., Kortukova Y.I., Vysokomol. Soedin. Ser. A, (1967): 9; S.2076

[45] : Kenney J.F., Willcockson G.W., Journal of Polymer Science: Part A, (1966): 4; S.679-698

[46] : Nikimin V.N., Volchek B.Z., Usp. Khim., (1968): 37; S.504

[47] : Haas H.C., Journal of Polymer Science, (1957): 26; S.393

[48] : Ping Z.H., Nguyen Q.T., Neel J., Makromol. Chem., (1990): 191; S.185-198

[49] : Blout E.R., Karplus R., Journal American Chem. Soc., (1948): 70; S.862

[50] : Kobahashi M., Kitaoka Y., Macromolecular Symposia, (1997): 114; S.303-308

[51] : Utschick H., Dohn M., Journal of Thermal Analysis, (1998): 52; S.235-248

[52] : Flory P.J., Journal Chem. Phys., (1949): 17; S.223 ; Trans. Faraday Soc., (1955): 51; S.848

[53] : Franklin J.L., Ind. Eng. Chem., (1949): 41; 1070; Journal Phys. Chem., (1953); 21; S.2029

[54] : Lide D.R., Kehiaian H.V.; „CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical data“, (1994): S.125

[55] : Aggour Y.A., Polymer International, (2001): 50; S.347-353

[56] : Lee W.A., Rutherford R.A., „Polymer Handbook“. New York: John Wiley & Sons, Inc., (1975): Second edition, S.139

[57] : Van Krevelen D.W., „Properties of Polymers“. New York: Elsevier North-Holland, Inc., (1972)

[58] : Boyer R.F., Rubb. Chem. and Techn., (1963): 36; S.1303

[59] : Hopfinger A.J., Koehler M.G., Pearlstein R.A., Journal of Polymer Science, (1988): 26, S.2007

[60] : Di Marzio E.A., Gibbs J.H., Journal of Polymer Science, (1959): 40, S.121

Danksagung

Für die großartige Unterstützung meiner Forschungsarbeit, viele wertvolle Anregungen und zahlreiche fachliche und private Diskussionen sowie die hervorragende Betreuung möchte Ich Herrn Prof. Dr. R.W. Schmutzler besonders herzlich danken.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Geiger bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt außerdem Dr. Reinhold Marquardt, Dr. Jens Cardinal und den Mitarbeitern der Pilkington AG, Gelsenkirchen für die freundliche und ungezwungene Atmosphäre im Brandschutz- und Sicherheitslabor.

Meinen Kollegen und Freunden Andre, Dieter, Mattin, Thomas, Ulli, Stefan, Franek, Rainer, Andi, Rolf und Norbert danke ich für die stetige positive Unterstützung und die vielen schönen Stunden. Nur mit eurer Mithilfe konnte diese Arbeit gelingen.

Bei Robert, Christian, Otto, Michael, Kevin, Helmut, Heiko, Rainer, Ralf, Elisabeth, Inge, Claudia, Annika, Andrea, Susanne, Ilona, Ulla, Gabi, Martina und Diana bedanke ich mich für interessante und lehrreiche Erkenntnisse während meiner Promotion.

Mein ganz besonderer Dank gilt aber meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben und die mich auf meinen nicht immer einfachen Weg mit aller Liebe begleitet und unterstützt haben.

Lebenslauf

Name	Ralf Smolinski
Geburtsdatum	12. Januar 1967
Geburtsort	Bochum-Wattenscheid

Ausbildung

1973 – 1977	Grundschule Schonnebecker Str. in Gelsenkirchen-Rotthausen
1977 – 1983	Gymnasium Schulzentrum in Gelsenkirchen-Ückendorf
1983 – 1986	Ricarda-Huch Gymnasium in Gelsenkirchen
Juni 1986	Abitur
1986 – 1993	Studium der Chemie an der Universität Dortmund
Juni 1992 – Februar 1993	Diplomarbeit bei der Pilkington AG Gelsenkirchen mit dem Thema:„Untersuchungen der Glasübergangstemperatur von n-Butylacrylat / Hydroxyalkylacrylat Copolymeren als Vergussmasse für photovoltaische Systeme“
Februar 1993	Diplom in Chemie
Juni 1992 – Juni 1996	freier Mitarbeiter bei der Pilkington AG in Gelsenkirchen im Sicherheits- und Brandschutzlabor
Juli 1996	Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Physikalische Chemie Ia der Universität Dortmund
Juli 1998 – August 1999	wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Dortmund
September 1999 – Juli 2003	wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Dortmund