Manche mögens heiß

Analytische Pyrolyse, Pyrolyse-GC und Pyrolyse-GC/MS

eine Einführung aus der Praxis in die Praxis

Klaus Wünschel

Inhalt

Haftungsausschluß ... 3
Einleitung - über dieses Büchlein und über mich ... 4
Geschichte ... 4
Technik ... 7
Pyrolysetechniken ... 7
Curiepunkt-Pyrolyse ... 7
Ofenpyrolyse ... 8
Platinfolien-Pyrolyse ... 9
Filamentpyrolyse ... 9
Pyrolyse Methoden ... 10
Pyrolyse-Gaschromatographie ... 10
Evolved Gas Analysis (EGA) ... 11
Heart-Cut (HC) ... 11
Thermodesorption (TDS) ... 12
Kombination Thermodesorption und Pyrolyse (DS-Pyrolyse) ... 12
Übersicht über Temperaturbereiche, Methoden und Anwendungsgebiete ... 13
Detektoren ... 14
Massenspektrometer (MS) ... 14
IR-Spektrometer (IR) ... 15
Flammenionisationsdetektor (FID) ... 15
Elementselektive Detektoren ... 16
Pyrolyse mit Zusätzen – reaktive Pyrolyse ... 17
Offline-Thermodesorption bzw. Pyrolyse ... 18
Kurze Übersicht über apparative Möglichkeiten und Detektion bei der Pyrolyse ... 18
Beurteilung der Qualität und der quantitativen Güte einer Pyrolyseeinrichtung ... 19
Etwas Theorie ... 20
Fraktionierungsmechanismen ... 20
Retropolymerisation ... 20
Statistischer Kettenbruch ... 21
Abstreifreaktion gefolgt von Fragmentierung ... 22
Was es sonst noch zu beachten gibt ... 23
Cyclisierungen ... 23
Unterschiede zwischen Polymeren aus Polyaddition und Polykondensation ... 23
Polymere ... 24
Polyolefine mit aliphatischer Seitenkette ... 24
Polyethylen (PE) ... 24
Polypropylen (PP) ... 26
Polyisobuten ... 26
Butadien, Isopren ... 26
Polyolefine mit aromatischer Seitenkette ... 28
Polystyrol (PS) ... 28
α-Methylstyrol ... 28
Divinylbenzol ... 29
Acrylate ... 30
Abbauverhalten ... 30
Quantifizierung: ... 32
Methacrylate ... 33
Abbauverhalten ... 33

Quantifizierung:....34
Polysäuren.... 35
Acrylsäure, Methacrylsäure (AS, MAS)....35
Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid (MS, MSA)....35
Itaconsäure....36
Vinylpolymere.... 37
Polyvinylhalogenide, Polyvinylester....37
Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylidenflourid (PVDF)....39
Acrylate in Gegenwart von Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid....39
Polyvinylalkohol....39
Quantifizierung....40
Polyolefine mit Stickstoff in der Seitenkette....40
Polyacrylnitril/Polyacrylamid (PAN/PAM)....40
Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylimidazol (PVP/PVI)....42
Quantifizierung....42
Quaternäres Polyvinylimidazol (QVI)....43
Quaternäre Stickstoffverbindungen allgemein....44
Polyester.... 45
Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Polylactame....46
Polyester aus Dicarbonsäure und Diol....47
Polyester mit Adipinsäure....48
Polyester mit Terephthalsäure....50
Polyester mit Sebacinsäure....51
Polyurethane, Polyesterurethane, Isocyanurate, Biuret....52
Polyurethane, Polyesterurethane....52
Isocyanurat, Biuret....56
Polyamide (PA).... 58
Polylactame, Polycaprolactam (PA6) und Polylauryllactam (PA12)....59
Polyamide aus Diamin und Dicarbonsäure....59
Pyrolyse mit Alkalizusatz:....60
Pyrolyse von Polyamiden unter neutralen Bedingungen:....61
Pyrolyse von Polyamiden mit Zusatz von Alkalihydroxiden:....62
Aramid....63
Polyether – Charakterisierung mit „saurer“ Pyrolyse....64
Saure Pyrolyse mit Phosphorsäure....65
Polymeraufbau – Block - Statistisch....69
Analytik von Tensiden mit „saurer“ Pyrolyse unter Zusatz von Phosphorpentoxid....72
Praktische Durchführung....72
Nichtionische Tenside....73
Anionische Tenside....76
Kationenaktive Tenside....78
Charakterisierung von Zersetzungsprodukten – Verarbeitungs- Prozess- und Brandsimulation....79
Übersicht.... 79
Simulation von Verarbeitungsprozessen....81
Ungewollte Zersetzung.... 81
Atmosphäre.... 82
Simulation von Brandzuständen.... 82
Fehlerquellen:....83
Geometrie des Ofens....84
Ausprobieren muss sein....85
Bestimmung des Ausbrandfaktors α‘....85
Generelles zu Messungen unter Luftatmosphäre....86

Haftungsausschluß

Die folgende Abhandlung wurde nach bestem Wissen und Gewissen erstellt. Sie kann frei und kostenlos kopiert und verbreitet, jedoch nicht modifiziert werden. Sie soll Einsteigern halfen sich in der komplexen Welt der analytischen Pyrolyse zurecht zu finden und stellt kein umfassendes wissenschaftliches Werk, sondern nur eine Erfahrungsbericht dar.
Der Benutzer muss sich darüber im Klaren sein, dass der Autor als Privatmann keine Haftung für evtl. enthaltene Fehler leisten kann. Sollten Fehler enthalten sein, so bitte ich Sie diese an mich an die Mailadresse mail@knilse.de zu melden.

Ich bedanke mich für Ihr Verständnis.

Knittelsheim, 05.08.2018

Klaus Wünschel

Einleitung - über dieses Büchlein und über mich

Dieses Büchlein soll ein Ratgeber von einem Praktiker für Praktiker sein.
Ich habe 41 Jahre bei einem großen Unternehmen in der zentralen analytischen Abteilung gearbeitet und mich davon die letzten 28 Jahre mit den analytischen Pyrolyse in allen Facetten beschäftigt. Von Ötzis Lederhose, über allerlei Polymere bis zu Katalysatoren und undefinierbaren Rückständen aus den Fabriken eines chemischen Betriebes landete alles mögliche in unserem Labor. Dabei habe ich die Methode, ihre Vielseitigkeit und die spannenden Problemstellungen schätzen und lieben gelernt. Auch und obwohl es in diese vielen Jahren nicht immer einfach war die verschiedenen Labor- und Abteilungsleitungen von dieser Technik zu überzeugen. Immerhin erinnerte man sich der Methode meist dann, wenn alle anderen Methoden nicht möglich waren, weil die Probenmenge entweder zu gering oder vielleicht auch unlöslich war.
Dieses Büchlein soll nun dabei helfen einen Überblick über die Möglichkeiten der Methode zu erhalten und Hilfestellung bei der Interpretation der Ergebnisse zu geben.

Geschichte

Die Charakterisierung von Polymeren war schon immer eine Herausforderung in der chemischen Analytik. Um die Bestandteile von Polymeren zugänglich zu machen, besann man sich auf die Zersetzung mit Hilfe von Temperatur (von altgriechisch *pyr* ‚Feuer‘ und lysis

,Auflösung), die Pyrolyse. Damit konnten Zersetzungsprodukte erzeugt werden, die wiederum einen Rückschluß auf das Ausgangsmolekül zuließen. So wurde die Pyrolyse schon relativ früh zur Charakterisierung großer Moleküle herangezogen. Am Anfang wurde die Probe z.B. in einem verschlossenen Eisenrohr mit einem Bunsenbrenner erhitzt und das Pyrolysat dann der Analyse zugeführt. Mit den ersten online-Pyrolyse-GC-Geräten in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden die Ergebnisse reproduzierbar und für jeden Anwendbar. Einen weiteren Schub erfuhr die Methode mit der Kapillar-GC und vor allem in Kopplung mit dem Massenspektrometer. Mittlerweile hat sich die Methode, auch dank neuer Möglichkeiten bei der Temperierung, zu einer universellen thermischen Methode entwickelt, die weit über die Analyse von Polymeren hinaus geht.

Und heute ?

Die Pyrolyse-GC hat in den letzten Jahren wieder einen neuen Aufschwung genommen. Da die meisten Analytiker die Methode nicht oder nicht richtig kennen, haz sie es trotzdem schwer sich im Umfeld von Polymer-MS, NMR und IR zu behaupten. Die Frage sollte aber nicht sein Pyrolyse oder eine andere Methode, sondern Pyrolyse in Kombination mit einer anderen Methode. So ergänzen sich IR-Spekroskopie und Pyrolyse-GC/MS hervorragend und mit den mit Pyrolyse bestimmten Monomerbausteinen fällt die Interpretation von Polymer-MS-Spektren deutlich leichter.
Aus Erfahrung kann ich sagen, dass die Pyrolyse oft dann zum Zug kommt, wenn alle andern Methoden versagt haben. Sind die Probemengen sehr gering oder ist die Probe unlöslich, dann hat man mit der Pyrolyse gute Chancen. Während man bei Polymer-MS bei der Molekülgröße von Polymeren nach oben hin begrenzt ist, spielt diese

bei der Pyrolyse keine Rolle. Man kann fast genau so gut Wasser wie ein Polymere von 100.000 Da bestimmen.

Technik

Pyrolysetechniken

Es gibt technisch verschiedene Möglichkeiten eine Probe schnell aufzuheizen. Diese sollen im Folgenden kurz skizziert werden. Auf die ersten beiden Methoden kann etwas genauer eingegangen werden, da diese durch persönliche Erfahrungen genauer bekannt sind.

Curiepunkt-Pyrolyse

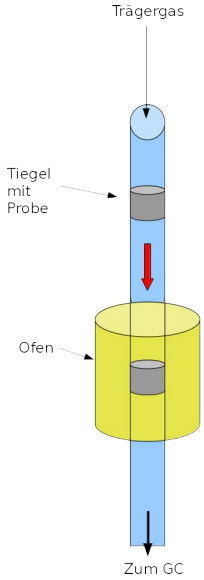
Probenträger ist ein Draht aus Curielegierung. Curielegierungen haben ferromagnetische Eigenschaften, die sich beim Einbringen in eine mit Wechselstrom versorgte Spule induktiv bis zu sogenannten Curiepunkt aufheizen.
Der Curiepunkt ist eine spezifische Temperatur bei der der ferromagnetische Stoff seine Eigenschaft ändert und paramagnetisch wird. Der Aufheizvorgang wird damit beendet. Kühlt der Probenträger wieder unter den Curiepunkt ab, so wird der Vorgang wieder umgekehrt und der Träger erneut aufgeheizt.
Die Temperatur wird durch das verwendete Trägermaterial (z.b. Eisen 768 °C) definiert.

Vorteile: Exakte Temperatur, sehr schnelle Aufheizung des Probenträgers selbst.

Nachteile: Für jede Temperatur braucht es einen spezifischen Probenträgers. Bei den kommerziellen Probenträgern ist das Handling nicht immer einfach.
Um Kondensationen zu vermeiden muss die Probenkammer beheizt werden, was dazu führen kann dass vor der eigentlichen Analyse bereits Probenbestandteile verloren gehen können.
Es sind nur feste Temperaturen möglich.

Ofenpyrolyse

Die Proben wird in einen Tiegel, meist aus Metall, alternativ auch Glas , eingewogen und mit diesem dann in einen vorgeheizten Ofen eingeworfen.



Vorteile:
Es wird nur ein Probenträger für sämtliche Temperierungen nötig. Praktisch jede Temperatur ist möglich, ebenso Mehrfach-temperierungen und Temperaturrampen. Auf diese Weises sind selbst komplexe Temperiervorgänge machbar. Die Ofenpyrolyse ist so z.B. die ideale Ergänzung für die Thermoanalyse.

Nachteile:
Da der komplette Probentiegel durch Wärmeübertragung aufgeheizt werden muss erhält man naturgemäß geringere Aufheizraten als bei der Curiepunktpyrolyse. Da das Pyrolysegas durch den heißem Ofen transportiert werden muss besteht eine größere Gefahr für Sekundär-reaktionen in der heißen Zone. In der Praxis kann man jedoch keine wirklichen Nachteile feststellen.

Platinfolien-Pyrolyse

Die Probe wird hierbei im der Pyrolysekammer auf einer Platinfolie aufgebracht und diese dann elektrisch erhitzt. Aufgrund der geringen Masse soll der Aufheizvorgang sehr schnell gehen. Die Temperatur wird über die Lichtemission und über den Heizstrom gemessen. Laut Hersteller soll die Temperaturmessung sehr genau sein.

Filamentpyrolyse

Die Probe wird in der Pyrolysekammer auf einen Heizdraht aufgebracht und dieser dann elektrisch erhitzt. Der Probenträger wird also wie bei der Curiepunkt- und der Platinfolien-Pyrolyse direkt

erhitzt. Es werden jedoch auch Geräte als Filamentpyrolyse bezeichnet, bei denen die Heizwendel um eine kleine Pyrolyse-kammer aus Quarzglas gewickelt ist und die Kammer dann durch anlegen von Strom erhitzt wird. Im Gegensatz zur Ofenpyrolyse ist die Pyrolysekammer normalerweise kalt und wird nur zur Pyrolyse kurzzeitig erhitzt. Die Temperatur wird hierbei über den angelegten Strom definiert. Bei dieser Methode kann man Probleme darin sehen, dass es bei schlechter Wärmeübertragung es evtl. Probleme bei der Reproduzierbarkeit geben könnte. Dies war zumindest früher der Fall. Aktuelle Geräte sollen laut Hersteller dieses Manko nicht mehr aufweisen.

Pyrolyse Methoden

Sowohl für die Temperierung bzw. thermische Zersetzung als auch für die anschließende Analytik stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, die entsprechend kombiniert eine maßgeschneiderte Analytik erlauben. Auf diese soll auf den folgenden Seiten etwas näher eingegangen werden.

Pyrolyse-Gaschromatographie

Die meistgenutzte und in der Regel aussagekräftigste Methode ist die Kopplung der Pyrolyse mit der Gaschromatographie (GC). Die Pyrolysegase werden dabei auf eine GC-Kapillare geleitet und gaschromatographisch getrennt. Damit erhält man eine Übersicht über die gaschromatographisch erfassbaren Pyrolyseprodukte. Mit einem universellen Detektor erhält man hiermit auch ein Abbild der einzelnen Monomerbausteine.

Evolved Gas Analysis (EGA)

Darunter versteht man das langsame Aufheizen der Probe und der gleichzeitigen Detektion der freigesetzten Komponenten in einem Massenspektrometer. Auf diese Weise kann man ein Emissons- oder Zersetzungsprofil erstellen. Man erhält Informationen über das thermische Verhalten von Substanzen. Bei der massenspektrometrischen Detektion (MS) kann über selektive Ionenspuren die Emission einzelner Komponenten in Abhängigkeit von der Probentemperatur aufgezeichnet werden.
Da man bei dieser Methode oft recht komplizierte Mischspektren erhält, bietet sich hier eine Kombination mit einer GC-Trennung an. Die Probe wird dabei genauso temperiert, die Pyrolysegase über den ganzen Temperierzeitraum jedoch auch eine GC-Kapillare geleitet und dort kryofokussiert. Danach werden die gesammelten Komponenten gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert. Mit den gewonnenen Daten lassen sich anschließend aus den EGA-Mischspektren signifikante Signale besser extrahieren.

Heart-Cut (HC)

Hat man mit EGA ein Zersetzungsprofil erstellt, dann stellt sich oft die Frage, was in einem bestimmten Temperaturbereich passiert. Die Heart-Cut Methode erlaubt es nun bestimmte Bereiche aus einem Zersetzungsprofil selektiv auf eine GC-Trennsäule zu leiten. Diese Schnitte sind in nahezu beliebigen Grenzen auswählbar. So kann man z.B. ein Polymergemisch thermisch separieren und über unterschiedliche Zersetzungstemperaturen auftrennen. Bei modernen

Geräten ist es sogar möglich die nicht benötigten Zonen an der Trennsäule vorbei direkt aus dem Gerät zu leiten.

Thermodesorption (TDS)

Bei der Thermodesorption wird die Probe unterhalb des Zersetzungspunktes eine bestimmte Zeit temperiert. Die freigesetzten Probenanteile werden dabei die ganze Zeit am Kopf der Trennsäule kryofokussiert. Anschließend werden die gesammelten Komponenten mit GC/MS-Kopplung analysiert. Auf diese Weise sind z.B. flüchtige Probenanteile wie Restmonomere, Lösemittel usw. bestimmbar. Ebenso eignet sich die Methode zur Simulation von Verarbeitungsprozessen. Hierbei ist hilfreich wenn die Atmosphäre während der Temperierung auch auf Luft umgestellt werden kann um ggf. eine praxisnahe Probenbehandlung zu erreichen.

Kombination Thermodesorption und Pyrolyse (DS-Pyrolyse)

(auch Double-Shot Pyrolyse genannt, weil dieselbe Einwaage zweimal temperiert wird)

Bei Proben die sowohl einen niedermolekularen wie einen hochmolekularen Anteil enthalten, wie z.B. Rückstände aus der Produktion oder flüssige Formulierungen von Polymeren, empfiehlt es sich, Thermodesorption und Pyrolyse zu kombinieren. Durch die Thermodesorption, entweder bei fester Temperatur oder durch langsames Aufheizen unterhalb des Zersetzungspunktes, wird der niedermolekulare Anteil abgetrennt und identifiziert. Eine anschließend durchgeführte gezielte Pyrolyse führt dann zu den Zersetzungsprodukten des Polymers.

Übersicht über Temperaturbereiche, Methoden und Anwendungsgebiete

In der folgenden Tabelle sind die Temperaturbereiche (wobei die Übergänge natürlich fließend und substanzabhängig sind), die Art der Untersuchung sowie die Informationen, die man erhalten will, aufgeführt. Man beachte, dass es einerseits Ziel sein kann, aus den Bruchstücken auf die Ausgangssubstanz (Polymer) zurückzuschließen, auf der anderen Seite es aber wichtig sein kann die Abbauprodukte zu kennen und zu klassifizieren, z.B. um im Falle einer ungewollten thermischen Zersetzung oder zum Zwecke der Entsorgung die Gefahrenpotentiale einzuschätzen.

300°C	600°C	900°C
Thermisches Verhalten Organischer Substanzen unterhalb des Zersetzungspunktes	Thermische Zersetzung organischer Substanzen in kleine Bruchstücke	Totalabbau organischer Substanzen (unter Luft im Idealfall zu CO_2)
Analyse flüchtiger Bestandteile Lösung von Problemen bei der techn. Verarbeitung	Charakterisierung von Polymeren Charakterisierung der Abbauprodukte (ungewollte Zersetzung)	Charakterisierung der Abbauprodukte z.B. Simulation einer Müllverbrennung

Detektoren

Bei der analytischen Pyrolyse stehen zur abschließenden Detektion die für die Gaschromatographie bekannten Techniken zur Verfügung, die je nach Problemstellung eingesetzt werden können.

Massenspektrometer (MS)

Mit der in den letzten Jahrzehnten erreichten Vereinfachung der Kopplung des Gaschromatographen mit dem Massenspektrometer (GC/MS) ist das Massenspektrometer wahrscheinlich der am meisten genutzte universelle Detektor. Die Möglichkeit der Strukturaufklärung erlaubt auch gänzlich unbekannte Materialien zu charakterisieren. Man kann Strukturinformationen erhalten und Molekülmassen bestimmen. Mit negativ chemischer Ionisation lässt sich das MS sogar als relativ selektiver Detektor nutzen. Bitte bedenken Sie, dass die Identifikation eines Pyrolyseproduktes nicht gleichzusetzen mit der Identifikation eines Monomerbausteines ist. Dazu ist u.U. der Nachweis mehrerer charakteristischer Pyrolysefragmente notwendig.
Das Massenspektrometer ist sowohl für qualitative wie für quantitative Pyrolyse einsetzbar, wobei es sich hier vor allem für Neben- bis Spurenkomponenten eignet. Bei Hauptkomponenten arbeitet man sehr schnell im unlinearen Sättigungsbereich des Detektors. Hierfür eignet sich der Flammesionisationsdetektor (FID) deutlich besser.

IR-Spektrometer (IR)

Wie bei der konventionellen Gaschromatographie kann auch bei der Pyrolyse-GC ein IR-Sepktrometer zur Identifizierung funktioneller Gruppen eingesetzt werden. Es gibt auch verschiedene IR-Gas-analyzer die IR-Spektroskopisch arbeiten sich und z.B. für die Messung von CO und CO_2 eignen.

Flammenionisationsdetektor (FID)

Für Quantifizierungen CH-haltiger Verbindungen die erste Wahl. Der FID hat einen sehr großen dynamischen Bereich und eine enorme Stabilität, weshalb er sich sowohl für Hauptkomponenten als auch für Neben- und evtl. auch Spurenkomponenten eignet.
Für die qualitative Analyse eignet sich der FID sehr gut zum Probenvergleich über Fingerprintaufnahmen, da Hauptkomponenten nicht diskriminiert werden.
Leitet man die Pyrolysegase gleichzeitig auf zwei stark unterschiedlich polare Trennphasen, dann kann man auch über spezifische Pyrolysefragmente die Monomerbausteine unbekannter Proben bestimmen. Treten auf beiden Trennphasen bei den Retentionszeiten von mehreren für ein Monomerbaustein typischen Pyrolysefragmenten die Peaks im gleichen Verhältnis auf, dann kann man davon ausgehen, dass dieses im Polymer enthalten ist. Aufgrund der hohen Dynamik des FID können hierbei auch ziemlich geringe Konzentrationen oder Unterschiede einigermaßen sicher bestimmt werden.

Elementselektive Detektoren

Hier ist vor allem der für den kleinen Preis erhältliche Stickstoff- bzw. Phosphorselektive Detektor (NSD oder NPD) zu nennen. Für die Suche nach kleinen Mengen stickstoffhaltiger Monomere oder z.B. auch Additive oder auch P-haltiger Flammschutzmittel ist er eine gute Wahl. In Kombination mit einem FID können die N- bzw. P-haltigen Pyrolysefragmente zugeordnet und dann am Massenspektrometer identifiziert werden. Er eignet sich auch sehr gut für die qualitative Bestimmung einzelner stickstoffhaltiger Bausteine in komplexen Gemischen mittels Fingerprint.

Für quantitative Bestimmungen kann er sowohl für Hauptkomponenten als auch für Spurenkomponenten sehr gut verwendet werden, da er sowohl eine gute Dynamik als auch eine hohe Empfindlichkeit, ähnlich einem Massenspektrometer im SIM, aufweist.

Für Halogene, z.B. Flammschutzmittel, kann das Massenspektrometer mit negativ chemischer Ionisation eine Option sein. Bei Polystyrol kann so z.B. fast die komplette Matrix ausgeblendet werden. Die Zuordnung der Peaks muss jedoch größtenteils mit Fingerprint erfolgen, da außer den Brom-Signalen wenig brauchbare Ionen auftreten.

Pyrolyse mit Zusätzen – reaktive Pyrolyse

Um die Pyrolyse in eine bestimmte Richtung zu lenken oder einen bestimmten Abbau zu erzwingen, kann die Zersetzung in Anwesenheit von bestimmten Reaktionszusätzen erfolgen. Als Zusätze eigenen sich z.B. Alkalihydroxide (Polyamide, Polyuretane), Phosphorpentoxid, Phosphorsäure (Polyether, Tenside) oder auch Kobaltsulfat (Polyoximethylen). Mit Trimethylammonium-hydroxid oder Trimethylsulfoniumhydroxid können z.B. Umsetzungen gemacht werden. Auf diese Möglichkeiten wird bei den einzelnen Polymeren nochmals genauer eingegangen.
Zumindest bei den Arbeiten mit Alkalihydroxiden, Phosphorsäure oder Phosphorpentoxid sollten hierbei jeweils separate Trenn-kapillaren verwendet werden, die nur für diesen einen Zweck Einsatz finden. Ebenso ist nach solchen Analysen eine gute Reinigung des Pyrolyse- und Einlasssystems bis zum GC-Liner Pflicht, da sonst bei weiteren Arbeiten unerwünschte Reaktionen auftreten können.

Details zur Vorgehensweise und praktischen Anwendungen gibt es für die alkalische Pyrolyse im Kapitel Polyamide, für die Pyrolyse mit Phosphorsäure im Kapitel Polyester und für die Pyrolyse mit Phosphorpentoxid bei den Tensiden.

Achtung! Zumindest bei der Pyrolyse mit Phosphorsäure, Phosphorpentoxid oder Alkalihydroxyd muss mit einer starken Kontamination von Pyrolyseeinheit und Trennphase und mit einem erheblichen Reiningungsaufwand gerechnet werden.

Offline-Thermodesorption bzw. Pyrolyse

Es gibt Verbindungen die zwar evtl. mit GC/MS nachweisbar, aber nicht quantifizierbar sind, sei es weil sie schnell abreagieren oder schlecht kalibrierbar sind. Für diese Komponenten eignet sich die Offline-Pyrolyse. Dabei wird die Pyrolyseapparatur z.B. mit Absorptionsflaschen gekoppelt in die das Pyrolysat eingeleitet wird. Auf diese Weise lassen sich dann z.B. anorganische Komponenten wie HCl und NH_3 absorbieren und dann ionenchromatographisch bestimmen. Auch Derivatisierungen, z.B. von Aldehyden mit Dinitrophenyl-hydrazin, sind so möglich. Allerdings muss eine Methode gefunden werden die es erlaubt, die Pyrolyse mit anderen Gerätschaften zu koppeln. Notfalls kann hier auch etwas Eigenbau von Nöten sein.

Kurze Übersicht über apparative Möglichkeiten und Detektion bei der Pyrolyse

Kopplungs-technik	Gaschromato-graphie	Direktkopplung (EGA)	offline-Pyrolyse
Detektions-möglichkeiten	FID, WLD[2)],NPD[3)] MS IR	MS IR (FID/WLD/NPD)[1]	Absorption Derivatisierung Gasmaus

[1)] FID evtl. zur universellen Quantifizierung der freigesetzten org. Verbindungen, WLD und NPD haben u.U. wenig Informationswert

[2)] Wärmeleitfähigkeitsdetektor

[3)] Stickstoff-Phosphordetektor

Beurteilung der Qualität und der quantitativen Güte einer Pyrolyseeinrichtung

Treten bei realen Proben in der Praxis, vor allem im quantitativen Bereich, große Schwankungen auf, dann liegt dies oft an einer von Messung zu Messung schwankenden Pyrolysetemperatur. Dies kann an einer schlechten Temperaturübertragung auf die Probe oder an einer schlechten Temperaturführung- bzw. Reglung liegen.
In den vielen Verkaufsprospekten der verschiedenen Gerätehersteller wird meist mit der guten Reproduzierbarkeit bei der Pyrolyse von Polystyrol geworben. Darauf sollte man sich nicht verlassen. Polystyrol reagiert in Bezug auf Temperaturungleichgewichte in der Apparatur sehr tolerant. Besser eignet sich dazu z.B. ein Acrylat mit einem längerem Alkoholrest, z.B. Butylacrylat. Bei Acrylaten gibt es eine Konkurenzreaktion zwischen dem Abbau der Polymerkette zum Acrylat und dem Abbau der Seitenkette zum Alken und Alkohol. Hier misst man die Verhältnisse dieser drei Bruchstücke untereinander in mehreren Messungen. Stellt man größere Abweichungen fest, dann werden zumindest quantitative Messungen schwierig.

Etwas Theorie

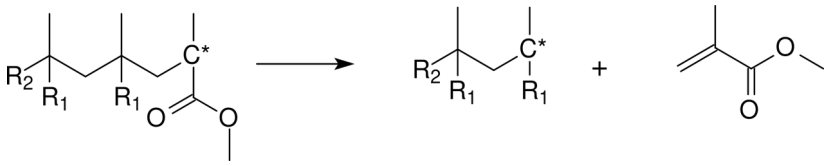
Die genaue wissenschaftliche Beschreibung der Theorie möchte ich gerne denen überlassen, die darüber geforscht haben.
Einige Grundlagen müssen aber dennoch angerissen werden, damit man in der Praxis die Vorgänge bei der Pyrolyse besser verstehen kann.

Fraktionierungsmechanismen

Im Folgenden sollen typische Fraktionierungsmechanismen, die bei der Pyrolyse zu beobachten sind etwas näher beleuchtet werden. Kennt man diese, so kann dies bei der Interpretation von Pyrogrammen sehr hilfreich sein.

Retropolymerisation

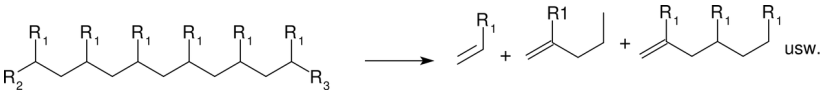
Die Retropolymerisation ist eine radikalische Kettenreaktion vom Kettenende her. Hierbei wird Monomereinheit für Monomereinheit abgebaut. Ein klassisches Beispiel ist Polymethylmethacrylate (PMMA). Bei PMMA findet man im Pyrogramm praktisch nur das Monomer.



Dies trifft im Prinzip auf alle Methacrylate zu. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkoholkomponente tritt aber in Konkurrenz die Seitenkettenabspaltung auf, so dass das Ergebnis nicht mehr so einheitlich ist. Bei langen Alkoholeinheiten wird dann auch zunehmend das Alken und der Alkohol aus der Seitenkette beobachtet.

Statistischer Kettenbruch

Beim statistischen Kettenbruch bricht die Polymerkette in statistisch gleichmäßig verteilte Bruchstücke. Das klassische Beispiel ist Polyethylen (PE). Da hier alle C-Atome gleichwertig sind und sich gleich verhalten kann man im Pyrogramm auch jede C-Zahl von C_2 bis zur chromatographisch abbildbaren maximalen Kettenlänge alles in nahezu gleichen Größenordnungen beobachten. Ansonsten kann man bei Polymeren, die statistisch zerfallen, die entsprechenden Oligomere im Chromatogramm beobachten.



Dem statistischen Kettenbruch können folgende Reaktionen folgen:

- Retropolymerisation
  - Der Bruch der Polymerkette kann einen radikalischen Abbau einleiten.

- Disproportionierung
  - Man sieht dies sehr schön am Polyethylen. Neben dem Alken, können noch das Alkan sowie das doppelt unge-

sättigte Fragment beobachtet werden. Man erhält die für Polyethylen typischen Triplets.

- Stabilisierung, z.B. durch Ringschluß
  - Ein Beispiel hierfür ist z.B. Polydimethylsiloxan. Jeder, der schon einmal GC/MS gemacht hat, wird die cyclischen Abbauprodukte einer DB1-Trennphase kennen. Generell sind Cyclisierungen aufgrund der besonders stabilen Endprodukte beliebte Reaktionen.

Abstreifreaktion gefolgt von Fragmentierung

Dies ist eine zweistufige Reaktion. Im ersten Schritt wird die Seitenkette abgetrennt. Zurück bleibt ein ungesättigtes Polymer. Diese zerfällt bei höherer Temperatur, möglicherweise über den Zwischenschritt Acetylen, zu aromatischen Verbindungen. Bei einem solchen Zerfallsmuster beobachtet man im Pyrogramm lediglich die Seitenkette und verschiedene Aromaten. Klassische Beispiele dafür sind Vinylpolymere, also z.B. Polyvinylchlorid (PVC) oder Polyvinylacetat (PVAc). Heizt man z.B. PVC langsam hoch, dann erkennt man zwei Emissionsmaxima. Im Ersten, zwischen 250 °C und 350 °C, wird HCl freigesetzt (Seitenkette) und im zweiten, zwischen 350 °C und 550 °C, entstehen aromatische Verbindungen aus dem Haupkettenrest.
Abstreifreaktionen findet man z.B. auch bei Acrylaten. Hier ist es allerdings eine Konkurrenzreaktion mit dem statistischen Kettenbruch.

Was es sonst noch zu beachten gibt

Cyclisierungen

Hierbei handelt es sich um keinen Abbaumechanismus sondern mehr oder weniger um eine Folgereaktion zur Stabilisierung, wie schon beim statistischen Kettenbruch angesprochen.
Cyclen sind energetisch stabile Gebilde. Deswegen finden wir bei der Pyrolyse immer dann wenn möglich cyclische Abbauprodukte. Diese könne z.B. cyclische Ester, Lactone, cylische Amide, Lactame, Aromaten usw. sein. Cyclen enstehen auch gerne durch Eliminierung von einfachen Molekülen. So ensteht aus Butandiol durch Wasserabspaltung Tetrahydroduran und aus Adipinsäure durch Eliminierung von Wasser und Kohlendioxid Cyclopentanon. Bei cycylischen Pyrolyseprodukten sollte man sich also immer Gedanken über die Herkunft machen. Speziell bei aromatischen Abbauprodukte ist eine Rückführung auf den Ursprung recht schwierig, weil diese oft als Folge einer vorangegangenen Eliminierung entstehen.

Unterschiede zwischen Polymeren aus Polyaddition und Polykondensation

Während sich bei Polymeren, die durch öffnen einer Doppelbindung polymerisiert wurden, durch Auftrennung der entstandenen Bindung zumindest theoretisch wieder das Monomer erhalten werden kann, ist dies bei Polykondensaten nicht so. Es greifen hier zwar auch die gleichen Abbaumechanismen, aber das Molekül (z.B. Wasser) das eliminiert wurde, wird weiterhin fehlen und die Rückspaltung zu den Monomeren ist nicht ohne weiteres möglich. So erhält man z.B. bei Polyamiden nicht Diamin und Dicarbonsäure, sondern der Stickstoff des Amins bildet mit der Säure Nitrile.

Polymere

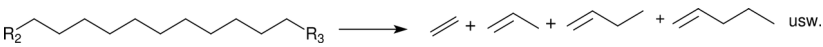
In den folgenden Abschnitten möchte ich auf verschiedene Polymerklassen und deren Charakteristika bei der Pyrolyse eingehen.

Polyolefine mit aliphatischer Seitenkette

Im Prinzip sind alle über die C-C Doppelbindung polymerisierten Polymere Polyolefine. Nur die Seitenkette ändert sich. Ich möchte hier trotzdem unterscheiden und nur die reinen Kohlenwasserstoffe, aliphatischer Natur hier mal als Polyolefine bezeichnen.

Polyethylen (PE)

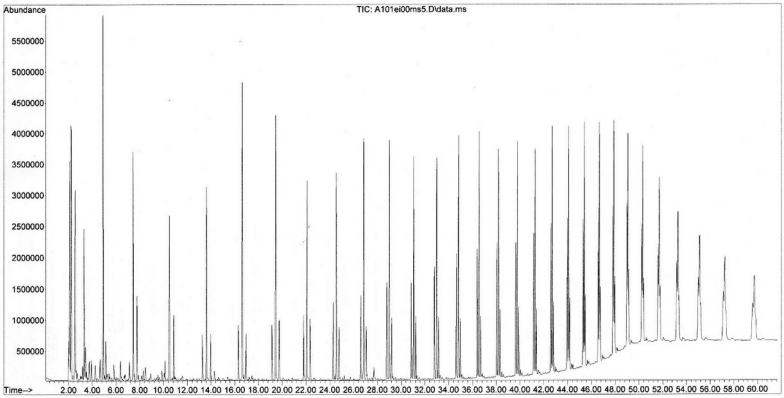
PE ist ein sehr typisches Beispiel für den statistischen Kettenbruch. Eine Besonderheit ergibt sich durch die Tatsache, dass es keine Seitenkette gibt, die den Abbau beeinflusst. Dadurch sind alle C-Atome im Polymer gleichwertig und im Pyrogramm sind alle C-Zahlen, auch die ungeraden, nahezu gleichwertig vertreten.



Im Pyrogramm sieht man also Alkene von C_2 bis zur maxi-malen C-Zahl, die gaschromatpgraphisch noch erfassbar ist in etwa gleicher Größenordnung. Da dem statistischen Kettenbruch eine Disproportionierung folgt, erhält man für jede C-Zahl ein Triplett aus Alken (Haupanteil) sowie Alkan und Alkadien.

Aufgrund der Vielzahl gleichwertiger Pyrolyseprodukte und die starke Verteilung kann es schwer sein geringe Konzentrationen (<5%) PE in anderen Polymeren zu erkennen. Es gilt dabei die wiederkehrenden Einheiten zu erkennen. Hier kann das Massenspektrometer helfen, indem man sich selektive Ionen (z.B. m/z=55) aufzeichnen lässt.

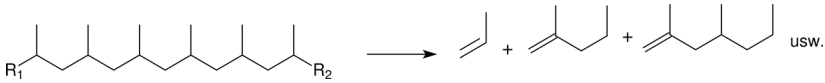
Etwas aufpassen sollte man damit man nicht ähnliche Fingerprints irrtümlich als Polyethylen interpretiert. Bei Fettsäuresalzen erhält man z.B. eine ähnliche Verteilung. Die Salze decarboxylieren, und die C-Kette zerbricht. Im Unterschied zu PE endet die Verteilung jedoch bei n-1.
Auch PE-Wachse kann man nicht immer sicher von PE unterscheiden. Hier ist ja nur die C-Kette deutlich kürzer. Sind die ganzen Moleküle noch chromatographisch erfassbar, dann erhält man zusätzlich noch eine Alkan-Verteilung bei hohen C-Zahlen.



Pyrogramm eines Polyethylens. Man kann deutlich die Tripletts aus Alken, Alkan und Alkadien erkennen, die durch Disproportionierung nach dem statistischen Kettenbruch entstehen.

Polypropylen (PP)

Da wir bei Polyproylen eine Seitenkette haben, verhalten sich nicht mehr alle C-Atome gleich, da nicht mehr alle die gleiche Bindungsenergie besitzen. Folglich sind im Pyrogramm nicht mehr alle C-Zahlen belegt. Man erhält hauptsächlich Dreier-Abstände ($C_{3/6/9...}$), also Oligomere des Propens.



Polyisobuten

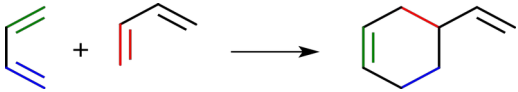
Haupfragment ist das Isobuten. Bis zum Dimeren sind noch einige Bruchstücke zu erkennen. Deutlich kleiner sind weitere Oligomere als charakteristische Peakgruppen zu erkennen.
Es gilt zu beachten, dass Buten und Isobuten auf Standard-Trennphasen (DB1, DB5, DB17) nicht getrennt werden. Buten entsteht fast bei jeder Spaltung einer längerkettigen Verbindung oder auch bei Butylestern. Deshalb muss man nach den Oligomeren Ausschau halten.

Butadien, Isopren

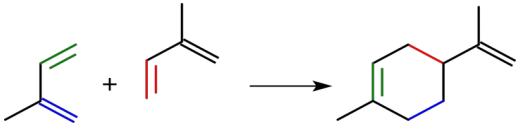
Hauptabbauprodukte sind die Monomere. Butadien kann z.B. aber auch aus einem Butandiolester entstehen und ist deshalb, zumindest in kleineren Mengen nicht unbedingt charakteristisch. Anders sieht es mit den dimeren Pyrolyseprodukten aus. Es gibt hierbei Diels-Alder Addtionsprodukte. Dabei wird ein konjugiertes Dien mit einem substituierten Alken zu einem Sechsring verknüpft. Bei Butadien

entsteht dabei ein substituiertes Cyclohexen, bei Isopren ein substituiertes Methylcyclohexen. Diese Art der dimeren Pyrolysdeprodukte ist typisch für Buatdien- und Isoprenpolymere und sie entstehen auch bei Copolymeren mit anderen Polyolefinen, z.B. Styrol oder Acrylnitril

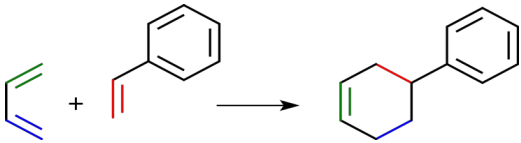
Dimeres aus 2x Butadien



Dimeres aus 2x Isopren

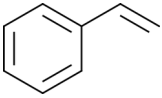


Dimeres aus Buadien und Styrol



Polyolefine mit aromatischer Seitenkette

Polystyrol (PS)

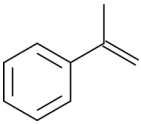


Bei Polystyrol erhält man hauptsächlich das Monomer, und weil es sich um einen statistischen Kettenbruch handelt, die Dimere und Trimere. Bei Copolymeren ist das auftreten der Oligomere natürlich von dem Polymeraufbau abhängig.

Im Monomerbereich sieht man neben Benzol und Toluol noch das α-Methylstyrol,welches (am FID gemessen bei 650 °C) etwa 1,5% der Peakfläche des Monomeren ausmacht.

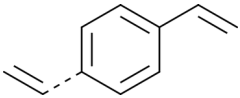
Der Styrolanteil in einem Polymeren ist recht gut mit reinem Polystyrol zu quantifizieren. Die Reproduzierbarkeit der Peakflächenverhältnisse der einzelnen Pyrolysefragmente ist gut, weshalb es auch von den Geräteherstellern als Beleg für die gute Reproduzierbarkeit der Messsysteme verwendet wird. Siehe dazu auch Kapitel Technik, Punkt 8.

α-Methylstyrol



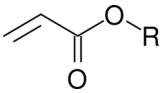
α-Methylstyrol findet man oft als Comonomer zu Styrol. Ob ein Styrolpolymer α-Methylstyrol enthält kann man am FID durch die Bestimmung des Flächenateils relativ zum Styrol bestimmen. Alles was größer als etwa 2 %, bezogen auf die Styrolfläche ist, kann man dem α-Methylstyrol zuschreiben. Achtung! Styrolcopolymere, z.B. mit Butadien können durchaus ein etwas erhöhtes α-Methylstyrol-Signal erzeugen.

Divinylbenzol



Divinylbenzol wird als Vernetzer eingesetzt. Es kann von wenigen 100 ppm bis in den unteren einstelligen Prozentbereich in Polymeren enthalten sein. Es lässt sich recht gut quantifizieren. Man benötigt aber Vergleichspolymere mit bekannten Gehalten zur Kalibrierung. Die typischen Pyrolyseprodukte sind je zwei Isomere von Divinyl- und Ethylvinylbenzol.

Acrylate



Acrylate sind die Ester der Acrylsäure oder Propensäure. R kann sein: Methyl, Ethyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, Ethylhexyl, Octyl, Cyclohexyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl sowie längere Alkylketten im Bereich von C_{12} bis $>C_{20}$. Weiterhin sind auch Dioldiacrylate möglich.

Abbauverhalten

Bei den Acrylaten haben wir es mit zwei konkurrierenden Fragmentierungsmechanismen zu tun. Die Polymerkette zerfällt nach dem Prinzip des statistischen Kettenbruchs. Dementsprechend erhalten wir das Monomer und Oligomere. Daneben gibt es dann den Abbau der Seitenkette.

Aus der Hauptkette erhalten wir:

- Acrylat
- Oligomere
- Methacrylat
  - Es entsteht immer zu wenigen Prozent, bezogen auf das Acrylatsignal. Deswegen ist auch der Nachweis geringer Mengen von Methacrylat im Beisein von Acrylat schwierig.
- Acetat
- Acrylsäure
  - Acrylsäure im Pyrogramm bedeutet hier also nicht den Nachweis polymerer Acrylsäure, sondern ist ein Pyrolyseprodukt des Acrylates.

Aus der Seitenkette erhalten wir:

- Alken
- Alkohol
- geringe Mengen Aldehyd

Welche Abbauprodukte dominieren hängt von der Art der Seitenkette (längere Alkoholreste begünstigen z.B. den Abbau der Seitenkette) und dem Polymeraufbau ab. Auch die Pyrolysetemperatur spielt hier eine Rolle, weshalb eine konstante Temperatur wichtig ist (siehe dazu auch Kapitel Technik, Punkt 8).
Weiterhin spielen bei Copolymeren der Polymeraufbau und die Art des Comonomers eine Rolle.

Wie fast immer gibt es auch bei den Acrylaten ein paar Sonderfälle, die speziell zu beachten sind:

- Bei Acrylaten mit langen Alkoholresten (ab C_{12}) kann man das Acrylat kaum beobachten. Es wird hauptsächlich das Alken und der Alkohol gebildet. Weiterhin erhält man die Spaltprodukte der CH_2-Kette des Alkoholrestes.
- Bei t-Butylaycrylat wird fast nur i-Buten gebildet. Wenn man genau sucht, dann kann man auch Spuren t-Butanol nachweisen. Das bedeutet auch, dass es schwer bis unmöglich sein kann, ein Gemisch von n-Buytlacrylat oder i-Butylacrylat mit t-Butylacrylat zu erkennen.
- Bei Hydroxyethylacrylat und Hydroxypropylacrylat sehen wir im Pyrogramm nur die Aldehyde der Seitenkette also Acetaldehyd und Propionaldehyd.
- In Verbindung mit PVC erhalten wir durch die salzsaure Spaltung Nebenreaktionen analog einer Zeiselspaltung. Man erhält zu einem großen Teil das Alkylchlorid der Seitenkette.

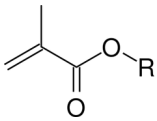
Das Acrylat selbst ist im Pyrogramm relativ schwach vertreten.

- Auch die Anwesenheit von Polysäuren kann das Pyrolyseverhalten beeinflussen. Liegen z.B. große Anteile Acrylsäure und geringe Anteile Acrylat vor, so erfolgt die Spaltung im sauren Medium, was sich zugunsten der Seitenketten auswirkt. Auch hier gilt: je länger der Alkoholrest umso weniger Acrylat wird gebildet. So ist z.B. bei 50 % Acrylsäure und wenigen Prozent Butylacrylat das Monomer nicht nachweisbar.

Quantifizierung:

Da der Abbau von Haupt- und Seitenkette je nach Umfeld unterschiedlich verläuft, genügt es hier nicht nur das Monomer zur Quantifizierung heranzuziehen. Bildet man die Summe aus Alken, Alkohol und Acrylat (evtl. noch Methacrylat, was aber fast vernachlässigt werden kann), so ist man auf dem richtigen Weg. Auf diese Weise kann man sowohl die Verhältnisse, als auch die absoluten Gehalte verschiedener Acrylate in Polymeren bestimmen. Um einigermaßen verlässliche Werte zu erhalten sind jedoch Vergleichspolymere mit bekannter, sogar ähnlicher Zusammensetzung wie die zu anlysierende Probe zur Kalibrierung erforderlich.

Methacrylate

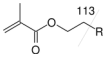


Methacrylate sind die Ester der Methacrylcrylsäure oder Methylpropensäure. Als Alkoholreste R kommen hier die gleichen Gruppen in Frage wie bei den Acrylaten.

Abbauverhalten

Wie schon im Kapitel über Mechanismen erwähnt, zerfallen Methacrylate nach dem Prinzip der Retropolymerisation. Das heißt, man erhält bei der Pyrolyse fast ausschließlich das Monomer. Dies trifft zumindest auf die Methycrylate mit kurzem Alkoholrest zu. Bei der qualitativen Bestimmung muss beachtet werden, dass auch aus den Acrylaten wenige Anteile Methacrylat entstehen. Geringe Mengen Methacrylat in einem Acrylatpolymer sind deshalb nicht oder nur mit entsprechendem Aufwand sicher identifizierbar.
Allerdings werden bei der Pyrolyse von Methycrylaten auch immer geringe Mengen Acrylat freigesetzt.

Auch bei den Methacrylaten soll auf ein paar besondere Monomere eingegangen werden:

- Während bei Hydroxyethylacrylat kein Monomer gebildet wird, kann man dies bei Hydroxyethylmethacrylat sehr gut erkennen, ja sogar darüber quantifizieren.
- Polyethylenglykol-Methacrylate sind sehr schön über das Vinylacrylatbruchstück und im MS über das Signal bei m/z=113 

verfolgbar.

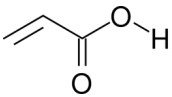
- Cyclohexylmethacrylat bildet, je nach Polymeraufbau wenig bis fast gar kein Monomer. Hier wird hauptsächlich Cyclohexen gebildet.
- Bei Acrylaten mit sehr langen Alkoholresten (>C_{10}) kann man wie bei den Acrylaten schon den Abbau der C-Kette sowie das Alken und den Alkohol als Hauptkomponenten beobachten. Das Monomer ist jedoch im Vergleich zu den Acrylaten sehr gut nachweisbar.

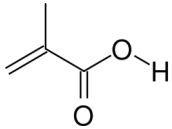
Quantifizierung:

Die Quantifizierung ist in der Regel alleine über den Monomerpeak möglich. Es sollte sogar möglich sein den Anteil in einem Copolymer mit einem reinen Methyralat zur Kalibrierung zu bestimmen. Liegen Acrylat und Methacrylat nebeneinander vor, so muss beachtet werden, dass auch aus dem Acrylat wenige Prozent Methacrylat gebildet werden. Um Anteile < 5 % in einem Acrylat zu bestimmen muss also zumindest der aus dem Acrylat entstehende Methacrylatanteil zuerst bestimmt werden. Empfehlenswert ist es Kalibrierpolymere zu verwenden.

Polysäuren

Acrylsäure, Methacrylsäure (AS, MAS)



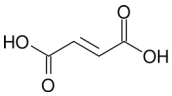


Wie schon im vorherigen Abschnitt über Acrylate und Methacrylate erwähnt, entstehen bei deren pyrolytischer Zersetzung die Säuren als Fragmente der Hauptkette. Der Nachweis der freien Säuren ist also ein Indiz für den Ester, nicht für die freie Polysäure.

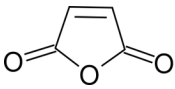
Um Polysäuren sicher nachzuweisen, muss die Probe deshalb vor der Pyrolyse verestert und dann auf gegenüber der unveresterten Probe zusätzlich auftretende Ester untersucht werden. Hierzu sollte ein Reagenz gewählt werden das Umesterungen ausschließt. Geeignet sind die Dimethylformamiddialkylactale. Für den sicheren Nachweis muss ein Alkylrest gewählt werden der im Polymer selbst nicht vorkommt. Propyl geht aber immer, da Propylacrylat- bzw. Methacrylat in Polymeren nicht vorkommt.

Sollten die Polysäuren als Salze vorliegen, so muss die Probe über einen Kationenaustauscher vor der Veresterung entsalzt werden.

Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid (MS, MSA)



Maleinsäure ist wie die Acrylsäure underivatisiert nicht nachweisbar. Ein erhöhter Aromatenanteil oder cyclische sauerstoffhaltige Verbindungen können ein schwacher Hinweis auf Polysäuren sein.

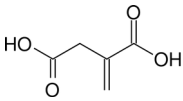


Maleinsäureanhydrid ist direkt nachweisbar. Da ein Teil wohl decarboxyliert ist es aber deutlich

unterrepräsentiert. Weiterhin kann ein erhöhter Aromatenanteil, von der Verteilung her dem bei Vinylpolymeren (siehe nächsten Abschnitt) nicht unähnlich, beobachtet werden. Ob MSA tatsächlich nachweisbar ist, kann bei Copolymeren vom Comonomer abhängen.

Auch hier empfiehlt sich die Veresterung zum Nachweis zum Beispiel durch Methylierung mit Dimethylformamiddimethylacetal. Wichtig: Neben dem Maleinsäuredimethylester enstehen bei der Pyrolyse deutliche Mengen Methylacrylat (ca. 30%). Das bedeutet, dass Colpolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure nicht sicher identifiziert werden können.

Itaconsäure

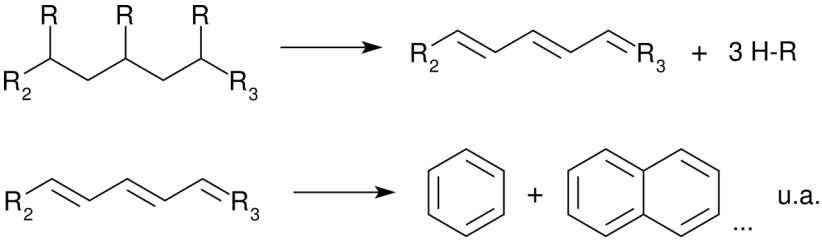


Auch Itaconsäure muss zum Nachweis derivatisiert werden. Hier funktioniert Dimethylformamid-dimethylacetal aber nicht. Früher wurde Diazomethan verwendet, welches selbst in der Kälte nach kurzer Zeit sehr gute Ergebnisse liefert, jedoch aufgrund seiner Giftigkeit nicht mehr verwendet werden sollte. Als Alternative bietet sich Trimethyl-orthoacetat an.

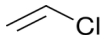
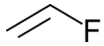
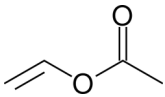
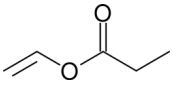
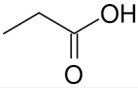
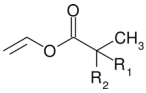
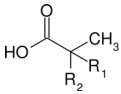
Vinylpolymere

Polyvinylhalogenide, Polyvinylester

Alle genannten Polymere streifen bei der Pyrolyse zuerst die Seitenkette ab und Fragmentieren dann die übrig gebliebene ungesättigte Polymerkette zu aromatischen Verbindungen.
Im Gegensatz z.B. zu den vorher besprochenen Polyolefinen, Acrylaten oder Polystyrol findet man bei den Vinylpolymeren außer der Seitenkette keine Hinweis mehr auf das eigentliche Polymer.

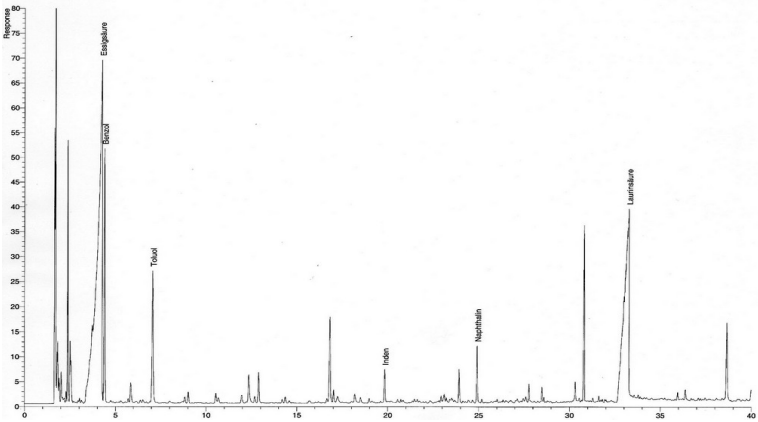


Im Pyrogramm sehen wir die Seitenkette, die spezifisch ist und eine typische Aromatenverteilung, die bei allen diesen Polymeren praktisch identisch ist. Neben Benzol als Hauptfragment sehen wir u.a. noch Toluol, etwas Styrol, Inden, Naphthalin und Dimethylnaphthalin. Das Auftreten von geringen Mengen Styrol darf hier nicht mit geringen Mengen Polystyrol verwechselt werden.

Polymer	Monomer	Seitenkettenfragment
Polyvinylchlorid		HCl[1)]
Polyvinylfluorid		HF[1)]
Polyvinylacetat		
Polyvinylpropoinat		
Polyvinylversatat[2)]		

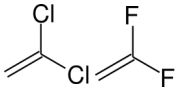
[1)] Am FID können beide nicht detektiert werden und ergeben praktisch identische Pyrogramme mit fast ausschließlich aromatischen Fragmenten. HF kann je nach Scanbereich auch am MS evtl. auch nicht detektiert werden.

[2)] Die Versaticsäuren sind sogenannte Kochsäure und bezeichnen tertiär gesättigte Monocarbonsäuren. Versaticsäure ist ein Name der Firma Shell, Exxon bezeichnet die die Säuren als Neosäuren. Die Versaticsäure wird zusätzlich noch mit der Gesamtzahl der C-Atome benannt, Versatic 6 hat also insgesamt 6 C-Atome. Die Gesamt-C-Zahl kann zwischen 5 und 10 liegen.



Pyrogramm einer Mischung von Polyvinylacetat und Polyvinylaurat. Man sieht die freigesetzten Säuren aus der Seitenkette und das Aromatenspektrum aus der Polymerkette.

Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylidenflourid (PVDF)

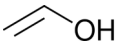


Bei diesen Polymeren kann man sowohl die Rückspaltung zum Monomer als auch die die Seitenkettenabstreifung mit anschließender Fragmentierung beobachten. Da sich nicht alle Halogenatome aus der Seitenkette abspalten, bleiben welche in der ungesättigten Polymerkette zurück und wir erhalten Halogenaromaten. Beim PVDC sind dies vor allem Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Tetrachlornaphthalin und Pentachloranthacen, bei PVDF die analogen Fluoride.

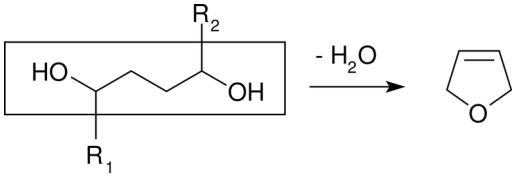
Acrylate in Gegenwart von Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid

Bei der Pyrolyse von Acrylaten in Gegenwart von PVC oder PVDC erhält man einen Salzsauer katalysierten Abbau der Seitenkette. Der Alkohol und das Acrylat treten nur als Nebenkomponenten auf. Hauptkomponente ist das durch die Chlorierung der Seitenkette entstandene Alkylchlorid.

Polyvinylalkohol



Hier wird aus der Seitenkette nach dem oben bekannten Muster als Wasser eliminiert und man bekommt einen Ringschluss über zwei Monomerbausteine. Das typische Pyrolysefragment ist Dihydrofuran.

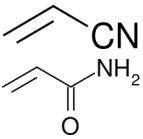


Quantifizierung

Vinylester und lassen sich ziemlich gut quantifizieren. Da die Abstreifung der Seitenkette reproduzierbar erfolgt, können die Polyvinylester über die Säurenpeaks im Pyrogramm quantifiziert werden.

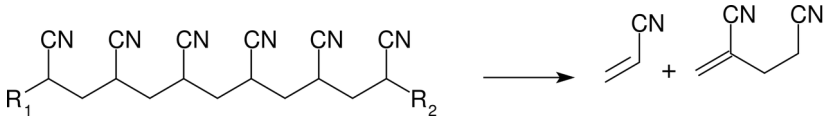
Polyolefine mit Stickstoff in der Seitenkette

Polyacrylnitril/Polyacrylamid (PAN/PAM)

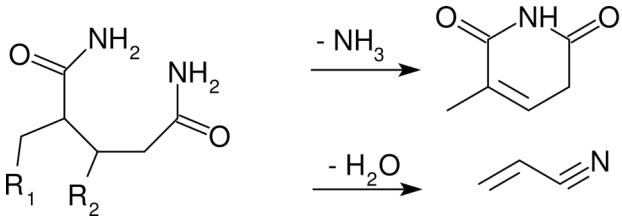


Polyacrylnitril und Polacrylamid lassen sich mit Pyrolyse-GC nur über die oligomeren Pyrolysefragmente unterscheiden. Im Monomerbereich erhält man bei beiden Polymeren die gleichen Pyrolysebruchstücke. In der Reigenfolge der Elution auf einer unpolaren Trennphase sind dies: Cyanwasserstoff, Acetonitril, Acrylnitril und Methacrylnitril. Geringe Mengen dieser Komponenten können auch durch andere N-haltige Polymere. z.B. Polyamide, entstehen. Sie können deshalb nur ein Indiz für geringe Mengen PAN oder PAM sein. Sicherer ist die Identifizierung über die dimeren Fragmente.
Bei den Dimeren erhält man bei beiden charakteristische Peakgruppen, die sich chromatographisch und massenspektrometrisch sehr gut unterscheiden lassen.

Bei Polyacrylnitril erhält man erwartungsgemäß die durch den statistischen Kettenbruch erzeugten Fragmente.



Bei Polyacrylamid erfolgt zusätzlich eine Cyclisierung durch Kondensation von NH_3 über zwei Monomermoleküle hinweg.



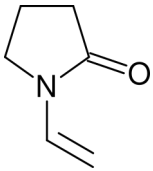
und weitere Verbindungen ähnlichen Typs

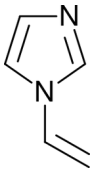
Durch Kondensation von Wasser erhält man als Monomerfragment Acrynitril.

Quantifizierung

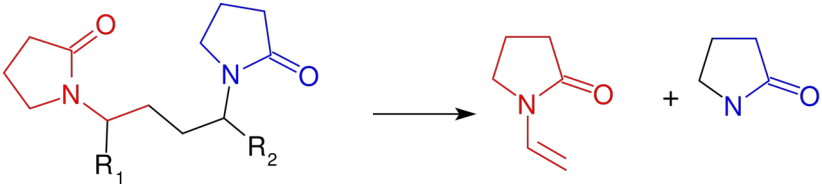
Wenn überhaupt, dann ist eine Quantifizierung nur über die dimeren Pyrolysefragmente als Summe möglich.

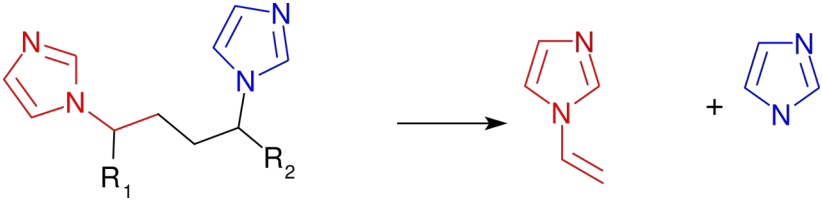
Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylimidazol (PVP/PVI)





Bei PVP oder PVI haben wir es wieder mit einer Konkurrenzreaktion zwischen Seitenkettenabstreifung und dem Bruch der Polymerkette zu tun. Man erhält hauptsächlich das Monomer, also Vinylpyrrolidon (VP) bzw. Vinylimidazol (VI), sowie als Fragment der Seitenkette Pyrrolidon (P) bzw. Imidazol (I). Wie sich die beiden verteilen hängt vom Polymeraufbau bzw. von der Matrix ab.





Dimere Fragmente können auch beobachten werden, sind jedoch von untergeordneter Bedeutung. Neben der reinen Dimeren können auch Produkte aus einem Monomer in Kombination mit Benzol beobachtet werden. Diese aromatischen Anteile entstehen analog der Zersetzung von PVC aus durch die Seitenkettenabspaltung entstandenen ungesättigten Polymerfragmenten.

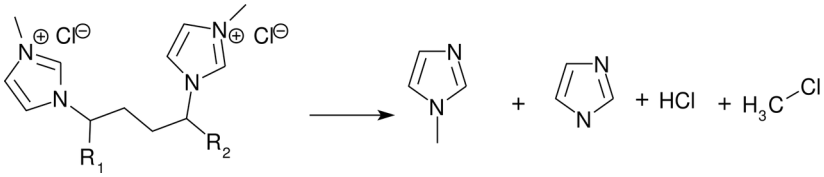
Quantifizierung

Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylimidazol lassen sich sehr gut quantifizieren. Wichtig ist es die Peakflächen aus P und VP oder I

und VI aufzusummieren. Die Verteilung der beiden Monomer-bruchstücke mag zwar von Polymer zu Polymer schwanken, die Summe bleibt aber konstant. Zur Detektion ideal ist ein N-selektiver Detektor. Als polare Trennphase (z.b. Wax für Amin) eignet sich für die Chromatographie besonders gut. Achtung: hier dreht sich die Elutionsreihenfolge gegenüber unpolaren Phasen um.

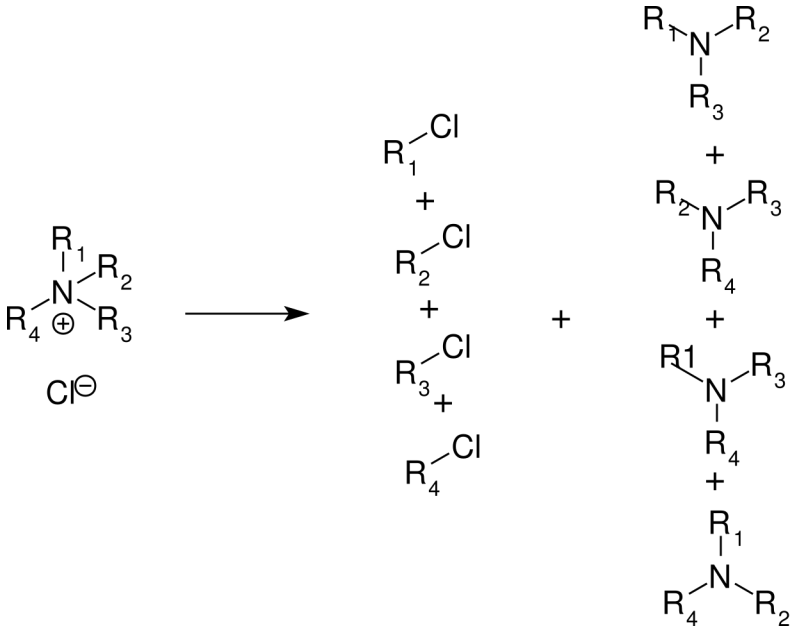
Quaternäres Polyvinylimidazol (QVI)

Hier findet praktisch nur die Seitenkettenabspaltung statt. Die zusätzliche Methylgruppe findet sich nach der Pyrolyse sowohl als Methylchlorid als auch als Methylimidazol (die Methylgruppe wird dabei auf das N-Atom, an dem vorher die Vinylgruppe war, übertragen), das eines der Hauptfragmente darstellt, wieder.



Quaternäre Stickstoffverbindungen allgemein

Bei quaternären Ammoniumverbindungen mit Halogen als Gegenion kann jeder Ligand am Stickstoff als Halogenid freigesetzt werden. Auf diese Weise könne sowohl die Liganden am Stickstoff, als auch das Gegenion genau spezifiziert werden.



Man beachte dass es auch hier prinzipiell möglich ist, dass sowohl die Liganden, als auch das Gegenion im Molekül wandern können.

Polyester

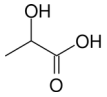
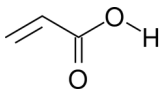
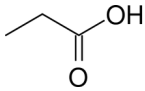
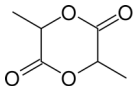
Wie schon im Kapitel „etwas Theorie“ erwähnt, haben wir es hier mit Polykondensaten zu tun, bei denen bei der Polymerisation aus zwei Monomereinheiten ein Wassermolekül eliminiert wurde. Es gelten im Prinzip zwar die gleichen Abbaumechanismen wie bei den Polyolefinen, das eliminierte Wasser wird aber dennoch fehlen und der Abbau deshalb nicht immer eindeutig zum Monomer führen.
In der Literatur findet man deshalb sehr häufig Pyrolysemethoden mit gleichzeitiger Chemolyse bzw. Derivatisierung. So kann man z.B. mit Trimethylammoniumhydroxid zu den Methylestern der Säure umestern oder in Gegenwart von Alkalihydroxid zum Alkohol hydrolysieren.
Diese Methoden haben leider den Nachteil, dass man sich das System sehr schnell mit dem Reagenz kontaminieren kann. Sie eignen sich deshalb entweder für Reihenmessungen oder zur Absicherung bei unsicheren Befunden.
In der Regel sind mit der direkten Pyrolyse ohne weitere Zusätze jedoch ausreichend charakteristische Fragmente zu erwarten, so dass man von solchen Experimenten zunächst absehen kann.

Bei der Beschreibung der Polyester sollen zunächst einmal zwei Typen unterschieden werden. Das sind zum Einen die, die aus einer Hydroxycarbonsäure bzw. einem Lacton, das mit sich selbst kondensiert bestehen und zum Anderen jene die aus einem Diol und und einer Dicarbonsäure alternierend kondensiert werden.

Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Polylactame

Polymilchsäure

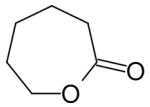
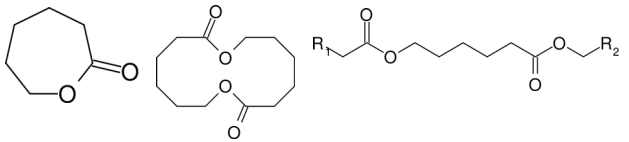
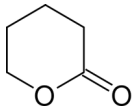
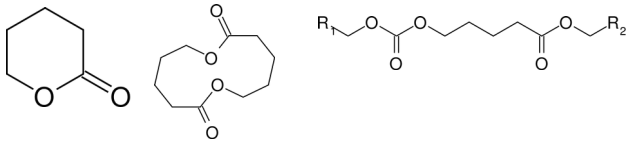
Im Monmerbereich sehen wir hier als typische Abbauprodukte die durch Wasserabspaltung entstehende Acrylsäure sowie Propionsäure. Beide eluieren auf unpolaren Trennphasen bei fast gleichen Retentionszeit und überlagern sich aufgrund der breiten Peakform deutlich. Bei MS-Detektion ist deshalb darauf zu achten, die Spektren sauber zu subtrahieren. Auch hier kann man wieder sehen, dass das Auftreten von Acrylsäure im Pyrogramm kein Indiz sein muss für ein Polyacrylat und schon gar nicht für eine Polyacrylsäure. In Verbindung mit der coeluierenden Propionsäure ist dies in der Tat ein Indiz für eine Polymilchsäure. Ein typisches Pyrolysefragment für Polymilchsäure ist das cyclische Kondensationsprodukt aus zwei Milchsäureeinheiten.

Monomer	typische Pyrolysebruchstücke
 Milchsäure	  

Polycaprolacton und Polyvalerolacton

Diese beiden zerfallen nach nahezu identischem Muster. Da, wie im Kapitel „etwas Theorie“ bereits beschrieben, cyclische Abbauprodukte aufgrund ihrer Stabilität bevorzugt entstehen, tritt bei beiden das cyclische Monomer auf Hauptfragment auf. Daneben sind

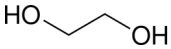
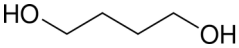
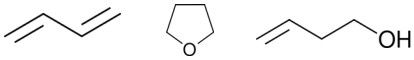
noch etwas offenkettige monomere Fragmente, cyclische Dimere und Verbindungen bei denen die C-Ketten brechen zu beobachten.

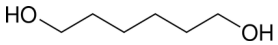
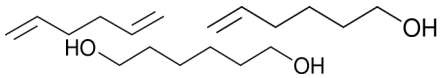
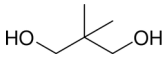
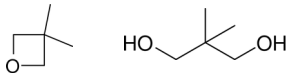
Monomer	Typische Pyrolysebruchstücke
	
	

Polyester aus Dicarbonsäure und Diol

Für die einzelnen Diole ergeben sich fast unabhängig von der verwendeten Dicarbonsäure jeweils identische Abbaumechanismen. Die Pyrogramme unterscheiden sich deshalb durch die Säure-fragmente und durch sehr charakteristische dimere Pyrolyseprodukte.

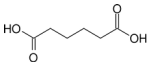
Für die Diole seien deshalb in der folgenden Tabelle die monomeren Abbauprodukte dargestellt:

Diol	Pyrolyseprodukte
 Ethandiol, Ethylenglykol	
 Butandiol, Butylenglykol	

 Hexandiol	
 Neopentylglykol	

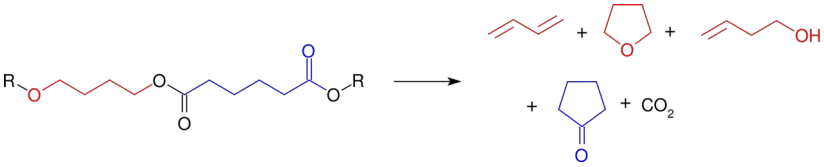
Für die Polyester der Diole mit verschiedenen Säuren ergibt sich dann folgendes Abbauverhalten:

Polyester mit Adipinsäure

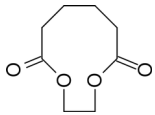
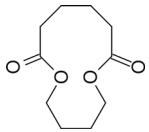
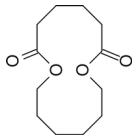
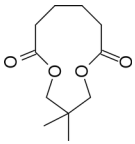


Die Adipinsäure selbst zerfällt unter Eliminierung von CO_2 und Wasser zu Cyclopentanon. Cyclopentanon ist DAS typische Pyrolyseprodukt von Adipinsäure und eigenet deshalb besonders gut als zur Quantifizierung. Die Bildung erfolgt sogar in Gegenwart von Alkalihydroxiden. Bei den dimeren bzw. oligomeren Abbauprodukten erhält man bevorzugt Cyclen aus jeweils gleich viel Säure- und Diolmolekülen.

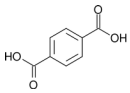
Beispiel: Polyester aus Adipinsäure und Butandiol



Dimere bzw. Oligomere Pyrolysefragmente von Polyestern mit Adipinsäure:

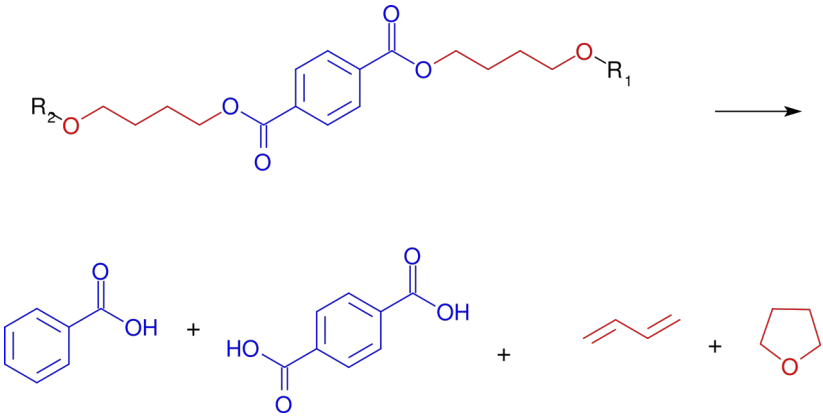
Polyester aus Adipinsäure mit	Dimere Pyrolysefragmente
Ethandiol	
Butandiol	
Hexandiol	
Neopentylglykol	

Polyester mit Terephthalsäure

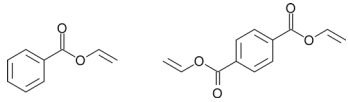
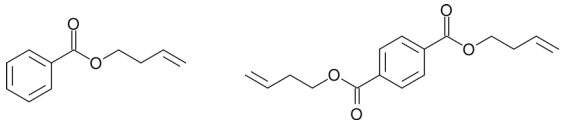
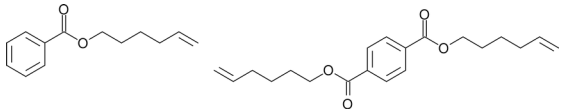


Signifikanntes Monomerfragment ist die Benzoesäure. Die Terephtalsäure selbst ist oft ebenfalls nachweisbar, jedoch sehr schlecht gaschromatographierbar, so dass sie leicht im Untergrund verschwindet. Deshalb ist hier das Augenmerk auf die Benzoesäure zu legen.

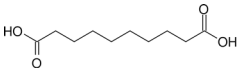
Beispiel: Polyester aus Terephthalsäure mit Butandiol:



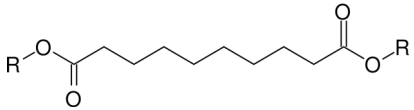
Im Bereich der dimeren Pyrolysebruchstücke sind hauptsächlich die Alkenylester der Benzoesäure und die Alkenyldiester der Terephthalsäure nachweisbar. Diese geben, neben den Monomerfragmenten, weiteren Aufschluß über die verwendeten Diole.

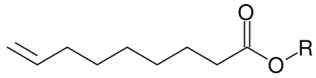
Polyester aus Terphthalsäure mit	Dimere Pyrolysefragmente
Ethandiol	
Butandiol	
Hexandiol	

Polyester mit Sebacinsäure



Ab und zu wird auch Sebacinsäure als Säurekomponente bei Polyestern eingesetzt. Hier erhalten wir keine so eindeutigen Fragmente wie bei der Adinsäure oder der Terphthalsäure. Bei der Pyrolyse findet ein Abbau der C-Kette der Säure statt, so dass ungesättigte Esterfragmente mit verschiedenen C-Kettenlängen entstehen. Es gilt hier also die maximale Länge der C-Kette zu finden. Hilfreich können auch dimere Fragmente sein, in denen die Säure komplett erhalten ist. Für die eindeutige Zuordnung der Säure gilt es also z.B. folgende Komponenten zu finden:

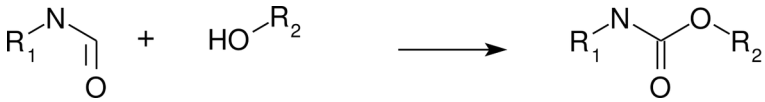




Um hier sicher zu gehen wäre z.B. eine reaktive Pyrolyse mit Trimethylammoniumhydroxid zum Methylester möglich.

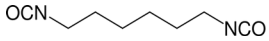
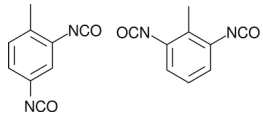
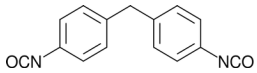
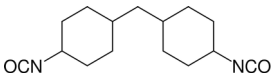
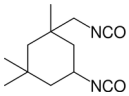
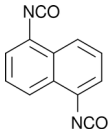
Polyurethane, Polyesterurethane, Isocyanurate, Biuret

Polyurethane, Polyesterurethane



Urethane sind Additionsprodukte von Alkohol und Isocyanat.
Polyurethane sind formal Polyadditionsprodukte von Di-Isocyanaten und Diolen. Sie finden als Hart- und Weichschaum, Fasern, Elastomere und Duroplaste in fast allen Lebenslagen vielfältige Anwendung. Die vielfältigen Eigenschaften werden durch die Kombination verschiedener Isocyanate oder Isocyanatgemische mit unterschiedlichen Diolen erreicht.

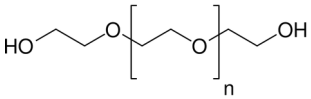
Als Isocyanate kommen dabei zum Einsatz:

Hexamethylen-diisocyanat (HDI)	
Toluol-diisocyanat (TDI)	 2 Isomere, 2,4 und 2,6-TDI
Methylenbis-diphenyl-diisocyanat (MDI)	
Methylenbis- dicyclohexyl-diisocyanat (12HMDI)	
Isophoron-diisocyanat	 2 Isomere, cis und trans
Naphtalin-Diisocyanat	 Mehrere Isomere möglich

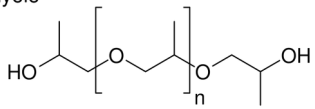
Als Diole kommen sowohl klassische Diole, meist aber Polyole zum Einsatz. Bei den Polyolen kann man zwischen Polxether-Polyolen und Polyester-Polyolen unterscheiden.

Bei den Polyether-Polyolen handelt es sich um typische Polyether, die an den Kettenenden jeweils eine OH-Gruppe tragen, welche mit einer NCO-Gruppe reagieren kann.

Polyether-Polyole

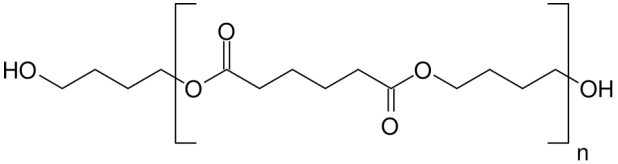


Polyethylenglykol



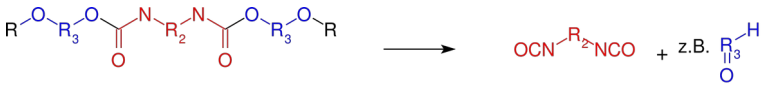
Polypropylenglykol

Bei den Polyester-Polyolen haben wir es mit typischen Polyestern zu tun, wie bereits im vorherigen Kapitel behandelt. Diese verhalten sich dann bei der Pyrolyse auch analog dazu.



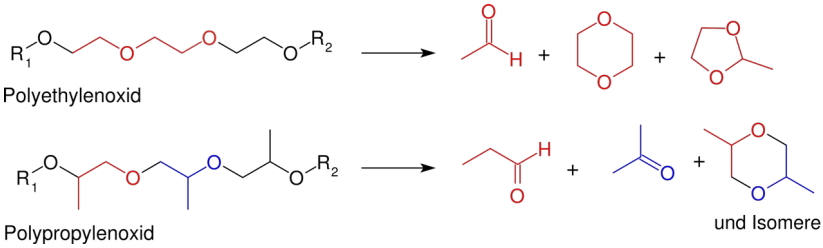
Polyesterpolyol aus Adipionsäure und Butandiol

Da Urethane Additionsprodukte sind, kann man diese Addition bei der Pyrolyse wieder Rückgängig machen und man erhält wieder das Isocyanat als Abbauprodukt.



je nachdem wie R3 aussieht
hier bei einem Polyether-Polyol

Bei den Polyolen sieht die Sache anders aus, da diese Polykondensate sind.



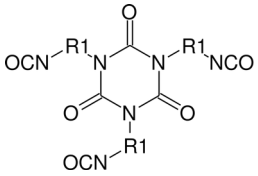
Polyether-Polyole verhalten sich wie die reinen Polyether. Man erhält neben vielen Oligomeren Pyrolysefragmenten die Aldehyde oder Ketone (je nach Verzweigung) der entsprechenden Diole sowie cyclische Dimere. Man beachte: Bei Polypropylenoxid (Polypropandiol) sollten bei der Pyrolyse sowohl Propionaldehyd als auch Aceton entstehen. Bei einer Trennung auf einer unpolaren Trennphase coeluieren beide, sind aber in ihrem Peakverlauf nicht ganz deckungsgleich. Eine Bibliothekssuche des Mischspektrums wird wahrscheinlich Propylenoxid als Treffer liefern. Hier muss man nochmals manuell nacharbeiten um beide Komponenten zu verifizieren.

Polyester-Polyole verhalten sich exakt wie die im vorangegangenen Kapitel besprochenen Polyester. Deshalb sie hier darauf verwiesen.

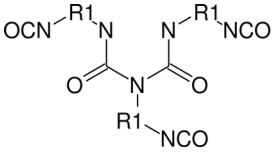
Isocyanurat, Biuret

Neben den monomeren Isocyanaten kommen auch Polymere zum Einsatz. Sie können z.B. als Isocyanurat oder als Biuret vorliegen. Damit kann man ein vernetztes Polymer herstellen.

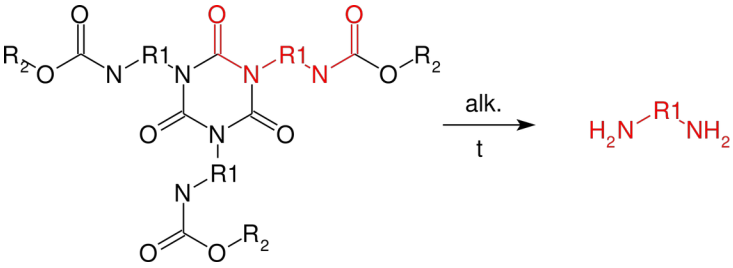
Isocyanurat:



Biuret:



Da bei diesen Verbindungen jeweils eine der Isocyanatgruppen zum Harnstoff umgesetzt ist, kann diese durch thermische Spaltung nicht mehr zurück gewonnen werden. Man erhält oft nur nicht eindeutige Fragmente, die auf ein Isocyanat hinweisen.
Hier kommt man mit der alkalischen Pyrolyse weiter. Man versetzt die Probe mit NaOH oder KOH und pyrolysiert. Dabei werden sowohl die Urethangruppen, als auch Harnstoff- oder Amidbindungen hydrolysiert und man erhält eindeutig die entsprechenden Diamine.



Die alkalische Pyrolyse funktioniert bei Polyurethanen generell sehr gut. Man erhält bei guter Durchmischung eine fast quantitative Umsetzung. Nachteil ist, dass man nicht weiß ob das erhaltene Amin aus einem Urethan, einem Harnstoff oder einem Amid stammt.

Polyamide (PA)

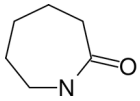
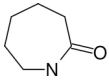
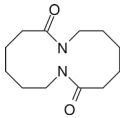
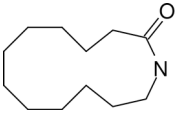
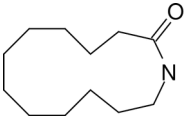
Polyamide sind ebenfalls Polykondensate. Aus Amin und Säure wird bei der Polymerisation jeweils ein Wassermolekül auskondensiert, weshalb es, außer bei den Lactamen, auch hier nicht so einfach möglich ist bei der Pyrolyse wieder die Monomere zu erhalten.
Auch hier gibt es die Möglichkeit durch Zusätze, z.B. von Alkalihydroxiden, das Abbauverhalten bei der Pyrolyse zu beeinflussen.
Analog zu den Polyestern können wieder zwei Arten unterschieden werden. Das sind zum Einen die Polylactame und zum Anderen die Polyamide aus Diamin und Dicarbonsäure.
Bezeichnung:

Typ	Bezeichnung	gängige Polymere
Polylactame	PAn, wobei n die Anzahl der C-Atome des Lactams darstellt	PA6 – Caprolactam PA12- Lauryllactam
PA aus Amin und Säure	PAn,m, wobei n die Anzahl der C-Atome des Amins und m die Anzahl der C-Atome der Säure darstellt. m kann auch ein Buchstabe sein	PA6,6 PA4,6 PA6,10 PA6,T[1)] PA6,I[2)]
Aramide	Beide Komponenten sind aromatischer Natur, wobei sowohl 1,4 (z.B. Kevlar) als auch 1,3 (z.B. Nomex) substituierte Aromaten eingesetzt werden.	

[1)] Terephthalsäure [2)] Isophthalsäure

Polylactame, Polycaprolactam (PA6) und Polylauryllactam (PA12)

Polylactame werden aus den monomeren Lactamen durch Ringöffnung polymerisiert. Da bei der Polymerisation hier keine Kondensation stattfand und Ringe bevorzugt entstehen, sind diese auch die Hauptfragmente bei der Pyrolyse, wobei hauptsächlich die Monomere entstehen.

Polymer	Monomer	Typische Pyrolyseprodukte
PA6	 Caprolactam	 
PA12	 Lauryllactam	 Evtl. ist noch das Dimere nachweisbar

Polyamide aus Diamin und Dicarbonsäure

Bei der Pyrolyse von Polyamiden aud Diamin und Dicarbonsäure entstehen aus der Säure und dem Sticktoff des Amins unter Abspaltung von Wasser Nitrile der Säure. Hierbei entstehen eine Reihe gesättigter und vor allem ungesättigter Mononitrile bis zur C-Zahl n-1 sowie das Dinitril der Säure. Das Dinitril ist damit auch der Nachweis für die Dicarbonsäure. Eine Ausnahme macht hierbei wieder die Adipinsäure die zum großen Teil als Cyclopentanon detektiert werden kann.

Von den Aminen ist, zumindest bei höherer Pyrolysetemperatur, praktisch nichts nachweisbar. Bei PA6,6 ist das Amin jedoch sehr gut durch die dimeren Pyrolysefragmente identifizierbar.
Je länger die C-Ketten von Amin und Säure sind, umso unübersichtlicher wird das Pyrogramm, da auch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass die C-Ketten statistisch brechen und so eine Vielzahl ungesättigter Verbindungen entstehen.

Pyrolyse mit Alkalizusatz:

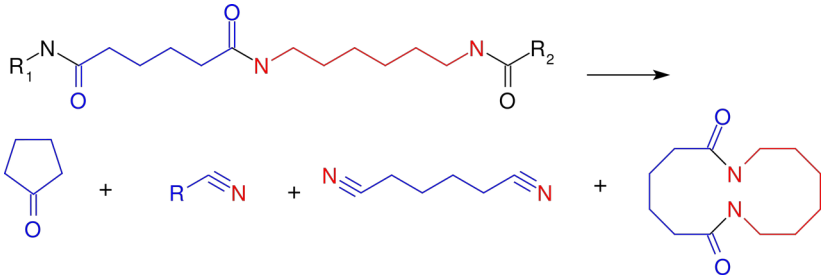
Eine sichere Methode zur Aminidentifizierung, auch für geringe Konzentrationen, ist die Pyrolyse ist Gegenwart von Alkalihydroxiden. Dabei wird das Amin nahezu quantitativ freigesetzt. Man beachte dass hierbei, außer bei Adipinsäure, die Salze der Säuren entstehen und diese dann decarboxylieren. Ein Nachweis der Säure wird dadurch schwer bis unmöglich. Es macht deshalb Sinn sowohl neutral als auch alkalisch zu arbeiten.

Praktische Durchführung von Pyrolysen mit Alkalizusatz:

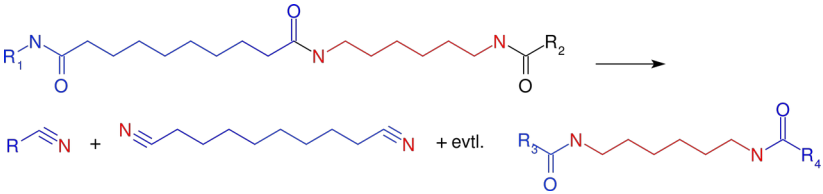
Es gibt verschiedene Möglichkeiten Alkalihydroxide zuzusetzen. Es kann jeweils eine gesättigte Lösung in Methanol im Tiegel zugesetzt werden. Das Lösungsmittel ist von der Pyrolyse schonend zu verdampfen. Deshalb eignet sich Methanol besser. Die Erfahrung zeigt aber, dass sich auch Methanol nicht komplett entfernen lässt und die Trennphase mit dieser Methode recht stark geschädigt wird. Eine weitere Methode besteht darin pulversierte NaOH mit Quarzwatte zu verkneten und die Probe im Tiegel damit abzudecken. Was am besten funktioniert sollte jeder für sich ausprobieren.

Pyrolyse von Polyamiden unter neutralen Bedingungen:

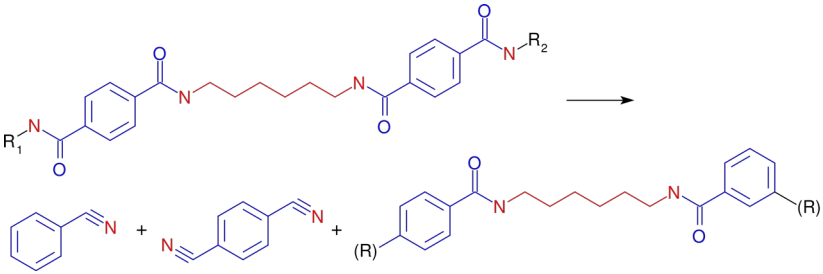
PA 6,6:



PA 6,10:

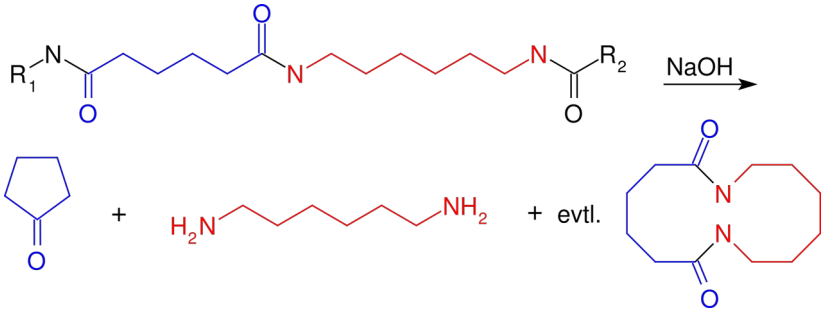


PA 6,T:

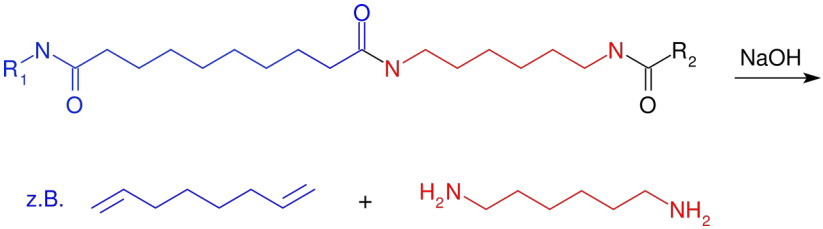


Pyrolyse von Polyamiden mit Zusatz von Alkalihydroxiden:

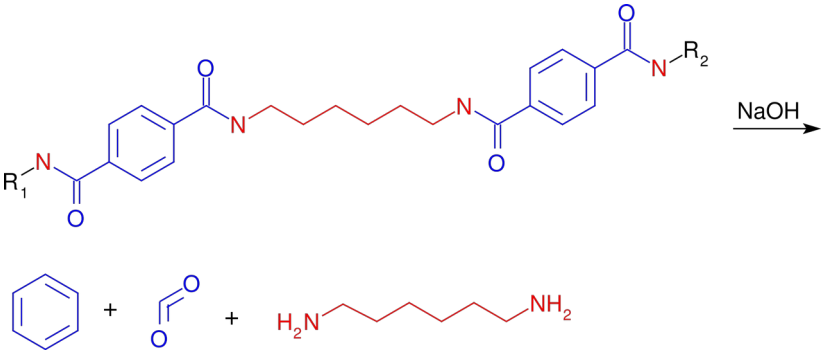
PA 6,6:



PA 6,10:

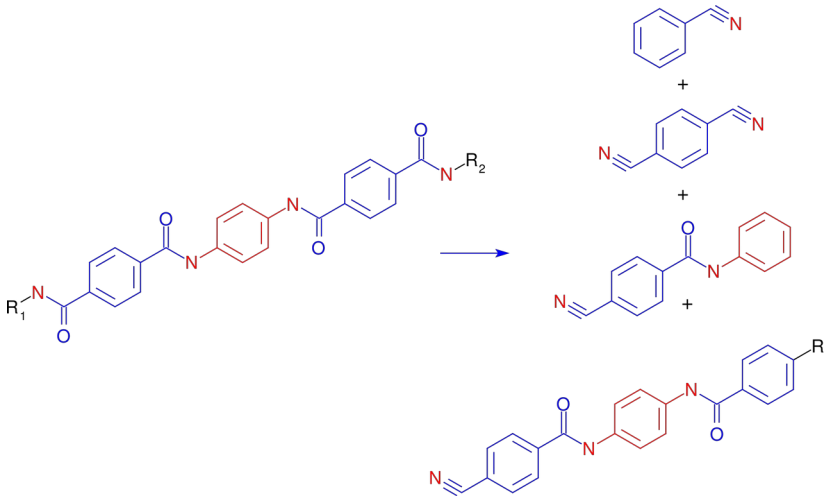


PA 6,T:



Aramid

Mangels großer praktischer Erfahrung hier der Versuch einer Voraussage: Aramide sollten sich analog den Polyamiden aus Säure und aliphatischem Amin verhalten. Weiterhin sind stabile oligomere Fragmente zu erwarten.

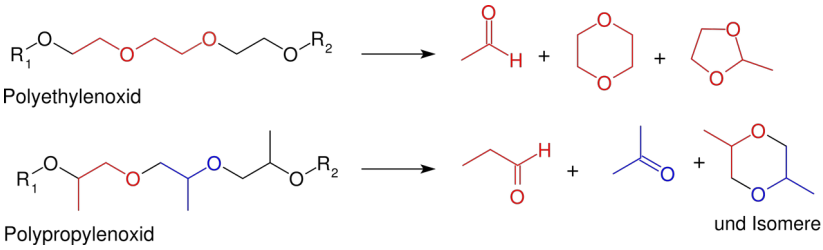


Es ist zu erwarten dass stabile dimere Bruchstücke entstehen, die am Ende eine Nitrilgruppe, evtl. auch einen unsubstituierten Aromaten tragen.

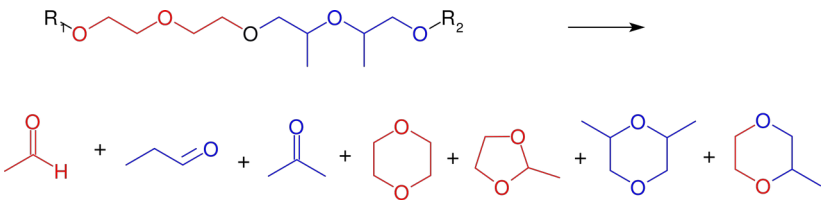
Polyether – Charakterisierung mit „saurer“ Pyrolyse

Die Pyrolyse von Polyethern unter „normalen“ Bedingungen wurde im Prinzip schon bei der Polyurethanen mit den Polyetherpolyolen behandelt.
Man erwartet bei der Pyrolyse von die entsprechenden Aldehyde oder auch Ketone aus den Monomeren zu erhalten. Ebenso sind, wenn möglich, cyclische Dimere zu beobachten. Weiterhin sind noch typische Gruppen isomerer Oligomere zu beobachten. Diese sind, wenn z.B. ein Copolymer oder Polymergemisch vorliegt, nicht immer auf den ersten Blick zu erkennen. Bei Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid sind sie jedoch mit MS-Detektion anhand spezifischer Ionenspuren (z.B. m/z=45,59,87) sehr gut darstellbar.

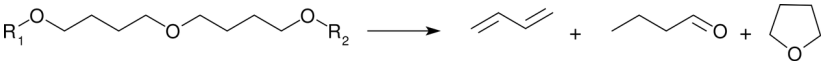
Das Zerfallsschema sei hier noch am Beispiel von Polyethylenoxid (EO) und Polypropylenoxid (PO) noch einmal dargestellt:



Bei Copolymeren sind bei den Dimeren natürlich auch die entsprechenden Mischprodukte nachweisbar:



Daneben entstehen natürlich auch die nicht besonders signifikanten Alkene und bei längerkettigen Bausteinen die signifikanten Diene:



Saure Pyrolyse mit Phosphorsäure

Die Polyetherzusammensetzung lässt sich mit saurer Pyrolyse unter Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure sehr gut bestimmen.

Folgende Eigenschaften können bestimmt werden:

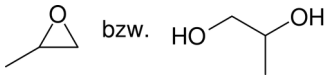
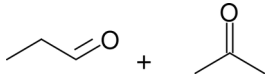
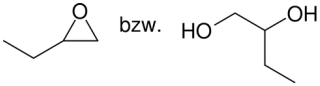
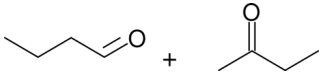
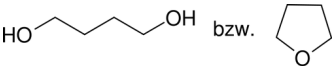
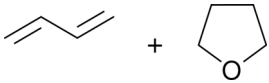
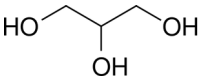
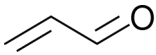
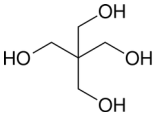
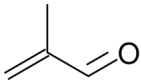
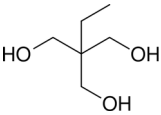
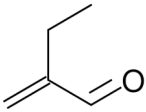
- Art der Polyetherbausteine (qualitativ)
  - EO, PO, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol ...
- Verhältnis von EO und PO (quantitativ)
- Starter:
  - Glycerin (auch quantitativ)
  - Trimethylolpropan (TMP, auch quantitativ möglich)
  - Pentaerythrit
  - evtl. weitere
- Polymeraufbau: Block, statistisch

Praktische Durchführung

Auf einem Uhrglas wiegt man ein Teil Probe mit ca. drei Teilen konzentrierter Phosphorsäure zusammen. Beides wird gut vermischt und davon etwa 100 µg in einen Pyrolysetiegel eingewogen. Der Tiegel wird mit etwas gereinigter Quarzwatte abgedeckt und dann das Gemisch bei 500 °C pyrolysiert. Zur Trennung eignet sich eine polare Phase, z.B. 50 m Wax mit 1,2 µm Filmdicke. Detektiert wird für quantitative Bestimmungen mit dem FID.
Auch hier sei darauf hingewiesen, dass man bei dieser Methode mit einer Kontamination mit Phosphorsäure und schwarzen Ablagerungen rechnen muss. Es empfiehlt sich also für diesen Zweck eine separate Trennsäule zu verwenden und außerdem nach der Analysenserie das Pyrolyse-Inlet und den GC-Liner zu erneuern.

Qualitative Auswertung

Bausteine und spezifische Pyrolyseprodukte:

Baustein	Pyrolyseprodukt
EO bzw. Ethandiol	Acetaldehyd
 PO bzw. Propandiol	 Propionaldehyd + Aceton
 BuO bzw. Butandiol 1,2	 Butyraldehyd + Butanon
 Butandiol 1,4 bzw. THF	 Butadien + THF
 Glycerin	 Acrolein
 Pentaerythrit	 Methacrolein
 Trimethylolpropan bzw. TMP	 Ethylacrolein

Die hier aufgeführten Pyrolyseprodukte treten ebenso bei der Pyrolyse ohne Zusatz von Phosphorsäure, jedoch meist nicht so selektiv auf.
Es empfehlen sich für die Auswertung am FID Vergleichspolymere mit denen die einzelnen Bestandteile sinnvoll zugeordnet werden können. Alternativ dazu kann man die Peakzuordnung mit MS-Detektion bestimmen.

Quantifizierung mit saurer Pyrolyse

Eine absolute Quantifizierung ist hier nicht möglich bzw. wurde auch noch nicht probiert. Die Bestimmung der Verhältnisse von EO, PO, Glycerin und TMP funktioniert aber gut.
Zuerst müssen die spezifischen Responsefaktoren bestimmt werden. Dazu werden Refenzmaterialien benötigt die die zu bestimmenden Bausteine in den Verhältnissen enthalten die den späteren Proben entsprechen. Erfahrungsgemäß müssen diese Responsefaktoren nur einmal bestimmt werden, sollten aber zumindest bei einer Neuimplementierung überprüft werden.
Bitte beachten Sie, dass bei Bausteinen die, z.B. aufgrund von Verzweigungen, mehrere Abbauprodukte ergeben, diese ggf. summiert werden müssen. So müssen z.B. für die Berechnung des PO-Anteils die Peakflächen von Propionaldehyd und Aceton summiert werden.

Polymeraufbau – Block - Statistisch

Die hier verwendete Methode sollte für viele Polymere gültig sein. Die Schwierigkeit liegt darin geeignete Referenzmaterialien zu finden und die richtigen Peaks für die Auswertung zu lokalisieren.

Rein theoretisch sollten bei einem statistisch aufgebauten Polymer AA, BB und AB-Fragmente entsprechend der Anteile von A und B im Polymer auftreten.
Bei Blockpolymeren können diese in Abhängigkeit von der Blockgröße und den Konzentrationen nur in deutlich geringeren Mengen auftreten.

Statistisches Polymer:

- mit etwa gleich viel Anteil A und B

AAAABBBBABABAAAABBBABBBABBAABAABB

- Mit viel A und wenig B

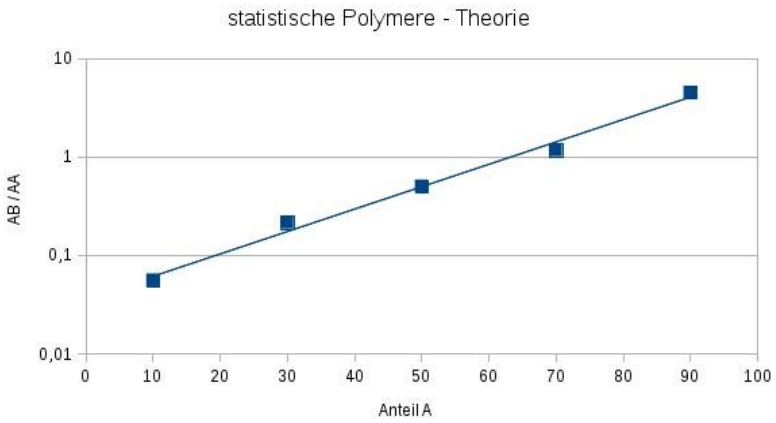
AAAAAABAABAAAABBBAAAABAAAABBBAAAABAA

Blockpolymer:

AAAAAABBBBBBBBBBAAAAABBBBBBBBBBAAA

Wie man sieht ergeben sich ganz unterschiedliche Möglichkeiten der Bildung von AA, BB und AB abhängig vom Polymeraufbau.

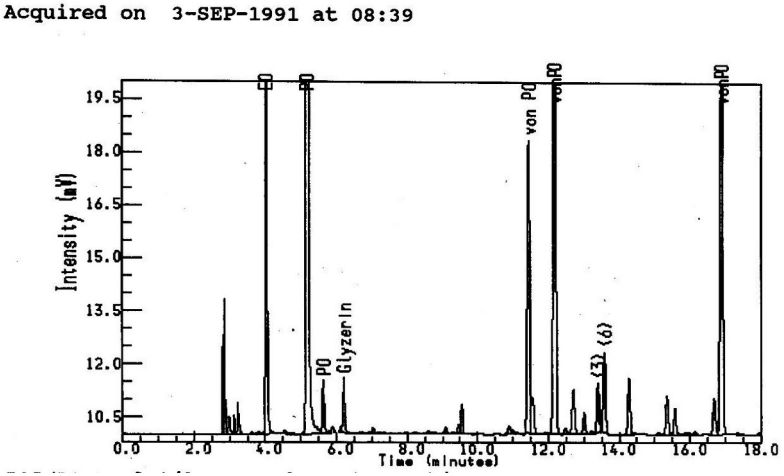
Wenn man nun z. B. den Quotienten von AB und AA gegenüber der Konzentration von A in ein logarithmisches Koordinatensystem aufträgt, dann erhält man eine Gerade die für statistische Polymere gültig ist. Wie man aus der oberen schematischen Darstellung ersehen kann, muss die entsprechende Gerade für Blockpolymere aufgrund der deutliche geringeren AB-Konzentration deutlich tiefer liegen als die für statistische Polymere.



Beispiel für statistische Polymere – theoretisch berechnet.

Wie so oft halten sich die Polymere bei der Pyrolyse nicht immer ganz genau an theoretische Vorgaben. In der Praxis ist die Bildung von AA, BB und AB jedoch von Parametern wie der Bindungsstärke von A-A, B-B und A-B anhängig. Ebenso spielt der Zerfallsmechanismus eine große Rolle. Es muss also immer experimentell geprüft werden, ob eine Bestimmung des Polymeraufbaus möglich ist. Bei chemisch ähnlichen Copolymeren ist die Wahrscheinlichkeit am größten. Bei Polyethern funktioniert das Verfahren deshalb gut. Der Aufwand ist allerdings erheblich, da

zumindest ein Mal sehr viele Kalibriermessungen gemacht werden müssen und auch genügend Kalibrierpolymere gebraucht werden.



Beispielchromatogramm eines EO-PO Copolymeren mit Glycerin als Starter. Die mit 3 und 6 bezeichneten Peaks dienen zu Bestimmung des Polymeraufbaus. Getrennt wurde auf einer 50m Wax mit 1,2µm Filmdicke.

Analytik von Tensiden mit „saurer“ Pyrolyse unter Zusatz von Phosphorpentoxid

Für die qualitative und quantitative Bestimmung von Tensiden dürfte aktuell die Flüssigchromatographie (LC), besser noch deren Kopplung mit der Massenspektrometrie, die Methode der Wahl sein.
Aber auch auf diesem Gebiet gibt es die Möglichkeit mit Pyrolyse-GC qualitative und quantitative Bestimmungen durchzuführen und sogar noch Zusatzinformationen zu generieren.

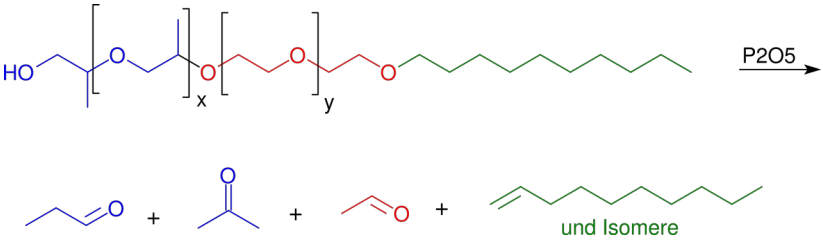
Praktische Durchführung

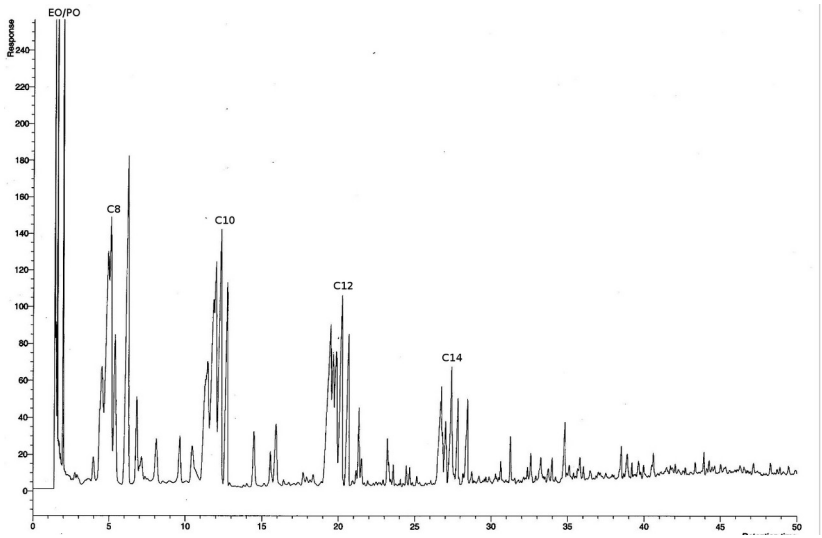
Auf einem Uhrglas wird ein Teil wasserfreie Probe (ggf. vorher z.B. bei 70°C im Vakuum trocknen) mit 2-3 Teilen Phosphorpentoxid vermischt und verknetet, bis eine homogene, aber noch nicht feuchte Masse entsteht. Davon wird eine kleine Menge (dazu z.B. die Spitze einer aufgebogenen Büroklammer nehmen) in einen Pyrolysetiegel gegeben, das Ganze mit gereinigter Quarzwatte bedeckt und bei 430°C pyrolysiert.
Auch hier, wie bei der alkalischen und phosphorsauren Pyrolyse, ist nach den Messungen ein Austausch der Komponenten von Pyrolyseeinheit und GC-Einlasssystem dringend notwendig.
Als Trennphase empfiehlt sich eine unpolare Phase oder besser noch eine mittelpolare Phase (z.B. mit 50% Phenylsiloxananteil).

Nichtionische Tenside

Alkoxylierte Fettalkohole

Alkoxylierte Alkohole werden mit P_2O_5 in Polyether- und Fettalkoholanteil getrennt. Der Polyetheranteil wird wie bei der Pyrolyse mit Phosphorsäure zu den entsprechenden Aldehyden bzw. auch möglichen Ketonen abgebaut. In der Praxis sind dies Acetaldehyd für Ethylenoxid und Propionaldehyd und Aceton für Propylenoxid. Der Fettalkoholrest wird zu den entsprechenden Olefinen, wobei bei der Pyrolyse Doppelbindungsisomere entstehen, die im Chromatogramm als charakteristische Peakgruppen in Erscheinung treten. Diese Peakgruppen sind auch sehr gut quantitativ auswertbar. Die Flächenverhältnisse am FID entsprechen auch weitgehend der Massenverhältnissen im Tensid. Zur Überprüfung bzw. um ggf. Korrekturfaktoren zu ermitteln, können einfach die entsprechenden n-Alkohole gemischt und analog analysiert werden.
Diese Methode ist eine gute Ergänzung zur MS-Analyse, das hierbei eindeutig der Polyetherteil und die Basisalkohole zugeordnet werden können. Ohne chromatographische Trennung kann mit MS z.B. nicht unterschieden werden, ob eine zusätzliche CH_2-Gruppe dem Alkohol oder dem Polyetheranteil zuzuordnen ist. Mit Pyrolyse sind die Kettenlängen der Alkohole und die Etherkomponenten eindeutig identifizierbar.





Hier liegt ein Tensid aus EO, PO und C8-C14 n-Alkoholen vor. Die Verteilung der n-Alkohole entspricht den Flächenverhältnissen der entsprechenden Peakgruppen.

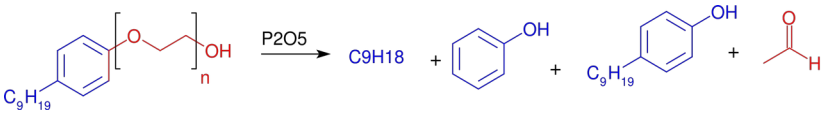
In der Regel liegen die Basisalkohole linear vor. Hier ist die C-Kettenverteilung der Basisalkohole klar erkennbar und auswertbar.

Bei stark verzweigten Alkoholen sieht es anders aus. Hier sind die Zonen stark verbreitert, so dass einzelne Kettenlängen chromatographisch nicht mehr aufgelöst werden können. Hier muss als weitere Dimension die MS-Detektion dazu kommen. Wenn gerätetechnisch möglich, bietet sich hier z.B. die Feldionisation (FI) an. Hier werden praktisch nur Molekülionen gebildet und so können die einzelnen Isomere über ihre Molekülmassen separiert werden. Doch auch wer diese etwas seltenere Ionisationsmethode nicht im Portfolio hat ist nicht ganz ohne Chance. Die Empfindlichkeit ist zwar längst nicht so gut wie bei FI, doch auch die chemische Ionisation mit Ammoniak führt hier zum Ziel.

Eine Besonderheit gibt es noch bei dem Iso-Tridekanolen zu berichten. Diese können nach zwei unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden. Zum einen auf Basis eines trimeren Butens und zum Anderen auf Basis eines tetrameren Propens. Hier können am FID zwar nicht die C-Ketten separiert werden, aber die Lage der Verteilung im Chromatogramm lässt einen eindeutigen Rückschluß auf das Herstellungsverfahren zu.

Alkoxylierte Iso-Alkylphenole

Hier werden genauso der Etheranteil und Alkylphenol getrennt. Beim Alkylphenol wird wiederum zum Teil die Seitenkette abgetrennt, so dass folgende Produkte zu erwarten sind:

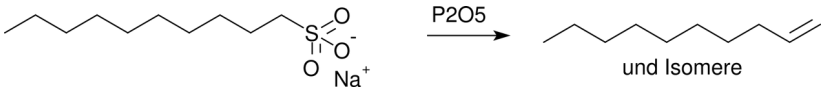


Hier das Beispiel für Iso-Nonylphenol. Der Alkylrest am Phenol kann durch die Lage der Olefine im Chromatogramm eindeutig zugeordnet werden, der Polyetheranteil durch die Aldehyde.

Anionische Tenside

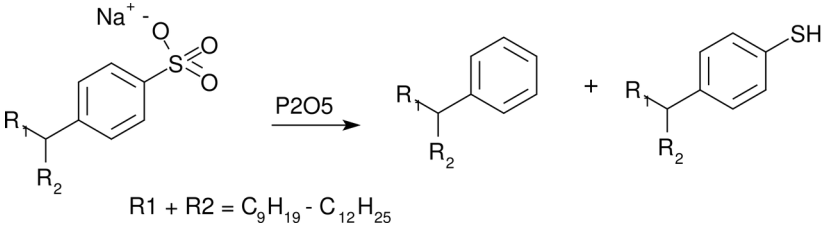
Alkylsulfonate

Bei Alkylsulfonaten wird die Sulfonatgruppe eliminiert und es entstehen die doppelbindungsisomere Olefine, analog den alkoxylierten Alkoholen. Die Chromatogramme sind sich deshalb sehr ähnlich. Eine quantitative Auswertung ist möglich.



Alkylbenzolsulfonate

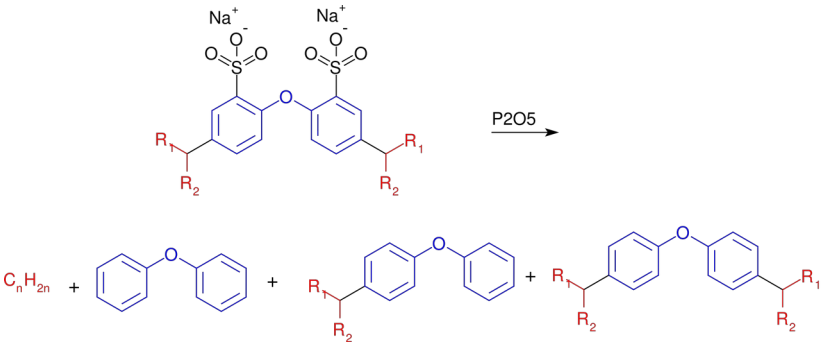
Auch hier wird die Sulfonatgruppe abgespalten, was jedoch nicht quantitativ gelingt. Neben den Alkylbenzolen entstehen deshalb noch die Alkylbezolsulfide. Eine quantitative Auswertung ist hier nicht möglich. Im Chromatogramm ergeben sich für jede Kettenlänge des Alkylrestes charakteristische Peakgruppen, ähnlich denen der Olefine bei den alkoxylierten Alkoholen, hervorgerufen jedoch durch isomere Alkylreste am Aromat und nicht durch Doppelbindungsisomerie.



Liegen in einer Probe sowohl Alkylsulfonat bzw. alkoxylierte Alkohole und Alkylbenzolsulfonate parallel vor, dann erhält man im Chromatogramm eine Überlagerung der längerkettigen Alkene mit den kurzkettigen Alkylbenzolen. Durch eine Verwendung einer Trennphase mit viel Phenylsiloxananteil kann man die Selektivität verbessern und zumindest eine Teilabtrennung erreichen.

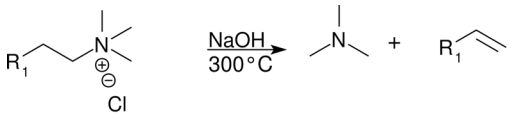
Weitere anionische Tenside

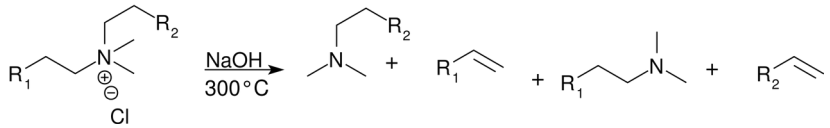
Nach dem obigen Muster sind natürlich noch weitere anionische Tenside mit Pyrolyse-GC charakterisierbar, z.B. auch Di-tert-buytl-Naphthalinsulfonat oder Dowfax. Bei Dowfax z.B. enstehen die Alkene aus den Alkylresten, sowie diverse aromatische Abbauprodukte, z.B. Diphenylether.



Kationenaktive Tenside

Kationenaktive Tenside sind meist quaternäre Ammoniumverbindungen mit mindestens einer langen Alkylkette und ggf. eines weiteren Substituenten. Diese kann man bei 300 °C mit Alkalizusatz pyrolysieren. Man erhält folgenden Hofmannschen Abbau:





Der zweite Substituent muss nicht zwingend aliphatischer Natur sein. Bei unterschiedlichen langen Substituenten kann die C-Kettenverteilung anhand der Peakflächenverhältnisse der Alkene bestimmt werden.

Charakterisierung von Zersetzungsprodukten – Verarbeitungs- Prozess- und Brandsimulation

Übersicht

Bei den bisher behandelten Beispielen wurde die Pyrolyse eingesetzt um anhand der entstehenden Zersetzungsprodukte auf die Polymerzusammensetzung und/oder die Inhaltsstoffe zu schließen.
In dem folgenden Abschnitt geht es nun darum die Pyrolyse als Screeningwerkzeug zur Bestimmung der bei der thermischen Behandlung von Stoffen entstehenden Verbindungen zu benutzen und damit letztendlich auch zu einer Abschätzung des Gefahrenpotenzials für Mensch und Umwelt zu gelangen.

In der folgenden Tabelle sind ein paar der Anwendungsszenarien und die damit zu erhaltenen Aussagen aufgelistet:

Experiment	Bedingungen	Aussage
Simulation von Arbeitsprozessen	Feste Temperatur oder Rampe unterhalb des Zersetzungspunktes Atmosphäre: Inertgas oder Luft große Einwaage, da eher toxische Spurenkomponenten gesucht werden.	Bestimmung der bei der Verarbeitung freigesetzten Verbindungen, qualitativ und quantitativ

Ungewollte Zersetzung durch nicht einhalten von Arbeitsparametern, z.B. durch Defekt in der Temperaturreglung beim Herstellungs/Verarbeit-ungsprozess	Feste Temperatur oder Rampe oberhalb des bzw. über den Zersetzungspunkt Atmosphäre: Inertgas oder Luft kleine Einwaage, da sich wahrscheinlich der Hauptanteil der Probe zersetzt.	Bestimmung des Gefahrenpotenzials für die Menschen bzw. die Sicherheit der Produktionseinrichtung
Brandsimulation ungewollter Brand z.B. Schwelbrand oder gut ventilierter Freibrand	Feste Temperatur, je nach Brandzustand Atmosphäre: Luft richtiges Verhältnis von Einwaage, Luftangebot und Verweilzeit beachten, sonst hohe Fehlerquelle	Bestimmung der bei einem Unfall evtl. in die Umwelt freigesetzten Verbindungen, Gefahrenabschätzung Untersuchung des Brandverhaltens
Brandsimulation gewollter Brand z.B. Simulation von Entsorgungs-einrichtungen	Feste Temperatur ab 800 °C Atmosphäre: Luft richtiges Verhältnis von Einwaage, Luftangebot und Verweilzeit beachten, sonst hohe Fehlerquelle	z.B. Prüfung, ob eine Entsorgung durch Verbrennung möglich ist

Bei all den Möglichkeiten die die Methode bietet ist zu beachten: es handelt sich hier um Modellversuche im Mikromaßstab. Die Ergeb-

nisse, seien sie qualitativ oder quantitativ, dienen nur dazu einen Überblick über mögliche Verhalten bei der thermischen Behandlung von Stoffen zu erhalten. Sie ersetzen nicht die Messung vor Ort, z.B. bei der Verarbeitung von Kunststoffen, können aber hilfreiche Anhaltspunkte für eine Gefahrenabschätzung liefern.

Simulation von Verarbeitungsprozessen

Hier gilt es so gut wie möglich Temperatur Atmosphäre und Verweilzeit an die Bedingungen bei der Verarbeitung anzupassen. Es kann sowohl eine Gesamtübersicht als auch eine Betrachtung von Einzelkomponenten oder Stoffklassen vorgenommen werden.
Besonders gut eignet sich die Methode zum Vergleich verschiedener Materialien oder Chargen unter exakt gleichen Bedingungen mit relativ geringem Aufwand oder auch um das Verhalten von Materialien bei verschiedenen Temperaturen, auch quantitativ, zu vergleichen.

Ungewollte Zersetzung

Auch hier gilt es sich zunächst ein Bild zu machen was im Fall der Fehlfunktion passieren würde. So spielt es, abhängig vom Material, eine nicht unwesentliche Rolle ob eine Zersetzung durch langsames erhitzen oder eine schnelle Pyrolyse ausgelöst wird. Dies ist umso stärker zu berücksichtigen wenn die Atmosphäre oxidativ ist.

Atmosphäre

Während es in inerter Atmosphäre lediglich gilt die Versuchsparameter aus der Praxis möglichst genau zu reproduzieren und nebenbei noch ein Auge auf mögliche Fehlerquellen durch die Miniaturisierung zu haben, ist es unter Luft schon komplizierter.
Bei Versuchen zur Verarbeitungssimulation unterhalb des Zersetzungspunktes bleibt noch nicht viel zu beachten. Bewegt man sich jedoch in den Bereich der oxidativen thermischen Zersetzung, z.B. bei der Simulation von Brandzuständen, so gibt es einige wesentliche Punkte zu beachten.

Simulation von Brandzuständen

Bei der Simulation von Brandzuständen ist es besonders wichtig, das richtige Verhältnis von Probe, Luftmenge und Verweilzeit (Verhältnis von Ofengröße - Durchmesser und Länge - zur Strömungsgeschwindigkeit) einzuhalten. Dies ist umso wichtiger je höher die Temperatur wird.

In der Praxis sind, zumindest bei einem Freibrand, unzählig viele verschiedene gleichzeitig vorherrschende Brandzustände denkbar. Am äußeren Rand eines Brandes werden Temperatur und Luftangebot sicher anders sein als in seinem Zentrum. Zur Charakterisierung eines realen Brandes kann in einem Feldversuch der Verbrennungsluftverhältnis (Lambda), auch Luftverhältnis oder Luftzahl genannt bestimmt werden. Der Lamda-Wert gibt das Verhältnis der zur Verbrennnung zur Verfügung stehenden Luftmasse zu der zur vollständi-

gen Oxidation erforderlichen Luftmasse dar. Bei einer vollständigen Verbrennung wird der Lambda-Wert also mindestens bei 1,0 betragen (siehe Wikipedia).

Bei der Simulation im Mikromaßstab können lediglich einzelne spezifische Brandzustände erzeugt werden. Aufgrund der geringen Mengen und der kurzen Versuchsdauer kann jedoch kein Lambda-Wert bestimmt werden.
Deshalb kann man sich hierbei mit dem α‘-Wert behelfen. Er ist ein Maß für den Grad der Oxidation des im Material enthaltenen Kohlenstoffs.

$$\alpha' = \frac{C(CO2/44) + C(CO/56)}{C(C/12)}$$

Wird der gesamte im Molekül enthaltene Kohlenstoff zu CO_2 umgesetzt, dann erhält α‘ den Wert 1. Dann spricht man von einer vollständigen Verbrennung. Die ist z.B. das Ziel bei der Simulation einer sicheren thermischen Entsorgung (Müllverbrennung). Hier sollte bei 800 °C der Wert bei >0,9 besser jedoch nahe 1 liegen. Bei einem Wert ab 0,8 kann man von einem gut ventilierten Brand (Freibrand, 800-900 °C) und bei < 0,6 von Brand mit Sauerstoffunterschuß (Schwelbrand, 600 °C) sprechen. Der simulierte Brandzustand kann also über die beiden Parameter α‘ und Temperatur recht gut charakterisiert werden.

Fehlerquellen:

Bei der oxidativen Pyrolyse / Brandsimulation spielen die experimentellen Bedingungen eine wesentlich größere Rolle als bei der Pyrolyse in Inertgas. Über die Auswahl der Parameter wie Einwaage,

Verweilzeit und Luftangebot kann ein fast beliebiges (auch beliebig „falsches“) Ergebnis erzeugt werden.

Fehlerquelle: Hohe Temperatur, zu hohe Einwaage, kurze Verweilzeit

Die Verbrennung verläuft unvollständig. Der α‘-Wert bleibt deutlich unter 1. Hoher CO-Anteil im Pyrolysegas. Es können noch deutliche Mengen an unverbrannten organischen Zersetzungsprodukten nachgewiesen werden. Aufgrund der kurzen Verweilzeit sind nur geringe Menegen an Sekundärprodukten (Aromaten) und evtl. HCN (bei Stickstoffverbindungen) im Pyrogramm zu finden.

Fehlerquelle: Hohe Temperatur, zu hohe Einwaage, lange Verweilzeit:

Die Verbrennung verläuft unvollständig. Der α‘-Wert bleibt deutlich unter 1. Die unverbrannten organischen Zersetzungsprodukte (z.B. Acetylen) rekombinieren zu aromatischen Verbindungen. Bei stickstoffhaltigen Proben tritt eine stark erhöhte HCN-Bildung auf. Ein stark ausgeprägtes Aromatenspektrum und ggf. HCN sind ein deutlicher Hinweis auf diese Fehlerquelle.

Geometrie des Ofens

Es muss ein bestimmtes Verhältnis von Ofendurchmesser zu Ofenlänge und der Probeneinwaage eingehalten werden, damit bei der Zersetzung auch eine ausreichende Durchmischung der Pyrolysegase mit der Verbrennungsluft erfolgen kann. Ist z.b. der Ofendurchmesser zu klein, kann keine ausreichende Durchmischung mit der Luft

erfolgen und es treten Nebenreaktionen auf. Ist die Ofenlänge zu kurz, dann reicht die Verweilzeit nicht zur vollständigen Oxidation.

Ausprobieren muss sein

Es gilt also auszuprobieren ob sich ein System für Brandversuche eignet. Variieren Sie die Substanzmenge und die Strömungsgeschwindigkeit, prüfen Sie bei 800 °C jeweils den α‘-Wert und beobachten Sie das Pyrogramm, Es sollte fast nur noch den CO_2-Peak aufweisen. Wichtig ist, dass die Zersetzungsgase sich zusammen mit ausreichend Luft ausreichend lange durch die Heiße Zone des Ofens bewegen.

Bestimmung des Ausbrandfaktors α‘

Zur Bestimmung von α‘ müssen die CO und CO_2-Konzentrationen im Brandgas quantitativ bestimmt werden. Der Kohlenstoffgehalt muss bekannt sein, notfalls mit Elementaranalyse bestimmt werden. Eine direkte gaschromatographische Bestimmung scheidet aus, da Luft als Trägergas zum Einsatz kommt. Es bieten sich vor allem zwei Methoden an.

1. Direkte Kopplung der Pyrolyseapparatur mit einem optischen Detektor für CO und CO_2 zu koppeln, das Pyrolysegas durchzuleiten und das erhaltene Signal zu integrieren.
Vorteil: Experiment und Endbestimmung sind eine Einheit.
Nachteil: Kalibrieraufwand, bei tiefen Temperaturen läuft die Verbrennung evtl. langsam ab und so können langgezogene, „verwaschene“ Signale auftreten.

2. Einleiten des Pyrolysegases in einen evakuierten Gassammelbeutel oder eine evakuierte Gassammelröhre.
Vorteil: Die Messungen sind oft genauer als nach Methode 1.
Nachteil: Es muss eine zweite Messstrecke zur Endbestimmung bereit stehen.

Generelles zu Messungen unter Luftatmosphäre

Soll die Pyrolyse in Luftatmosphäre erfolgen, dann müssen während der thermischen Reaktion die Pyrolysegase zunächst auf der Trennsäule kryofokussiert werden, da eine Erhitzung der Trennphase zusammen mit Luft diese schädigen würde. Nach dem Experiment muss die Trennsäule dann erst mit Trägergas luftfrei gespült werden, bevor die Trennung beginnen kann. Während dieser gesamten Zeit ist es also notwendig die Kryofokussierung aufrecht zu erhalten.
Moderne Geräte kryofokussieren Punktweise mit flüssigem Stickstoff bei -196 °C. Dies scheint auch mit Luft als Trägergas gut zu funktionieren., da die gekühlte Stelle sehr kurz ist.
Bei manueller Kryofokussierung wird jedoch oft eine größere Schleife der Trennkapillare in ein Dewargefäß mit tiefkaltem Stickstoff getaucht. Hier kann es zu Kondensation der Sauerstoffs aus der Luft kommen. Dadurch bildet sich ein Pfropfen in der Kapillare, der sich von Zeit zu Zeit wieder löst. Es entstehen Druckschwankungen im Injektor, die ein konstantes Splitverhältnis im Injektor verhindern und somit auch nur halbwegs quantitative Bestimmungen vereiteln. Abhilfe kann hier der Einsatz von flüssigem Argen bieten, das seinen Siedepunkt bei -186 °C hat.

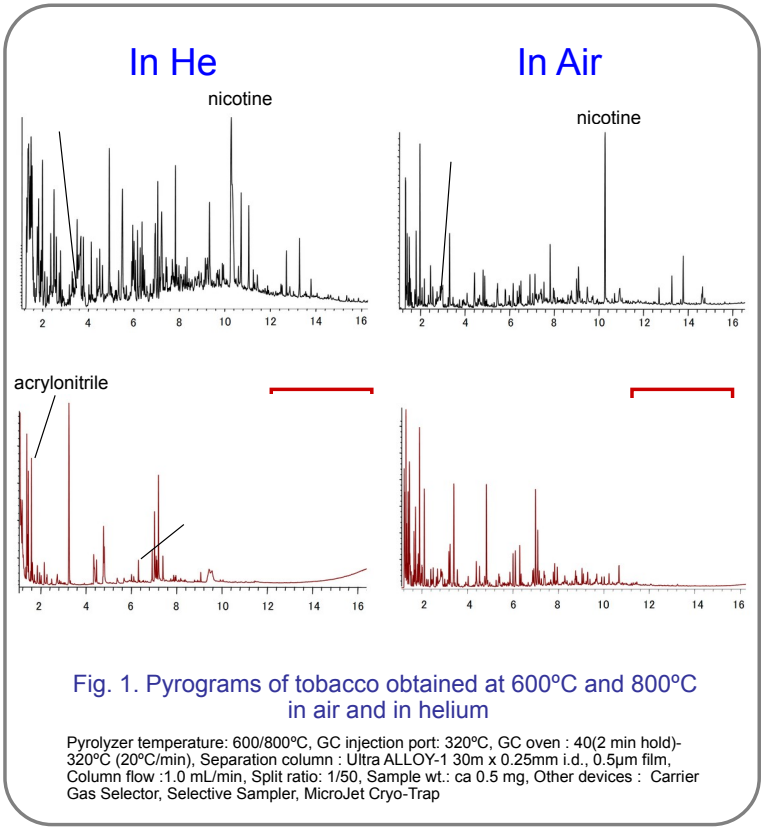


Fig. 1. Pyrograms of tobacco obtained at 600ºC and 800ºC in air and in helium

Pyrolyzer temperature: 600/800ºC, GC injection port: 320ºC, GC oven : 40(2 min hold)-320ºC (20ºC/min), Separation column : Ultra ALLOY-1 30m x 0.25mm i.d., 0.5µm film, Column flow :1.0 mL/min, Split ratio: 1/50, Sample wt.: ca 0.5 mg, Other devices : Carrier Gas Selector, Selective Sampler, MicroJet Cryo-Trap

Pyrogramme (Quelle: FrontierLab) von Tabak bei 600 °C und 800 °C in Helium und Luft. Die deutliche Zunahme der aromatischen Pyrolysefragmente, die durch Rekombination aus kleinen Molekülen entstehen können, lässt vermuten, dass die das Verhältnis von Luft, Probenmenge, Verweilzeit und verfügbarem Ofenraum für eine vollständige Verbrennung möglicherweise nicht optimal war.

Version: 01052021