

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik  
der Technischen Universität München

**Untersuchung flüchtiger Verbindungen bei der thermischen Zersetzung  
von stickstoffhaltigen Polymerwerkstoffen**

Maclovio Herrera Salinas

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Dr. J. Polster  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. A. Kettrup  
2. Univ.-Prof. Dr. E. Killmann, i.R.

Die Dissertation wurde am 27.12.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 26.02.2001 angenommen.

## DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 1997 bis November 2000 am Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit angefertigt.

Herrn Prof. Dr. A. Kettrup

danke ich sehr für die freundliche Aufnahme in sein Institut, für den gewährten Freiraum bei der Gestaltung der experimentellen Arbeiten, sowie für die Betreuung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Dr. G. Matuschek

für die fachkundige Betreuung der Arbeit, die wissenschaftliche Diskussion und dafür, dass er jederzeit mit „Rat und Tat“ während der Arbeit zur Seite stand.

Herrn Prof. Dr. E. Killmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. D. Lenoir danke ich für seine freundliche Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Dem Zivildienstleistenden Christian Harmath sowie dem Praktikanten Marek Bruštik danke ich für ihre fleißige Mitarbeit im Labor.

Meinen Kollegen, Harald Bartl, Oliver Klobasa, Annette Franke, Nikolay Milanov, Dr. Petra Marth, Christian Namendorf, Michael Schneider, Isabelle Trapp, Dr. Hermann Utschick, Dr. Andreas Wehrmeier, Martina Wilhelm und Shaohui Wu danke ich für ein großartiges Arbeitsklima, ihre Hilfsbereitschaft und die schöne Zeit, die wir miteinander verbringen durften.

Für die Bereitstellung der Kunststoffproben danke ich der Firmen BASF AG, Elastogran GmbH, Creanova GmbH und Bayer AG.

Meiner Freundin Sylwia, sowie meinen Freunden Perla und Francisco danke ich sehr für ihre moralische Unterstützung.

## PUBLIKATIONEN

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen:

- M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup:  
Comparative studies of polymers using TA-MS, macro TA-MS and TA-FTIR.  
Thermochimimica Acta, 361 (2000) 69-76.
- M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup:  
Thermal degradation studies of aliphatic polyamides using hyphenated techniques  
(TG-MS, TG-FTIR).  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 59 (2000) 385-394.
- M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup:  
Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides.  
Chemosphere, 42/5-7 (2001) 601-607.
- M. Herrera, M. Wilhelm, G. Matuschek, A. Kettrup,  
Thermoanalytical and pyrolysis studies of nitrogen containing polymers.  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58/59 (2001) 173-188.

*Für meine Eltern*

---

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. THEORETISCHER TEIL</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Verbrennung von Kunststoffen</b>	<b>5</b>
2.1.1 Der Verbrennungsprozess	5
2.1.2 Verbrennung von Kunststoffen	6
2.1.2 Zersetzungsmechanismen von Kunststoffen	7
2.1.2 Flammschutz	8
<b>2.2 Thermische Analyse</b>	<b>9</b>
2.2.1 Allgemeine Grundlagen	9
2.2.2 Thermogravimetrie	11
2.2.3 Differenzthermoanalyse	11
<b>2.3 Kinetik</b>	<b>12</b>
2.3.1 Kinetische Grundlagen	12
2.3.2 Modellfreie Kinetik	13
2.3.3 Modellbasierte Kinetik	16
2.3.2 Kinetische Software	17
<b>3. EXPERIMENTELLES</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Thermische Analyse und Verbrennungsapparaturen</b>	<b>18</b>
3.1.1 Bayer/ICI/Shell-Verbrennungsapparatur	18
3.1.2 VCI-Verbrennungsapparatur	19
3.1.3 Thermische Analyse / Massenspektrometrie	21
3.1.4 Thermische Analyse / Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	23
<b>3.2 GC/MSD Analytik</b>	<b>25</b>
3.2.1 Adsorptionsmittel	25
3.2.2 Desorption	26
3.2.3 Identifizierung der Zersetzungsprodukte	27
3.2.4 Quantifizierung der Zersetzungsprodukte	29

---

<b>3.3</b>	<b>Untersuchte Kunststoffe</b>	<b>30</b>
3.3.1	Aliphatische Polyamide	30
3.3.2	Copolymere des Acrylnitrils	32
3.3.2.1	Polyacrylnitril (PAN)	32
3.3.2.2	Styrol/Acrylnitril (SAN)	33
3.3.2.3	Acrylnitril/Polybutadien/Styrol (ABS)	34
3.3.2.4	Methylmethacrylat und ABS (MABS)	35
3.3.2.5	Acrylnitril/Styrol/Acrylester (ASA)	35
3.3.3	Thermoplastische Polyurethane	36
3.3.3.1	Polyurethane	36
3.3.3.2	Thermoplastische Polyurethan-Elastomere	37
<b>4.</b>	<b>ALIPHATISCHE POLYAMIDE</b>	<b>39</b>
<b>4.1</b>	<b>Überblick über die Zersetzung aliphatischer Polyamide</b>	<b>39</b>
<b>4.2</b>	<b>Thermische Analyse</b>	<b>40</b>
4.2.1	Polyamid 6	40
4.2.2	Polyamid 12	48
4.2.3	Polyamid 66	50
4.2.4	Polyamid 612	54
<b>4.3</b>	<b>Thermische Zersetzung in Verbrennungsöfen</b>	<b>56</b>
4.3.1	BIS-Ofen	56
4.3.2	VCI-Ofen	62
<b>4.4</b>	<b>Kinetische Parameter der Polyamide</b>	<b>64</b>
4.4.1	Das kinetische Modell	64
4.4.2	Die berechneten kinetischen Parameter	65
<b>5.</b>	<b>COPOLYMERE DES ACRYLNITRILS</b>	<b>68</b>
<b>5.1</b>	<b>Überblick über die Zersetzung des Polyacrylnitrils und seine Copolymere</b>	<b>68</b>
<b>5.2</b>	<b>Thermische Analyse</b>	<b>69</b>
5.2.1	Polyacrylnitril	70
5.2.2	Styrol/Acrylnitril	79
5.2.3	Acrylnitril/Butadien/Styrol	83
5.2.4	Methylmethacrylat/Acrylnitril/Butadien/Styrol	86
5.2.5	Acrylnitril/Styrol/Acrylester	88

---

<b>5.3 Thermische Zersetzung in Verbrennungsöfen</b>	<b>91</b>
5.3.1 BIS-Ofen	91
5.3.2 VCI-Ofen	95
<b>5.4 Kinetische Parameter</b>	<b>96</b>
<b>6. THERMOPLASTISCHE POLYURETHANE</b>	<b>100</b>
<b>6.1 Überblick über die Zersetzung des Polyurethanes</b>	<b>100</b>
<b>6.2 Thermische Analyse</b>	<b>102</b>
6.2.1 Polyurethan 1	103
6.2.2 Polyurethan 2	109
6.2.3 Polyurethan 3	113
6.2.4 Polyurethan 4	115
<b>6.3 Thermische Zersetzung in Verbrennungsöfen</b>	<b>122</b>
6.3.1 BIS-Ofen	122
6.3.2 VCI-Ofen	126
<b>6.4 Kinetische Parameter</b>	<b>128</b>
<b>7. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>132</b>
<b>8. AUSBLICK</b>	<b>137</b>
<b>9. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>138</b>
<b>10. ANHANG</b>	<b>150</b>
<b>10.1 Anhang A:</b> Abkürzungsverzeichnis	150
<b>10.2 Anhang B:</b> TA- und Gram-Schmidt-Kurven der untersuchten Polymere	152
<b>10.3 Anhang C:</b> Konzentrationen der Hauptzersetzungsprodukte im BIS-Ofen	159
<b>10.4 Anhang D:</b> PAH-Konzentrationen aus den VCI-Verbrennungsversuche	162
<b>10.5 Anhang E:</b> Struktur der 16 EPA-PAHs	166

## 1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Kunststoffe sind zweifellos eine bahnbrechende Werkstoffentwicklung dieses Jahrhunderts. Die vielfältigen, nahezu unbegrenzten Möglichkeiten zur Eigenschaftsänderung und damit zur Funktionsanpassung machen Kunststoffe zu einem unentbehrlichen Werkstoff in unserer Industriegesellschaft <sup>[1]</sup>.

Ende der Achtzigerjahre wurde jedoch offensichtlich, dass die technischen Vorteile, die die Kunststoffe so nützlich machten, zum Teil auch ihre großen Nachteile waren, vor allem als diese am Ende ihrer nützlichen Lebensdauer weggeworfen wurden, was zu einem rapiden Anstieg des Müllaufkommens führte. Dies führte zunächst dazu, dass verschiedene Techniken für die Entsorgung der Polymerabfälle entwickelt wurden <sup>[2-3]</sup> (Abbildung 1.1). Das stoffliche Recycling ist die Umwandlung der Abfälle von Altkunststoffen in wirtschaftlich attraktive Verbindungen. Unglücklicherweise wird diese Art von Recycling dadurch erschwert, dass die gesammelten Kunststoffe entweder sortengemischt oder verunreinigt vorliegen <sup>[4]</sup>. Die energetische Verwertung (thermisches Recycling) impliziert die Wiedergewinnung von Wärme aus den Polymerabfällen <sup>[5]</sup>. Dies ist ein vernünftiger Weg für die Verwertung von Kunststoffen aufgrund ihrer hohen Heizwerte <sup>[6]</sup>. Jedoch gibt es ein weit verbreitetes Misstrauen der Öffentlichkeit gegenüber der Verbrennung wegen der Möglichkeit unkontrollierter toxischer Emissionen (wie z.B. PAHs, Dioxine und Furane) <sup>[3]</sup>. Die umweltverträglichste Alternative ist der biologische Abbau <sup>[7]</sup>. Allerdings sind die meisten Kunststoffe nicht biologisch abbaubar, was in letzter Zeit zur Entwicklung von neuen biologisch abbaubaren Polymeren (*Green Polymers*) geführt hat <sup>[3]</sup>.

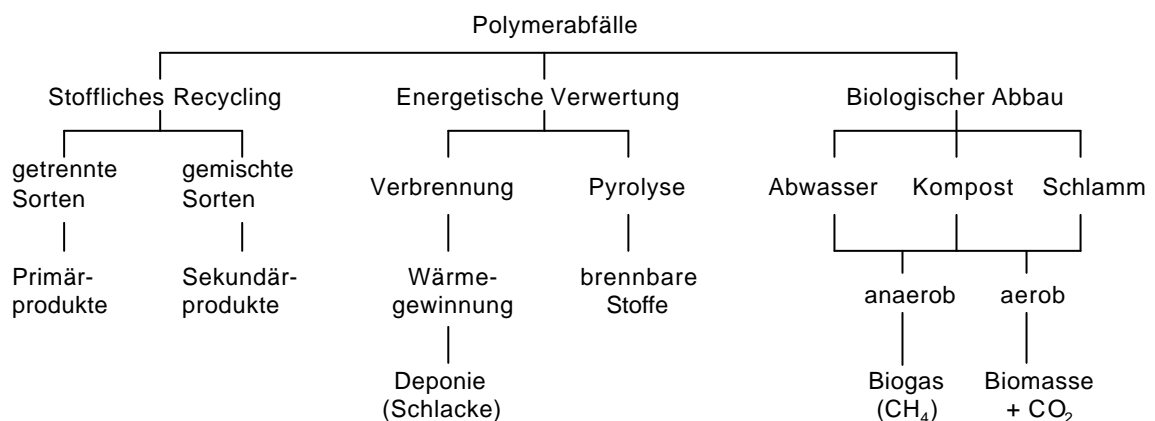


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Möglichkeiten für die Entsorgung der Polymerabfälle <sup>[3]</sup>



Ein anderer Aspekt, der bei der Kunststoffproblematik zu berücksichtigen ist, ist der gesamte Lebensweg der Kunststoffe. Auf Grund der knapper werdenden Ressourcen und ökologischen Anforderungen muss man Maßnahmen treffen, die den produkt- und prozessintegrierten Umweltschutz mit einbeziehen. Dies bedeutet, dass bei der Entwicklung eines Kunststoffes bzw. des dazugehörigen Produktionsprozesses signifikante Risiken und Umweltbelastungen über den gesamten Lebenszyklus schon ab dem Entwicklungsbeginn in die Betrachtung einbezogen werden. Durch gezieltes Design sollen diese nicht nachsorgend, sondern ursächlich minimiert werden <sup>[8]</sup>. Die Schonung der Ressourcen in Produktion und Anwendung muss ebenso berücksichtigt werden wie eine Verringerung des Abfallaufkommens <sup>[9]</sup>. Abbildung 1.2 zeigt eine Gegenüberstellung von einem konventionellen und einem umweltorientierten Design <sup>[10]</sup>.

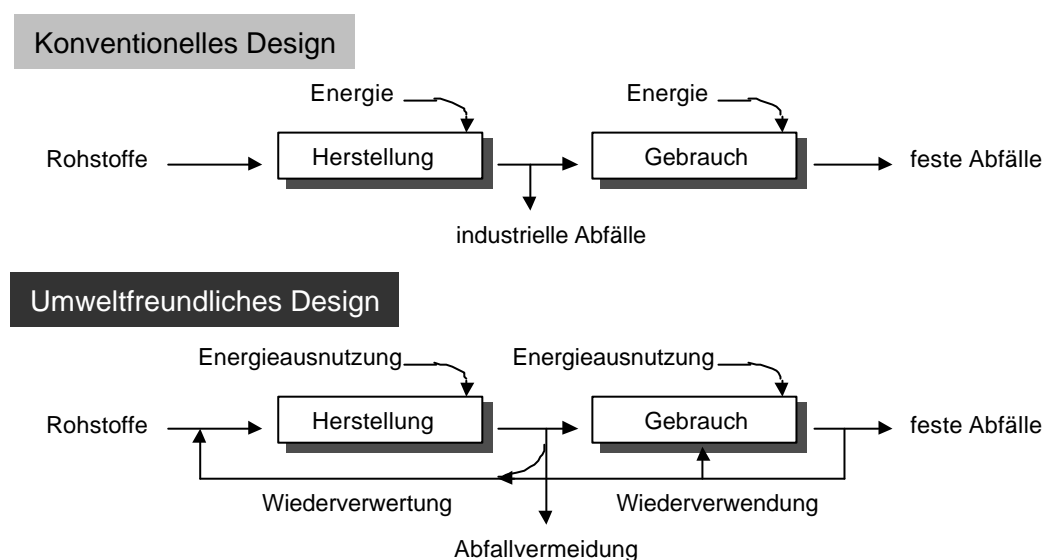


Abbildung 1.2: Produktzyklus bei konventionellem und umweltfreundlichem Design <sup>[10]</sup>

Laut des Verbandes Kunststoffherstellende Industrie e.V. wurden 1999 weltweit ca. 168 Mio. Tonnen Kunststoffe produziert, die sich entsprechend Abbildung 1.3 zusammensetzten. Die stickstoffhaltigen Kunststoffe, wie Polyurethane, Polyamide und Copolymere des Acrylnitrils (ABS, SAN, ASA) machen etwa 10 % der Gesamtweltproduktion von Kunststoffen aus. Davon entfielen ca. 26 % auf die USA, 27 % auf Westeuropa (8,5 % allein auf Deutschland), 22 % auf Süd-Ost-Asien (ohne Japan), 8,5 % auf Japan, 5 % auf Osteuropa und 11,5 % auf die übrigen Länder der Welt. In Deutschland wurden 1999 14,1 Mio. t Kunststoffe produziert, mit einem Umsatz von 32,35 Mrd. DM. Für das Jahr 1999 wurde eine Kunststoffabfallmenge von knapp 3,6 Mio. t ermittelt. Davon wurden etwa 60 % verwertet und 40 % beseitigt <sup>[11]</sup>.

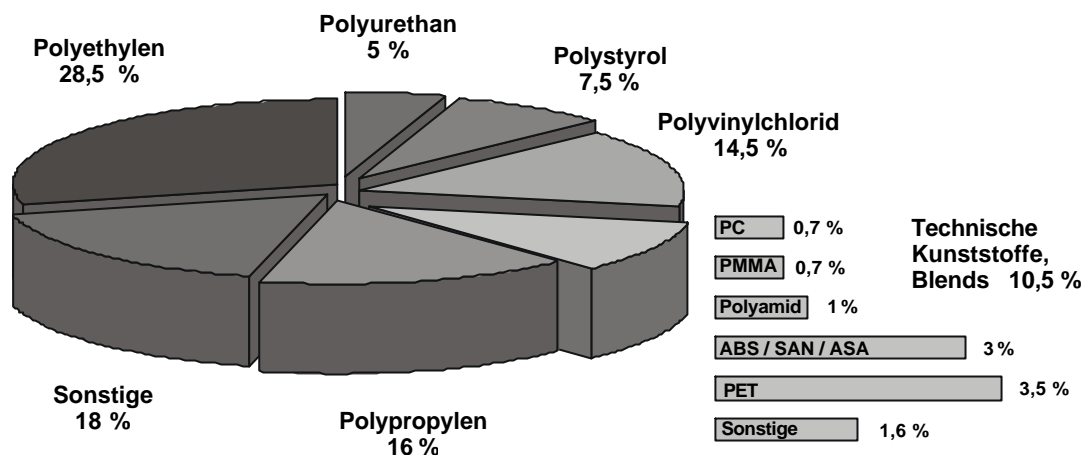


Abbildung 1.3: Weltproduktion von Kunststoffen 1999 (168.000 kt), aufgliedert nach Kunststoffsorten

Anfang der Siebzigerjahre begann man, die Toxizität der Verbrennungsprodukte (*Combustion Toxicology*) von Kunststoffen bei Brandsituationen zu untersuchen. Es wurde vermutet, dass bei der Verbrennung von synthetischen Polymeren große Mengen an Kohlenmonoxid (CO) bzw. anderen toxischen Verbindungen entstehen könnten <sup>[12]</sup>. Die ersten untersuchten Kunststoffe waren die stickstoffhaltigen Polymere (vor allem die Polyurethane), da bei ihrer Verbrennung Isocyanate und/oder Cyanwasserstoff (HCN, 25 mal toxischer als CO) entstehen <sup>[13]</sup>. So wurden verschiedene Tierversuche sowohl unter sauerstoffhaltigen als auch unter sauerstoffarmen Atmosphären durchgeführt und die letalen Konzentrationen (LC) für einige Verbindungen (z.B. HCN, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, HCl, HBr, SO<sub>2</sub>, Isocyanate) bestimmt. Man hat „Toxizitätsindizes“ errechnet und die auf diese Weise ermittelten Toxizitäten mit denen von natürlichen Materialien (wie z.B. Holz, Wolle) verglichen <sup>[13-14]</sup>. Trotz der beträchtlichen Anzahl der Tierversuche konnte man keinen wesentlichen Unterschied zwischen der Toxizität der Verbrennungsprodukte von Kunststoffen und der von natürlichen Materialien feststellen <sup>[15]</sup>.

Erst in den Neunzigerjahren fing man damit an, das mögliche Umweltgefährdungspotenzial von Kunststoffen im Brandfall durch biologische Toxizitätstests zu untersuchen <sup>[16-17]</sup>. Dabei wurden Testsysteme mit Algen, Daphnien und Leuchtbakterien eingesetzt <sup>[18-21]</sup>. Im Allgemeinen lagen die Toxizitäten der Kondensate der thermischen Zersetzung von verschiedenen Kunststoffen in der gleichen Größenordnung wie die der Kondensate des verbrannten Buchenholzes <sup>[16, 22-24]</sup>. Dennoch hat man bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Polymeren außer den bekannten mutagenen PAHs (Polycyclische Kohlenwasserstoffe) andere stickstoffhaltige Mutagene, wie z.B. Aminopyren, Acridin und 2-Aminonaphthalin, festgestellt <sup>[25-26]</sup>.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, das thermische Verhalten stickstoffhaltiger Kunststoffe (Polyamide, Polyurethane und Copolymere des Acrylnitrils) mittels thermischer Analyse (TA) sowie Verbrennung in standardisierten Laboröfen zu untersuchen. Hierbei kamen verschiedene TA-Kopplungsmethoden (Thermische Analyse/Massenspektrometrie, Thermische Analyse/Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie) und zwei Verbrennungsapparaturen (BIS- und VCI-Ofen) zum Einsatz.

Zunächst sollte dabei ein breites Spektrum an organischen Substanzen identifiziert werden, insbesondere die stickstoffhaltigen Verbindungen. Dafür war es erforderlich, eine geeignete Methode zur Analytik der bei der thermischen Zersetzung emittierten Substanzen zu erarbeiten. Eine parallele Doktorarbeit befasste sich damit, eine qualitative und quantitative Erfassung der stickstoffhaltigen PAHs, welche bei der thermischen Zersetzung N-haltigen Materials emittiert werden, mittels einer neuen Probenaufarbeitungsmethode (Clean-up) zu entwickeln <sup>[27]</sup>. Daher sind diese Verbindungen nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die Hauptprodukte der Verbrennung im BIS-Ofen wurden qualitativ und quantitativ erfasst. Ebenso wurden die 16 EPA-PAHs bei der Kunststoffverbrennung im VCI-Ofen identifiziert und quantifiziert.

Neben der Erfassung und Bestimmung der Konzentrationen der Hauptprodukte und PAHs wurden folgende weitere Aspekte untersucht:

- Einfluss der Temperatur und der Atmosphäre auf die Brandgaszusammensetzung
- Einfluss der Kunststoffstruktur auf die Bildung von PAHs (PAH-Verteilung)
- Hinweise auf die Mechanismen der Polymerzerersetzung bei Verbrennungsprozessen

Die Methoden der Thermischen Analyse sind die am häufigsten angewandten Systeme zur Untersuchung der thermischen Zersetzung von Kunststoffen. Dabei wird nicht nur die thermische Stabilität von Polymeren, sondern auch die Analyse von Additiven und Füllstoffen, die Charakterisierung von Polymergemischen und -strukturen sowie die Kinetik der Zersetzungsreaktionen ermittelt.

Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war es, durch parallele TA-Untersuchungen mit verschiedenen Kopplungs-methoden (TA-MS und TA-FTIR) die Hauptprodukte der thermischen Zersetzung von stickstoffhaltigen Polymeren online zu untersuchen, um das Verständnis der Zersetzungsmechanismen und -Kinetik zu ermöglichen.

## 2. THEORETISCHER TEIL

### 2.1 Verbrennung von Kunststoffen

Die Verbrennung umfasst chemische Prozesse, bei denen oxidierbare Substanzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre thermisch umgesetzt werden. Der Oxidationsprozess verläuft exotherm mit Bildung von energieärmeren Produkten. Bei organischen Verbindungen führt die vollständige Oxidation zu Wasser und Kohlendioxid.

#### 2.1.1 Der Verbrennungsprozess (Brand)

Im allgemeinen verläuft ein Brand als ein Mehrphasenprozess, der sich in die Phasen Zündung, Brandentstehung, vollentwickelter Brand und abklingender Brand einteilen lässt <sup>[14, 28-29]</sup>. Eine Zündquelle entzündet ein organisches Material, das unter Wärmeentwicklung brennt. Die entstehende Wärme wird an die Umgebung abgegeben, so dass die Temperatur erhöht und der Brand schneller weiterverbreitet wird. Die hohe Temperatur und die Strahlungswärme bewirken die Entstehung eines entflammaren Luft-Gas-Gemisches. Die Zündung dieses Gasgemisches führt zu einem vollentwickelten Brand. Die Temperatur erreicht ihr Maximum ( $> 1000\text{ °C}$ ) und die ganze Brandlast (brennbares Material) brennt. Im Stadium des Vollbrands lässt sich das Brandgeschehen nicht mehr beeinflussen. Schließlich brennt der Brand aus, abhängig von der Brandlast und der Luftzufuhr.

Brände können grundsätzlich in die drei Brandarten Flammenbrände, Glutbrände und Schwelbrände unterteilt werden <sup>[30]</sup>. Bei Flammenbränden liegt die Vergasungstemperatur niedriger als die Verbrennungstemperatur, so dass brennbare Gase freigesetzt werden und in einer Diffusionsflamme (der Luftsauerstoff diffundiert in die Flamme hinein) abbrennen. Bei Glutbränden handelt es sich um Brände, die direkt an der Oberfläche fester Brandstoffe stattfinden. Schwelbrände sind Brände unter Sauerstoffmangel.

Die Produkte der Verbrennung sind Brandgase, Kondensate, Asche und kohleähnliche Rückstände (Ruß), die auch auch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) enthalten können. Unter Brandgasen versteht man sämtliche gasförmig auftretende Verbrennungsprodukte (z.B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ). Kondensieren Bestandteile der Brandgase aus (meist mittel- und schwerflüchtige Komponenten), so spricht man von Kondensat.

Ruß besteht aus sehr kleinen Partikeln, die reich an Kohlenstoff sind. Als Rauch wird das Gemisch von Ruß (als Aerosol) mit Brandgasen bezeichnet. Die Mischung aus unbrennbaren Bestandteilen der Brandstoffe und festen Metalloxiden wird als Asche definiert.

### 2.1.2 Verbrennung von Kunststoffen

Aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit bei Raumtemperatur sind Kunststoffe nicht brennbar. Bei hohen Temperaturen ( $> 200\text{ °C}$ ) zersetzt sich jedoch die polymer Matrix mit Bildung gasförmiger Verbindungen, die bei ausreichender Sauerstoffzufuhr leicht entflammbar sind. Die freiwerdende Wärme fördert den weiteren Abbau des Polymers, wodurch sich die Flammen weiter ausbreiten und letztlich zu einer vollständigen Zerstörung des Kunststoffes führen.

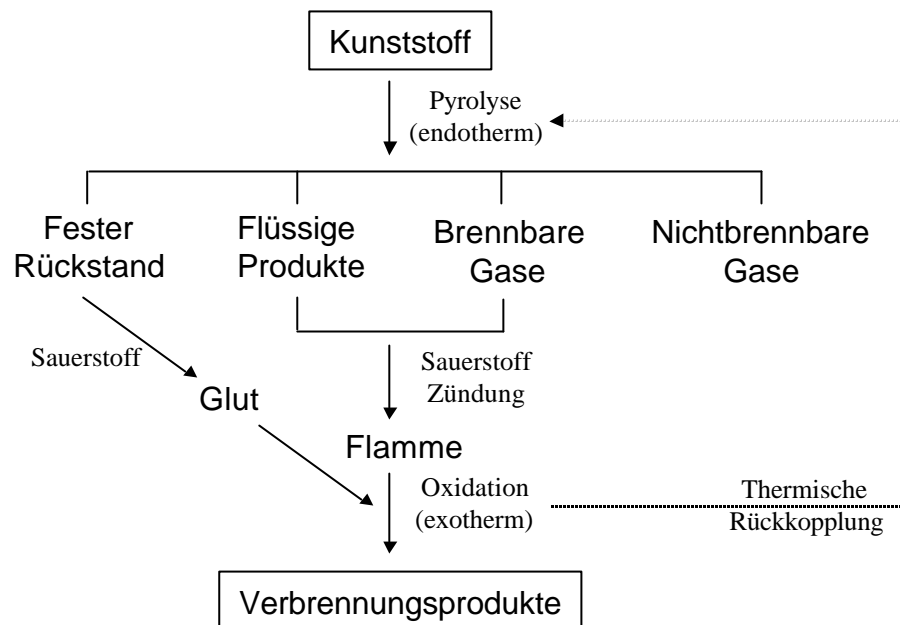
Zur Ermittlung der Brennbarkeit von Kunststoffen werden verschiedene Entflammbarkeitstests durchgeführt: Schwelanfälligkeit, Entzündbarkeit, Neigung zur schlagartige Flammenausbreitung, Wärmeentwicklung, Brandausdauer und Rauchentwicklung u.a. <sup>[28]</sup>. So wird z.B. bei der Sauerstoff-Index-Bestimmung (LOI, Limited Oxygen Index) die Sauerstoffkonzentration angegeben, die mindestens nötig ist, um einen Kunststoff gerade noch am Brennen zu halten. Je höher der LOI-Wert eines Werkstoffes, umso schwerer entflammbar ist dieser <sup>[14]</sup>.

Das Brennen von Kunststoffen besteht aus einer Vielfalt einzelner, zum Teil noch unbekannter Schritte. Infolgedessen kann man diesen Prozess nicht quantitativ beschreiben, obwohl eine qualitative, allgemeine Darstellung möglich ist. Abbildung 2.1 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung des Verbrennungsprozesses von Kunststoffen.

Folgende Verbrennungsphasen sind erkennbar <sup>[29]</sup>:

*Erwärmung.* Der Kunststoff wird durch eine äußere Wärmequelle oder durch „thermische Rückkopplung“ (aus bereits brennendem Material) erwärmt. Handelt es sich um einen Thermoplasten wie z.B. Polyamid, so beginnt der Kunststoff weich zu werden und zu fließen. Duroplaste hingegen, wie z.B. Aminoplaste, besitzen dreidimensional vernetzte Strukturen, die das Schmelzen verhindern.

*Abbau (Pyrolyse).* Der Abbau der Polymerkette ist ein endothermer Prozess, bei dem genügend Energie zugeführt werden muss, um die chemische Bindungen des Polymers aufzubrechen. Die Zersetzungstemperatur hängt von der Struktur des Kunststoffes ab und liegt normalerweise zwischen  $200$  und  $500\text{ °C}$ . Bei der Pyrolyse werden brennbare und nichtbrennbare Gase, flüssige Produkte und feste Rückstände gebildet.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Verbrennung von Kunststoffen nach Troitzsch <sup>[29]</sup>

*Zündung.* Die brennbaren Gase und die flüssigen Produkte, die bei der Pyrolyse gebildet werden, vermischen sich mit Luftsauerstoff und bilden ein Gemisch, das bei Überschreitung der Entzündungsgrenze zündet. Dies erfolgt durch eine äußere Flamme oder, falls die Temperatur hoch genug ist, durch Selbstentzündung. Die Zündung hängt von zahlreichen Variablen ab, wie z.B. Sauerstoffzufuhr, Temperatur und den physischen und chemischen Eigenschaften des Polymers.

*Oxidation.* Die Oxidationsreaktionen unter Luftsauerstoff verlaufen exotherm. Die freiwerdende Wärme wird durch thermische „Rückkopplung“ an den benachbarten, noch unzersetzten Kunststoffmolekülen weitergegeben und so setzt sich der Verbrennungsprozess fort. Der zurückgebliebene Rückstand wird durch den Luftsauerstoff oxidiert (Glutbrand).

### 2.1.3 Zersetzungsmechanismen von Kunststoffen

Die Kunststoffzersetzung verläuft meist über einen Radikalmechanismus. Initiator der Radikalbildung können Spuren von Sauerstoff oder anderen oxidierenden Verunreinigungen sein, die

sich herstellungsbedingt in allen Kunststoffen befinden. Die Hauptabbaumechanismen können in folgende Klassen mit verschiedenen Folge- oder Parallelreaktionen eingeteilt werden <sup>[31]</sup>:

- Rückbildung von Monomeren durch die Depolymerisation von Kettenenden.
- Statistischer Abspaltung der Polymerkette, gefolgt von:
  - Depolymerisation von den radikalischen Kettenenden her. Es werden Monomere, Oligomere und andere Abbauprodukte gebildet,
  - Radikalkettenübertragung und Disproportionierung. Olefinanteil und –art weisen auf die intramolekulare Radikalübertragung hin,
  - Stabilisierung der Fragmente, z.B. durch Cyclisierung.
- Seitenkettenabspaltung, gefolgt von Fragmentierung und Cyclisierung der Hauptkette.
- Intramolekulare Kondensationsreaktionen mit Bildung von einem carbonisierten Rückstand.

Der Abbaumechanismus ist von der Zusammensetzung des Polymers abhängig. Somit erwartet man für Polymere unterschiedlicher Konstitution verschiedene Zersetzungsprodukte. Bei der Depolymerisation von Polyethylen bilden sich hauptsächlich Olefine, Paraffine und cyclische Kohlenwasserstoffe, wobei auch größere Mengen des Monomer entstehen. Bei dem thermischen Abbau von Polyvinylchlorid wird in einer Abspaltungsreaktion HCl eliminiert. Cyclisierungsreaktionen und Kettenbrüche führen zur Bildung großer Mengen Benzol, Naphthalin, alkylsubstituierter Aromaten und Olefine. Es wird angenommen, dass die Bildung von Aromaten teilweise über ungesättigte C<sub>2</sub>- – C<sub>4</sub>-Verbindungen verläuft <sup>[32]</sup>. Die Bildung von Polyaromaten wird verstärkt, wenn im Brennstoff bereits polyaromatische Strukturen vorhanden sind. Ebenso wird die PAH-Bildung durch Anwesenheit von Alkylbenzolen begünstigt.

#### 2.1.4 Flammschutz

Flammschutzmittel haben die Aufgabe, den Verbrennungsprozess zu hemmen bzw. zu unterbinden. Die Anforderungen, die an den Flammschutzmitteln gestellt werden, sind vielseitig. Das Flammschutzmittel soll vor allem preiswert sein und schon in geringeren Zusatzmengen den gewünschten Brandschutz bewirken. Dabei sollen die mechanischen, physikalischen und optischen Eigenschaften des Kunststoffes möglichst wenig beeinflusst werden.

Da die Wirkung eines Flammschutzmittels in hohem Maß ebenso vom strukturellen Aufbau des Kunststoffes abhängt, gibt es für verschiedene Polymersorten eine oder mehrere Flammschutz-

mittelkombinationen. Durch Variation der Kunststoffzusammensetzung kann man die verschiedenen Verbrennungsphasen beeinflussen <sup>[14, 25, 33]</sup>.

- Durch die Zugabe aromatischer Strukturelemente in die polymere Matrix wird die Pyrolyse erschwert. Darüber hinaus sind bestimmte Verbindungen, wie z.B. Polyimide, aufgrund ihrer chemischen Struktur hochtemperaturbeständig und somit schwer zu zersetzen.
- Dem Polymer wird durch Einbau anorganischer Salze, die bei hohen Temperaturen (> 200 °C) Wasser endotherm abspalten, bei der thermischen Belastung Wärme entzogen, so dass es vor beschleunigter chemischer Zersetzung bewahrt wird. Außerdem führt der Wasserdampf zu einer Verdünnung der Brandgase sowie einer Verringerung der für die Zündung erforderlichen Sauerstoffkonzentration, was die Entzündung erschwert.
- Halogenhaltige Verbindungen bilden bei thermischer Belastung Radikale, die in der Lage sind (in der Gasphase), Radikalkettenreaktionen in der Flamme zu unterbrechen. Polymere mit einem hohen Halogenanteil gelten aus diesem Grunde als unbrennbar.
- Materialien, die viel Verkohlungsrückstand bilden, werden dem Polymer zugegeben, um eine Verkohlungsschicht an der Oberfläche des Kunststoffes zu bilden. Dies verhindert Wärme- und Sauerstoffzufuhr, was den Verbrennungsprozess unterbricht.

## 2.2 Thermische Analyse

### 2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Unter dem Begriff „Thermische Analyse“ werden solche Techniken zusammengefasst, die physikalische Größen eines Systems als Funktion der Temperatur bestimmen und zur Gewinnung analytischer Informationen herangezogen werden. Die Probe wird nach einem festgelegten Programm erhitzt oder auch abgekühlt; die auf diese Weise festgestellten physikalischen Eigenschaften der Probe werden als Funktion der Temperatur in Form einer thermischen Analysenkurve aufgezeichnet. Die Definition der Thermischen Analyse nach DIN 51 005 lautet <sup>[34]</sup>:

„Thermische Analyse (TA) : Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist“.



Folgende Verfahren zählen zu den wichtigsten thermoanalytischen Methoden <sup>[35]</sup>:

- *Thermogravimetrie* (TG). Sie erfasst Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit. Dabei auftretende flüchtige Verbindungen lassen sich mit radiometrischen, chromatographischen und spektrometrischen Methoden weiter untersuchen. Steht die Messung dieser flüchtigen Stoffe im Vordergrund, so spricht man von „Evolved-Gas-Analyse“ (Emissionsgasanalyse, EGA).
- *Differenz-Thermoanalyse* (DTA). Sie registriert die Temperaturdifferenz ( $\Delta T$ ) der Probe gegenüber einer thermisch inerten Referenzsubstanz bei Zu- und Abfuhr von Wärmeenergie.
- *Dynamische Differenz-Kalorimetrie* (DDK). Diese Methode ist auch unter dem englischen Namen Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) bekannt. Sie registriert direkt die Enthalpieänderung ( $\Delta H$ ) in einer Probe (kalorimetrisch) und nicht wie die DTA über die Temperatur.
- *Dilatometrie*. Hierbei wird die lineare thermische Ausdehnung einer Probe gemessen.
- *Thermomechanische Analyse* (TMA). Sie registriert der Einfluss thermischer Energie auf mechanische Eigenschaften (wie Volumen und Länge) einer Probe.
- *Dynamisch-Mechanische Analyse* (DMA). Sie ermöglicht die Erfassung einer Reihe von mechanischen Eigenschaften (wie Elastizität und Verformung) einer Probe unter Variation der Frequenz und Dauer der Belastung sowie des Betrags der Belastung.

Werden mehrere, simultan gekoppelte thermoanalytische Methoden, wie z.B. TG und DTA, zur Untersuchung einer Probe herangezogen (um den Informationsinhalt einer Messung zu erhöhen), so spricht man von „Simultaner-Thermischer-Analyse“ (STA).

Die thermische Analyse wird in vielen Branchen eingesetzt, um Stoffe bzw. Stoffgemische (z.B. Verbundmaterialien, Polymere) anhand ihres thermischen Verhaltens zu identifizieren und zu charakterisieren. Zusammen mit weiteren analytischen Methoden können damit Qualitätsmerkmale festgelegt werden. Des Weiteren wird sie in der Forschung angewendet, um neue Materialien und Systeme zu entwickeln. Zunehmend werden thermische Methoden ebenfalls in der Umweltanalytik, z.B. Abfallanalytik, eingesetzt <sup>[36-37]</sup>.

Bei der Kunststoffanalyse beschränkt sich die thermische Analyse nicht nur auf die Ermittlung der relativen Stabilität, sondern wird auch bei der Analyse von Additiven und Füllstoffen, der Charakterisierung von Polymergemischen, der Strukturaufklärung, beim Studium der Kinetik von Zersetzungsreaktionen sowie beim Kunststoffrecycling verwendet. Darüber hinaus wird die thermische Analyse in der Qualitätssicherung angewendet, um die gewünschte Polymereigenschaften zu überprüfen <sup>[35-36, 38]</sup>.

### 2.2.2 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie beruht auf der Messung von Gewichtsänderungen einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit. Meist wird bei der Messung die Probentemperatur  $T$  mit konstanter Heizrate  $b = dT/dt$  erhöht. Außerdem werden eine stufenweise Erhöhung der Temperatur oder die isotherme Versuchsführung angewandt. Die erste zeitliche Ableitung der TG-Kurve,  $d(Dm)/dt$ , ist oft eine Hilfe bei der Interpretation der untersuchten Reaktion. Man nennt diese Ableitung die „differenzierte thermogravimetrische Kurve“ (DTG). Durch die DTG-Kurve lässt sich der maximale Reaktionsumsatz bestimmen und Überlagerungen oder mehrstufige Reaktionen lassen sich leichter erkennen. Bei Gewichtsänderungen unter 1 % sind andere Techniken, wie die Emissionsgasanalyse, sinnvoller einzusetzen.

Für das analytische Vorgehen sind einige wesentliche Faktoren zu berücksichtigen, die sich auf den Verlauf der TG-Kurve auswirken. Die wichtigsten apparativen Faktoren sind: Heizrate, Atmosphäre, Geometrie des Probenhalters und des Ofenraumes sowie Zusammensetzung (Material) des Probenhalters. Folgende Eigenschaften der Probe selbst beeinflussen ebenso den Verlauf der TG-Kurve: Konstitution, Menge und Packung der Probe, Partikelgröße, Löslichkeit von in der Probe eingeschlossenen Gasen sowie die thermische Leitfähigkeit der Probe.

### 2.2.3 Differenzthermoanalyse

Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) werden Reaktionen bzw. Umwandlungen aufgrund von Temperaturdifferenzen ( $\Delta T$ ) zwischen der Probe und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur oder der Zeit registriert. Diese Temperaturdifferenzen führen zu Wärmeströmungen, deren Verlauf einen erheblichen Einfluss auf die DTA-Kurve hat.

Wird durch Verdampfungsvorgänge, Phasenübergänge oder durch eine Reaktion in der Probe Wärme freigesetzt oder aufgenommen, so ist die Temperaturdifferenz nicht mehr null und die DTA-Kurve weicht von der Basislinie ab. Anhand der Auslenkungsrichtung der DTA-Kurve lässt sich erkennen, ob es sich um einen exothermen oder einen endothermen Vorgang handelt.

Die Temperaturdifferenz bei der DTA dient in der Regel nur zur qualitativen oder halbquantitativen Anzeige der Wärmestromänderung.

## 2.3 Kinetik

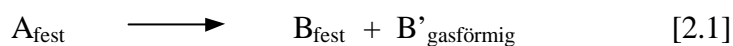
### 2.3.1 Kinetische Grundlagen

Die Thermokinetik beschäftigt sich damit, wie schnell (formalkinetischer Aspekt) und auf welchem Wege (Reaktionsmechanismus) reagierende Systeme vom Ausgangs- (Edukte) zum Endzustand (Produkte) gelangen <sup>[35]</sup>. Das Ziel der Auswertung und Berechnung durch die Kinetik ist es, eine Reduktion der Daten zu erzielen, eine Steuerung der Reaktion zu ermöglichen und mehr Kenntnisse über die Reaktion zu erlangen. Das Ziel der kinetischen Analyse in der vorliegenden Arbeit war es, wesentliche Charakteristika der thermogravimetrischen Messungen angemessen mit der minimalen Anzahl von Parametern zu beschreiben, um durch die berechneten Parametern bestimmte Prognose für einzelne Reaktionsverläufe stellen zu können.

Zwei grundlegend verschiedene Aspekte sind der Anlass zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften und ihrer Kinetik <sup>[39]</sup>:

- Theoretische Aspekte einerseits orientieren auf Modellierung des ablaufenden Prozesses und auf die Bestimmung seines Mechanismus.
- Praktische Aspekte andererseits verlangen nach einer phänomenologischen bzw. empirischen Beschreibung der Kinetik und der Bestimmung ihrer charakteristische Parameter, um Voraussagen zum Verhalten unter isothermen Bedingungen, z.B. der Lebensdauer, der thermischen Beständigkeit, der Oxidationsbeständigkeit u.a.m. geben zu können.

Eine allgemeine Zersetzungsreaktion [2.1] kann durch die Gleichung [2.2] wiedergegeben werden <sup>[40-41]</sup>:



$$\frac{dp}{dt} = Y(p, e, t, T) \quad [2.2]$$

mit e: Konzentration des Eduktes  
 p: Konzentration des Produktes  
 t : Zeit  
 T: Temperatur

Die Umsatzfunktion  $Y(p, r, t, T)$  kann wiederum durch zwei separierbare Funktionen  $k(T(t))$  und  $f(e, p)$  beschrieben werden:

$$Y(t, T, e, p) = k(T(t)) f(e, p) \quad [2.3]$$

Im Falle von einstufigen Reaktionen die Funktion  $f(e, p)$  reduziert sich auf  $f(e)$  (nur bei vollständigem Verbrauch der Edukte und gleichen Stöchiometriefaktoren), mit  $e = 1 - \mathbf{a}$  und  $p = \mathbf{a}$ , wo  $\mathbf{a}$  der Umsatzgrad repräsentiert (Gleichung 2.4).

$$\mathbf{a} = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad [2.4]$$

mit  $\alpha$ : Umsatzgrad  
 $m_0$ : Ausgangsmasse der Probe  
 $m$ : aktuelle Masse der Probe  
 $m_\infty$ : Schlussmasse der Probe

Die Funktion  $k(T)$  kann bei hohen Temperaturen durch die Arrhenius-Gleichung [2.5] beschrieben werden:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad [2.5]$$

mit  $k_0$ : präexponentieller Faktor  
 $E_a$ : wirksame Aktivierungsenergie  
 $R$ : universelle Gaskonstante  
 $T$ : Temperatur (absolut)

Wenn man die Definition der Heizrate  $\mathbf{b} = dT/dt$  in der Gleichung [2.2] einsetzt, dann erhält man eine allgemeine Gleichung für Zersetzungsprozesse:

$$\frac{d\mathbf{a}}{dT} = \left( \frac{k_0}{\mathbf{b}} \right) e^{-E_a/(RT)} (1-\alpha)^n \quad [2.6]$$

### 2.3.2 Modellfreie Kinetik

Bei der modellfreien Kinetik wird die Aktivierungsenergie  $E_a$  geschätzt, ohne dass ein bestimmtes Modell zugrunde liegt. Sie ist eine Isokonversions- bzw. Isoumsatz-Methode zur Berechnung der wirksamen Aktivierungsenergie  $E_a$  als Funktion des Umsatzes  $\alpha$ .

Die  $E_a$ -Kurve zeigt gleich an, ob die Reaktion einfach oder komplex ist. Bei einfachen Prozessen ist  $E_a$  praktisch konstant (horizontale Gerade). Jedoch ergibt die modellfreie Kinetik thermoanalytisch gemessener Reaktionen selten eine konstante  $E_a$ . Wenn ein Prozess aus zwei (oder mehreren) parallelen Reaktionen mit unterschiedlichen  $E_a$  besteht, dann nimmt der Beitrag

der Reaktion mit höherer  $E_a$  bei steigender Temperatur zu. Deswegen nimmt die gemessene  $E_a$  solcher Prozesse mit der Temperatur und damit auch mit dem Umsatz zu. Eine ansteigende Aktivierungsenergie  $E_a$  deutet auf Parallelreaktionen hin <sup>[42]</sup>.

Folgende Isokonversions-Methoden basieren auf der Erkenntnis, dass die Funktion von  $\alpha$  und die  $E_a$  zwar vom Umsatz abhängen, dass sie aber -unabhängig von der angewendeten Heizrate- bei einem bestimmten Umsatz immer gleich sind <sup>[41]</sup>.

### Ozawa-Flynn-Wall-Methode

T. Ozawa sowie J.H. Flynn und L.A. Wall haben Methoden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie vorgeschlagen, die mehrere bei unterschiedlichen Heizraten gemessenen Kurven einbeziehen. Bei konstanter Heizrate  $b$  führt die Integration von der Gleichung [2.2] auf:

$$g(\mathbf{a}) = \int_0^{\mathbf{a}} \frac{d\mathbf{a}}{f(\mathbf{a})} = \frac{K_0}{b} \int_0^T \exp(-E_a/RT) dT \quad [2.7]$$

Wenn man die rechte Seite der Gleichung [2.7] nach Doyle approximiert <sup>[41]</sup>, dann erhält man nach Logarithmieren und Umstellen

$$\ln b = -\frac{bE_a}{RT} + \ln\left(\frac{K_0E_a}{R} g(\mathbf{a}_j)\right) + a \quad [2.8]$$

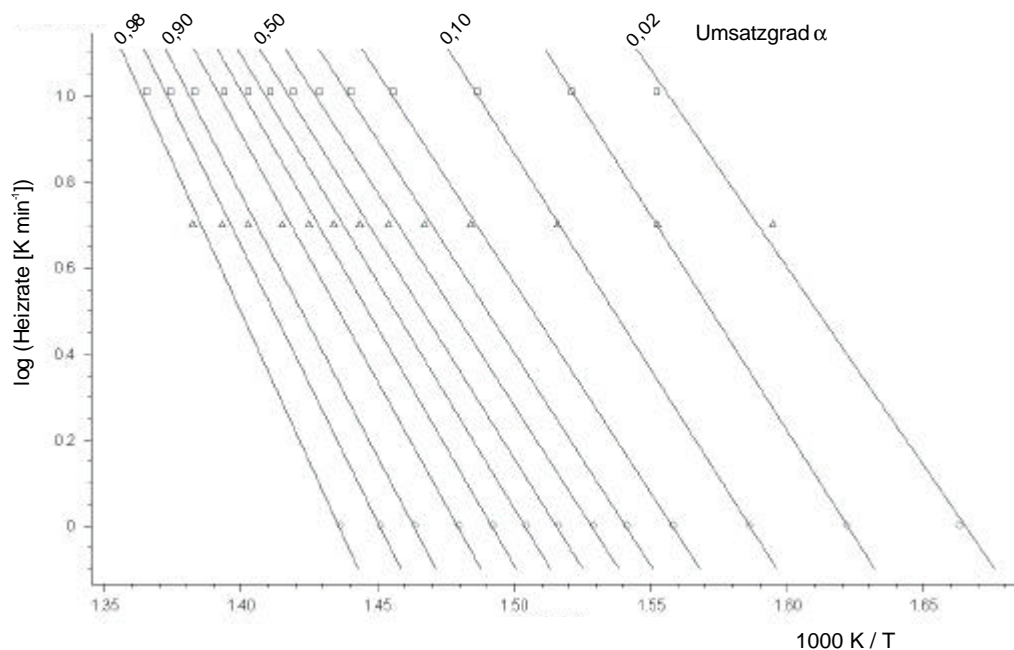


Abbildung 2.2: Ozawa-Flynn-Wall-Plot von Polyamid 6 in Stickstoff

Die in der Gl. [2.8 ] enthaltenen Parameter  $a$  und  $b$  sind keine Konstanten, variieren aber nur wenig mit  $E_a/RT$ . Wenn man  $\ln b$  als Funktion von  $1/T$  für einen gegebenen Umsatzgrad  $a_j$  aufträgt, dann liefert der Anstieg  $m$  der sich ergebender Geraden die  $E_a$ . Deshalb ist die Ozawa-Flynn-Wall-Methode auch unter dem Namen Isoumsatz-Methode bekannt <sup>[43]</sup>. Abbildung 2.2 zeigt z.B. das Ozawa-Flynn-Wall-Plot von Polyamid 6 in Stickstoff.

### Friedman-Methode

*H.L. Friedman* hat ausgehend von Gleichungen [2.2] und [2.5] vorgeschlagen, den Logarithmus der Umsatzrate  $d\mathbf{a}/dt$  bei vorgegebenen  $\mathbf{a}_j$  als Funktion der reziproken Temperatur aufzutragen:

$$\ln\left(\frac{d\mathbf{a}}{dt}\right)_{\mathbf{a}=\mathbf{a}_j} = -\frac{E_a}{RT} + \ln\left(\frac{K_0}{f(\mathbf{a}_j)}\right) \quad [2.9]$$

Da  $f(\mathbf{a}_j)$  im letzten Term von Gl. [2.9] eine Konstante ist, ergibt die Darstellung dieser Gleichung eine Gerade mit dem Anstieg  $m=-E_a/R$ . Durch Umstellung von Gl. [2.9] kann man für eine Reaktion erster Ordnung mit  $f(\mathbf{a}) = (1-\mathbf{a})$  einen Schätzwert für  $\ln K_0$  erhalten:

$$\ln K_0 = \ln \frac{d\mathbf{a}}{dt} \Big|_{\mathbf{a}=\mathbf{a}_j} + \frac{E_a}{RT_{\mathbf{a}_j}} + \ln(1-\mathbf{a}_j) \quad [2.10]$$

### Kissinger-Methode

Das von *H.E. Kissinger* entwickelte Verfahren ermittelt die Aktivierungsenergie aus der Verschiebung des Maximums der Umsatzrate nach höheren Temperaturen mit wachsender Heizrate (Gleichung 2.11).

$$\ln\left(\frac{b}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{K_0 R}{E_a}\right) + \ln(-f'(\mathbf{a}_{\max})) - \frac{E_a}{RT} \quad [2.11]$$

### 2.3.3 Modellbasierte Kinetik

Bei der modellbasierten Kinetik werden die kinetischen Parametern gemäß einem bestimmten, vorgeschlagenen Modell geschätzt. In vielen Fällen ist das untersuchte System so komplex, dass die modellfreie kinetische Analyse unmöglich wird. In einer derartigen Situation werden Modelle gesucht, die möglichst effektiv das Verhalten des Systems beschreiben. Die gesuchten Parameter sollen dabei hinreichend allgemein sein, so dass sie unter den gegebenen Bedingungen als invariant angesehen werden dürfen.

Um ein *exaktes* kinetisches Modell berechnen zu können muss man alle oder zumindest alle für den Mechanismus wesentlichen Elementarreaktionen angeben. Für jede Elementarreaktion sind  $K_0$  und  $E_a$  konstant (unabhängig von Umsatz und Temperatur).

Wenn man ein *formalkinetisches* Modell berechnet, dann werden alle Reaktionen eines reagierenden Systems konstanter Zusammensetzung durch die Bruttokinetik adäquat erfasst. Für jeden Reaktionsschritt sind  $K_0$  und  $E_a$  ebenso konstant <sup>[39]</sup>.

Durch die multivariate Analyse (Mehrkurvenanalyse), bei der mehrere Messungen mit unterschiedlicher Heizrate in einer Analyse verknüpft werden, wird das Verhalten der Probe in einem globalen Bereich des Reaktionsfeldes betrachtet.

Isotherme Messungen haben den Vorzug, dass eine vollständige Entkopplung der Variablen Zeit und Temperatur vorliegt. Jedoch bereitet häufig die Erfassung des Überganges aus dem schnellen Aufheizen in den isothermen Betrieb Probleme. Nichtisotherme (dynamische) Messungen haben dagegen den entscheidenden Vorteil, dass sie experimentell leichter durchzuführen sind. Zudem ist bei Apparaturen mit größerer Ofenträgheit nur diese Messart sinnvoll.

Für die multivariate Analyse ist es vollkommen gleich, ob ihr isotherme, nichtisotherme oder gemischte Messungen zugrunde liegen. Es wird nur gefordert, dass ein ausreichender Temperatur- und Zeitbereich des Reaktionsfeldes mit den Messungen erfasst wird. Die bisher vorliegenden Erfahrungen sprechen für eine Variation der Heizrate um zumindest den Faktor 5. Drei bis vier Messungen werden als ausreichend angesehen, wobei jede Messung das gesamte Reaktionsfeld decken sollte <sup>[41]</sup>.

Da die experimentellen Ergebnisse der Thermokinetik stark von den Messbedingungen, wie der Probenmasse, der Heizrate und der Atmosphäre beeinflusst werden, sind die aus ihnen gewonnenen Aussagen streng nur für die jeweiligen Bedingungen gültig, d.h. im allgemein wird

sich mit den Messbedingungen auch das zur Beschreibung verwendete Modell, zumindest aber seine Parameter, ändern.

Die ermittelten kinetischen Parameter haben nicht immer Bedeutung im Sinne einer mechanistischen Interpretation, denn bei falscher Modellwahl liefern für unterschiedliche Heizraten simulierte Kurven in der Analyse unterschiedliche kinetische Parameter. Der Kompensationseffekt, d.h. der Zusammenhang zwischen  $E_a$  und  $K_0$ , kann eventuell auf eine falsche Modellwahl zurückgeführt werden.

### 2.3.4 Kinetische Software

In der vorliegenden Arbeit werden die TG-Daten der thermogravimetrischen Messungen für die Berechnung der kinetischen Parameter verwendet. Dabei werden für jeden untersuchten Kunststoff jeweils 3 Messungen mit Heizraten von 1, 5 und 10 K min<sup>-1</sup> durchgeführt. Die verwendete Software (Netzsch-Thermokinetics<sup>[41]</sup>) wurde in der Literatur beschrieben<sup>[44]</sup> und erfolgreich in der Vergangenheit eingesetzt<sup>[39,45]</sup>.

Der Kern des Programmes ist die multivariate nichtlineare Regression, die mit einem hybridem Marquardt-Levenberg-Prozess arbeitet. Die kinetischen Parameter, durch die das Modell charakterisiert wird, werden in zwei Gruppen geteilt: die erste Gruppe ist gültig für alle Messungen und ist daher Modell-spezifisch; die zweite Gruppe ist spezifisch für jede Messung. Zur Lösung der Differentialgleichung [2.2] wird ein Runge-Kutta-Verfahren 5. Grades mit automatischer Schrittlängenoptimierung verwendet. Für die kinetischen Parameter werden die Konfidenzgrenzen für eine Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95% berechnet. Der F-Test, der zum Vergleich der Absolutwerte von Varianzen zweier Datengruppen eingesetzt wird, wird zur Charakterisierung der Anpassungsgüte der einzelnen Modelle herangezogen. Ist  $F_{exp} < F_{krit}(f_1, f_2, 0.95)$ , so besteht mit 95 % Sicherheit kein Grund zu der Annahme, dass das Modell 1 die experimentellen Daten schlechter anpasst als das Modell 2.



### 3. EXPERIMENTELLES

#### 3.1 Thermische Analyse und Verbrennungsapparaturen

##### 3.1.1 Bayer/ICI/Shell-Verbrennungsapparatur

Die BIS-Verbrennungsapparatur wurde von einem Arbeitskreis der Firmen Bayer, ICI und Shell entwickelt <sup>[46]</sup>. Diese Apparatur wurde zur analytischen Charakterisierung von Brandgasen konzipiert und simuliert durch seine Bauweise die Bedingungen eines Schwelbrandes. Das gesamte System (Abbildung 3.1) besteht aus folgenden Teilen:

1) Das waagerechte Quarzrohr, welches bis ca. 1000 °C erhitzt werden kann und von einem Ofen umschlossen wird. Eine Steuereinheit erlaubt die präzise Einstellung der Betriebstemperatur. Während das Quarzrohr, das durch Wärmestrahlung beheizt wird, feststeht, ist der Ofen selbst verschiebbar gelagert. Die Probe wird mittels eines Quarzschiffes in den kalten Teil des Rohres eingebracht und das Verbrennungsrohr wird verschlossen. Zur thermischen Zersetzung wird der bereits heiße Ofen über die Probe gefahren. Die Probe erreicht erst nach einer Aufheizzeit von ca. 1,5 bis 2 Minuten die eingestellte Temperatur. Um ein Kondensieren der schwerflüchtigen Verbindungen vor der Probenahmestelle zu vermeiden wurde am Ende des Quarzrohres eine zusätzliche Heizwicklung angebracht.

2) Eine Durchflussregelung, die durch das Absaugen des gleichen eingespeisten Gasflusses den Durchfluss konstant hält. Damit wird eine reproduzierbare Aufenthaltszeit der Brandgase in der heißen Zone erreicht. Es können Durchflussraten von bis zu 600 ml min<sup>-1</sup> erreicht werden.

3) Ein mit XAD-4 Harz gefüllten Quarzkühler dient als Probenahmeverrichtung zur Anreicherung der Brandgase. Die entstandenen Zersetzungsprodukte werden mit dem Gasstrom aus dem Quarzrohr abgeführt und im Quarzkühler adsorbiert. Durch die aktive Kühlung schlagen sich ölige Produkte bereits am Schliffansatz nieder. Dadurch werden Verstopfungen der Adsorptionseinheit vermieden. Das Adsorbens wird in ein Kölbchen eingebracht und der Quarzkühler mit Lösungsmittel durchgespült.

Eine definierte Probenmenge wurde eingewogen, die zwischen 40 und 42 mg lag. Die Atmosphäre bestand aus synthetische Luft oder aus Stickstoff. Die Durchflussraten betragen  $150 \text{ ml min}^{-1}$ . Die Versuche wurden bei 800 und 950°C durchgeführt.

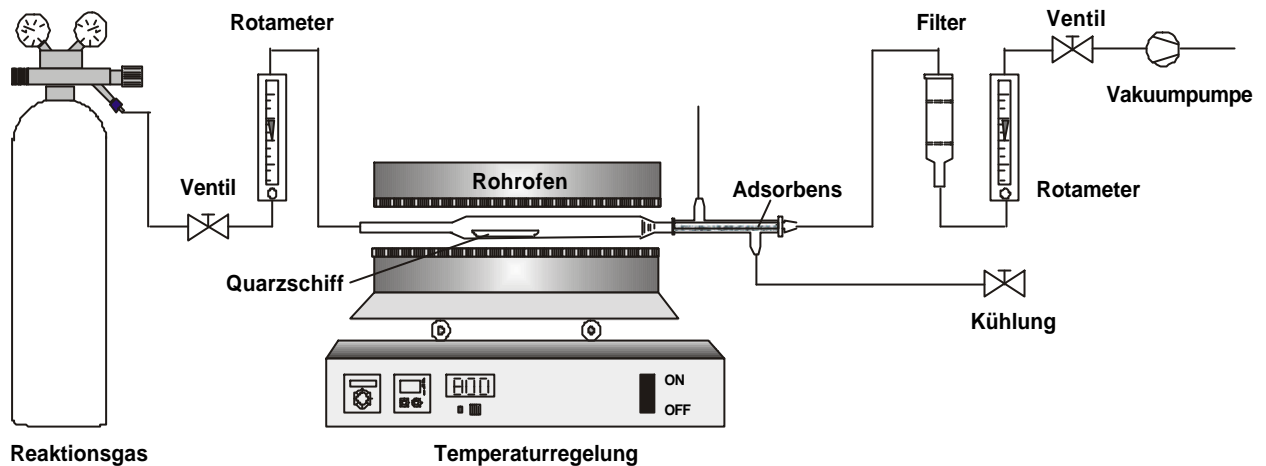


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der BIS-Verbrennungsapparatur

### 3.1.2 VCI-Verbrennungsapparatur

Eine Arbeitsgruppe des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) entwickelte eine Apparatur zur Simulation und Charakterisierung von Brandgasen <sup>[47]</sup>. Diese Apparatur wurde konstruiert um definierte, variierbare und gut reproduzierbare Versuchsbedingungen herzustellen, die es gestatten, die in einer kontrollierten Verbrennung stattfindenden Prozesse zumindest für einige als charakteristische angesehene Bedingungen vorhersagen und beurteilen zu können. Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur war ein CRA-435-Ofen (Combustion Reaction Apparatus, Netzsch Gerätebau GmbH), der sich an die VCI-Apparatur anlehnt <sup>[48]</sup>.

Das gesamte System (Abbildung 3.2) besteht aus folgenden Teilen:

- 1) Ein Ofen senkrechter Bauart, in dem sich ein Quarzrohr befindet, bestehend aus zwei heizbaren Zonen, die sich unabhängig voneinander zwischen 200 und 1000 °C heizen lassen. Eine Steuereinheit erlaubt die präzise Einstellung der Betriebstemperatur. Die zu verbrennende Probe wird in ein Quarznäpfchen eingewogen und wird, ohne Unterbrechung des Gasstromes,

durch eine Schleuse am Kopf des Verbrennungsrohres eingeworfen. Die entstehende Gase, die eine höhere Dichte als die Verbrennungsluft haben, breiten sich auf den unteren, beheizten Teil des Verbrennungsraumes aus, werden in Gegenrichtung umgeleitet und strömen an der Innenseite des Quarzrohres zur Probenahmeverrichtung. Aufgrund dieses Aufbaus ergeben sich längere Verweilzeiten der Zersetzungsprodukte in der heißen Zone.

2) Eine Durchflussregelung, die durch das Absaugen des gleichen eingespeisten Gasflusses den Durchfluss konstant hält. Damit wird eine reproduzierbare Aufenthaltszeit der Brandgase in der heißen Zone erreicht. Gasflüsse von mehr als  $500 \text{ ml min}^{-1}$  kommen nur in Ausnahmefällen in Betracht.

3) Die Probenahmeverrichtung (Quarzkühler) zur Anreicherung der Brandgase stimmt mit der von der BIS-Apparatur überein. Der Auslass des Verbrennungsrohres ist kurz gehalten und bis unmittelbar vor die Probeentnahmestelle beheizt, um Kondensation von Brandgas-Komponenten vor Erreichen der Probenahmeverrichtung zu verhindern.

Für die Untersuchungen in synthetischer Luft oder Stickstoff wurden jeweils zwischen 40 und 42 mg eingewogen. Die Versuche wurden bei 800 und 950 °C sowie bei konstanten Durchflussraten von jeweils  $150 \text{ ml min}^{-1}$  durchgeführt.

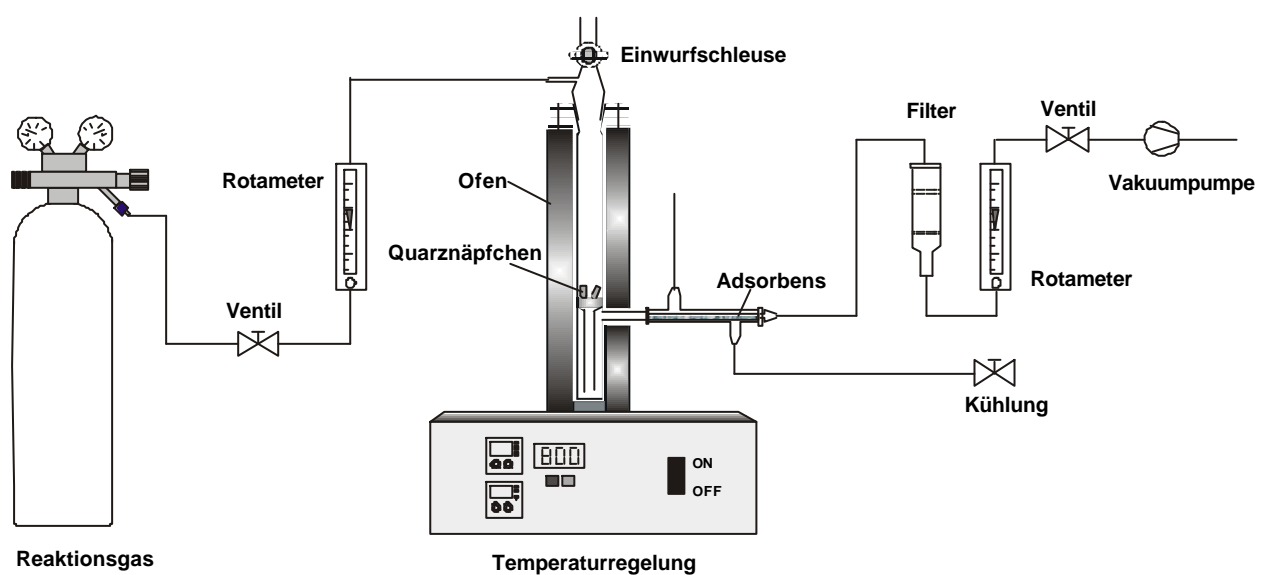


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der VCI-Verbrennungsapparatur

### 3.1.3 Thermische Analyse/Massenspektrometrie

Eine Apparatur mit der Kopplungsmethode Thermische Analyse/Massenspektrometrie wurde von den Firmen Netzsch und Balzers entwickelt. Bei dieser Kopplung handelt es sich um ein Simultan Thermische Analysator (STA 429, Netzsch Gerätebau GmbH), der on-line mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMG-420, Balzers AG) gekoppelt ist. Diese Kopplungsmethode bietet neben der Bestimmung der gravimetrischen und kalorischen Eigenschaften zusätzlich eine Charakterisierung der freiwerdenden Gase durch die MS-on-line Analyse. Diese Gerätekombination wurde bei Untersuchungen der thermischen Zersetzung von Polymeren bereits erfolgreich eingesetzt <sup>[49-52]</sup>. Das gesamte System (Abbildung. 3.3) besteht aus folgenden Teilen:

1) Ein gasdichtes, evakuierbares Wägesystem, mit einer maximalen Einwaage von 15 g (einschließlich Probenbehälter) und mit einer Auflösung von 10 µg bei Heizraten von 0,1 bis 100 K min<sup>-1</sup>. Ein Differenz-Thermoanalyse (DTA)-Probenträger kann auf der Waage gelagert werden. Somit besteht die Möglichkeit, außer der Massenänderung einer Probe auch die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz zu erfassen.

2) Ein Hochtemperatur-Rohröfen mit einem gewendelten SiC-Heizrohr, der im Temperaturbereich 25 – 1600 °C betrieben werden kann. Im Ofen befindet sich ein Interface (Blendensystem), das aus zwei konzentrisch angeordneten Keramikrohren mit Bohrungen von 0,1 bis 0,15 mm Durchmesser besteht und das im Wesentlichen zwei Aufgaben zu erfüllen hat: es fungiert als Gaseinlasssystem für das Massenspektrometer und dient gleichzeitig als Druckreduziersystem. Durch die erste Blende wird der Druck im Zwischenblendenraum auf etwa 0,1 mbar erniedrigt. Der Druck im Massenspektrometer wird durch die zweite Blende auf circa 10<sup>-5</sup> mbar reduziert. Mit einer Temperaturerhöhung wird aufgrund höherer Viskosität der Gase der Ofenatmosphäre der Druck im Ofenraum erniedrigt, was eine Änderung der Intensität der registrierten Ionen im Massenspektrometer zur Folge haben könnte. Um diesen Effekt zu kompensieren wird der Totaldruck im Blendenraum über ein Nadelventil konstant gehalten. Eine Kondensation von schwerflüchtigen Verbindungen im Blendensystem wird durch die Integration des Interfaces in den Ofenraum verhindert. Somit erfüllt das Blendensystem alle Anforderungen, die an das Interface zwischen dem Ofenraum und dem Massenspektrometer gestellt werden müssen <sup>[53]</sup>.

3) Ein modular aufgebautes Quadrupolmassenspektrometer, das im Massenbereich von 0,5 bis 512 amu arbeitet und das im Prinzip zwei verschiedenen Betriebsarten ermöglicht. In der Betriebsart SCAN werden in einem definierbaren Bereich sämtliche aufeinander folgende Nominalmassen in wählbaren Temperaturabständen aufgezeichnet. Diese Betriebsart eignet sich für Übersichtsanalysen über den gesamten in Frage kommenden Massenbereich bei unbekanntem Zersetzungsverhalten. In der Betriebsart MID (Multiple Ion Detection) werden einzelne Massen kontinuierlich über den gesamten Temperaturbereich aufgezeichnet. Somit kann die Entstehung einzelner bekannter Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt werden. Im Falle der Thermischen Analyse wird üblicherweise der SCAN-Modus eingesetzt, um einen Überblick über die freigesetzten Verbindungen zu erhalten.

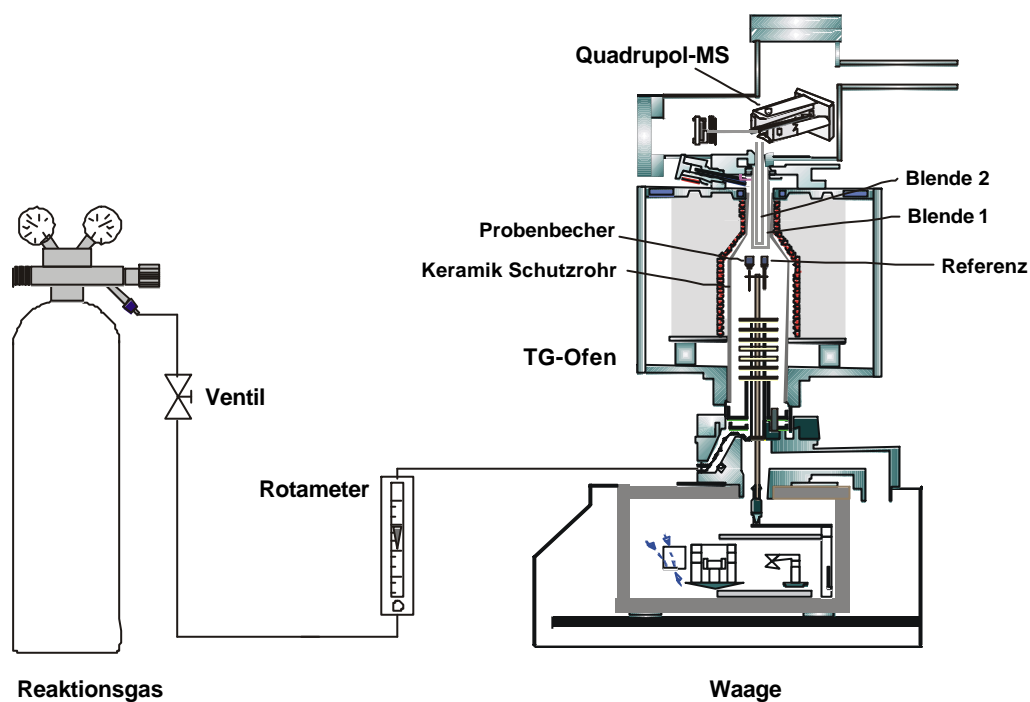


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des TA-MS-Systems

Eine definierte Probenmenge wurde im Proben Tiegel eingewogen (ca. 20 mg) und eingesetzt. Als Referenz wurden ca. 25 mg getrocknetes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Die Proben wurden von Raumtemperatur bis zu 800°C (im Falle des PAN in Stickstoff bis 1200°C) mit Heizraten von 1, 5 und 10 K  $\text{min}^{-1}$  erhitzt. Dabei wurden als Reaktionsgase synthetische Luft oder Stickstoff eingesetzt. Die Durchflussraten betragen jeweils 100 ml  $\text{min}^{-1}$ . Im MS wurde der SCAN-Modus gewählt, mit zwei Messkanälen. In Kanal 1 wurden die Massenzahlen  $m/z$  10 bis 50, in zweitem

Kanal von  $m/z$  50 bis 200 gemessen. Die Verstärkung der Messsignale in Kanal 1 ist um den Faktor 10 geringer gewählt als in Kanal 2, da Verbindungen mit den Massenzahlen  $m/z$  17 ( $\text{NH}_3$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 27 ( $\text{HCN}$ ) und 44 ( $\text{CO}_2$ ) sowie leichtflüchtige organische Verbindungen in größeren Mengen entstehen. Styrol, Cyclopentanon und andere Nebenprodukte werden in geringeren Mengen freigesetzt und würden unter diesen Bedingungen nur ungenügend detektiert.

### 3.1.4 Thermische Analyse/Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Eine Apparatur mit der Kopplungsmethode Thermische Analyse/Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie wurde in Zusammenarbeit von Ingenieuren der Firmen Netzsch und Bruker entwickelt. Bei dieser Kopplung handelt es sich um eine Thermo-Mikrowaage (TG 209, Netzsch Gerätebau GmbH), die online mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (Vector 22, Bruker Analytik GmbH) gekoppelt ist. Diese Kopplungsmethode bietet neben der Verfolgung der Massenänderung einer Probe zusätzlich die Charakterisierung ihrer freigesetzten Gase durch die FTIR-online Analyse. Diese gekoppelte Methode wurde bei Untersuchungen der thermischen Zersetzung von Polymeren bereits erfolgreich eingesetzt <sup>[54-59]</sup>. Das gesamte System besteht aus folgenden Teilen (Abbildung 3.4):

- 1) Eine gasdichte, evakuierbare Thermowaage, die im Temperaturbereich 25 – 1000 °C betrieben werden kann. Die maximale Einwaage ist 1 g mit einer Auflösung von 1 µg bei Heizraten von 0,1 bis 80 K min<sup>-1</sup>.
- 2) Ein optimiertes, beheiztes Interface (Transferleitung), das die Kondensation schwerflüchtige Komponenten vermeidet. Das Volumen des Interfaces beträgt etwa 4,5 ml. Dieses Interface zeichnet sich durch ihre kleine Verdünnungs- und Vermischungseffekte, die Eliminierung von Cold Spots und die niedrigen Transferzeiten aus.
- 3) Ein IR-Spektrometer mit einer beheizbaren, vakuumdichten Gaszelle aus Edelstahl, die ein Probenraumvolumen von 8,7 ml besitzt. Neben der Gaszelle befinden sich eine Interferometerkammer, die Strahlungsquelle und ein Mittelband MCT (Quecksilber-Cadmiumtellurid)-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Dieser Detektor hat eine Auflösung von 1,0 cm<sup>-1</sup> im Spektralbereich von 12000 - 600 cm<sup>-1</sup>.

Durch die vakuumdichte Konstruktion der verschiedenen Komponenten lässt sich das ganze System evakuieren. Somit wird der störende Einfluss von Restgasen auf die freiwerdenden Zersetzungsgase minimiert.

Die Auswertung der Daten wird durch eine kompatible Software erleichtert, die die gemeinsame Bearbeitung der Ergebnisse beider Geräte ermöglicht. So kann man das totale IR-Chromatogramm (Gram-Schmidt-Kurve) mit dem Gewichtsverlust einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur korrelieren. Die einzelnen aufgenommenen Spektren lassen sich extrahieren und getrennt auswerten. Die Verfolgung einzelner Komponenten (Traces) als Funktion der Temperatur (durch Setzen spektraler Fenster im IR-Spektrum) wird ebenso unterstützt.

Für die Untersuchungen wurden jeweils ca. 5 mg Probe eingewogen. Die Proben wurden von Raumtemperatur bis zu 800 °C (im Falle des PAN bis 950 °C) mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> erhitzt. Dabei wurden als Reaktionsgase synthetische Luft oder Stickstoff eingesetzt. Die Durchflussraten betragen 30 ml min<sup>-1</sup>. Die Temperatur des Interfaces und der Gaszelle wurde bei 200 °C konstant gehalten.

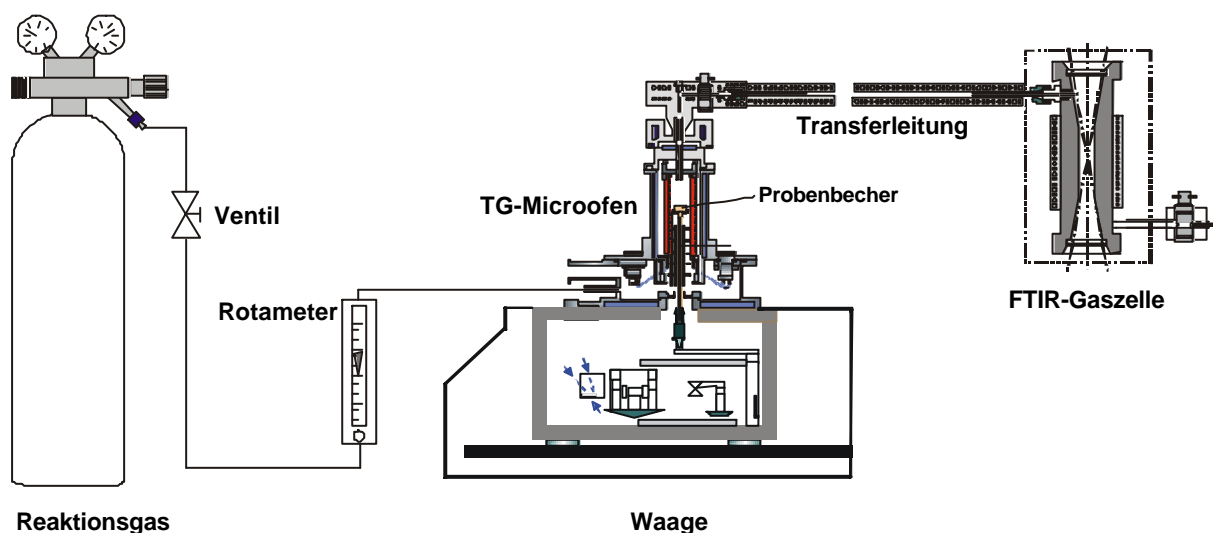


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des TA-FTIR-Systems

## 3.2 GC/MS-Analytik

### 3.2.1 Adsorptionsmittel

Die adsorptive Anreicherung an festen Adsorptionsmitteln mit anschließender Elution bzw. thermischer Desorption hat sich gegenüber den Absorptionsmethoden in Flüssigkeiten gut bewährt. Eine hohe Selektivität und vor allem eine einfache, Zeit sparende Analytik tragen dazu bei, dass die adsorptive Anreicherung zur Probenahme gasförmiger, organischer Luftinhaltsstoffe den anderen Probenahmetechniken überlegen ist <sup>[60]</sup>. Ein festes Adsorptionsmittel zur Anreicherung organischer Stoffe sollte folgende Merkmale aufweisen:

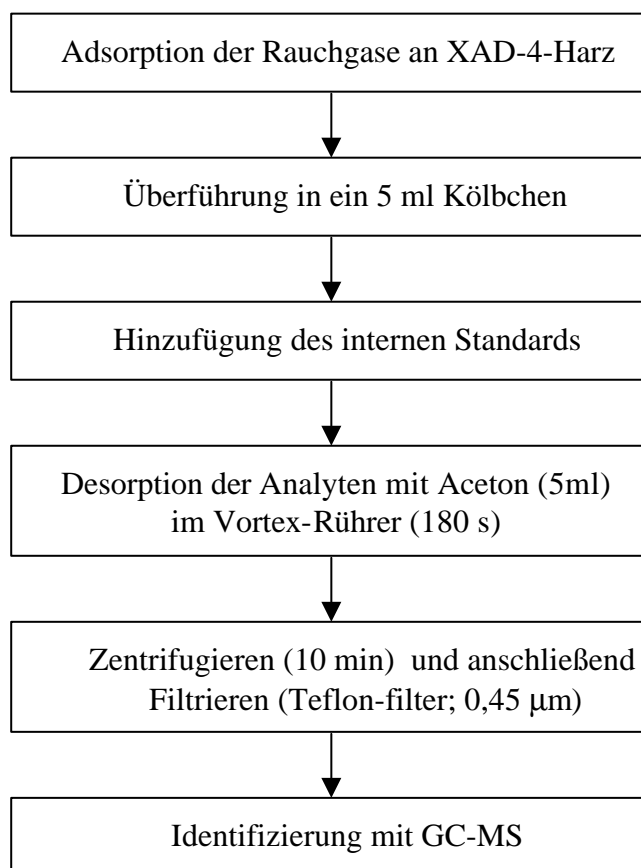
- Physikalische und chemische Stabilität unter den Sammel- bzw. Elutionsbedingungen,
- Quantitative Adsorption der organischen Komponenten,
- Vollständige Elution der fixierten Verbindungen,
- Hohe Selektivität für organische Stoffe im Vergleich zu Störkomponenten und
- Hohe Aufnahmekapazität für organische Verbindungen (großes Durchbruchsvolumen).

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung lassen sich die verschiedenen Adsorptionsmittel wie folgendes zuordnen: a) anorganische Adsorptionsmittel, b) Adsorptionsmittel auf Kohlenstoffbasis und c) poröse Polymere und Polymerschäume. Zu den bekanntesten anorganischen Adsorptionsmitteln gehören u.a. Aluminiumoxid, Florisil, Kieselgel und Molekularsiebe. Bei den Adsorptionsmitteln auf Kohlenstoffbasis gehören Aktivkohle sowie Carbopack und Carbosieve zu den bekanntesten Anreicherungsmaterialien. Die größte Anzahl an Adsorptionsmitteln ist unter der porösen Polymeren zu finden: Tenax, Chromosorb, Porapak und Amberlite XAD. Für die Anreicherung leichtflüchtiger Stoffe eignen sich die Adsorptionsmittel auf Kohlenstoffbasis und für organische Verbindungen werden in vielen Fällen die poröse Polymere verwendet. Für die Rauchgasuntersuchungen mit den Verbrennungsapparaturen hat sich das Adsorptionsmittel Amberlite XAD-4 am besten bewährt <sup>[61]</sup>. Dieses Harz ist ein Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol, mit einer maximalen Arbeitstemperatur von 200 °C, einer spezifischen Oberfläche von 750 m<sup>2</sup>/g und einem Porendurchmesser von 5 nm. Es eignet sich besonderes zur Anreicherung polarer und unpolarer organische Substanzen mit Siedepunkt über 150 °C <sup>[60]</sup>. Als Desorptionsmittel eignen sich Lösungsmittel wie n-Hexan, Toluol, Dichlormethan, Aceton und Benzylalkohol. Zur Desorption der Verbrennungsprodukte hat sich insbesondere Aceton gut bewährt <sup>[18]</sup>.



### 3.2.2 Desorption

Der Kondensanteil des Rauchgases schlägt sich zum Teil an der Wandung des im Ofen (VCI) befindlichen Quarzrohres nieder, ein anderer Teil des Kondensates sowie ein Teil der flüchtigen Produkte werden im Quarzkühler, gefüllt mit Amberlit XAD-4, adsorbiert. Die Enden des Quarzkühlers sind mit silanisierter Glaswolle versehen. Die Extraktion der Analyten erfolgt gemäß des in Abbildung 3.5 aufgeführtes Desorptionsvorganges. Kondensat und das belegte XAD-4-Harz werden in ein 5 ml-Messkolben überführt und der interne Standard (Cyclododecan) wird zugegeben. Die Extraktion erfolgte mit der Zugabe von Aceton als Lösungsmittel und anschließendem Schütteln in einem Vortex-Rührer (180 s). Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die Zersetzungsprodukte gleicher verbrannter Polymermengen in gleichen Volumina Aceton desorbiert werden. Dieses Procedere erleichtert den rechnerischen Aufwand bei der Auswertung der MS-Daten.



**Abbildung 3.5:** Schematische Aufarbeitung der adsorbierten Verbindungen

### 3.2.3 Identifizierung der Zersetzungsprodukte

Die Zersetzungsprodukte wurden mittels GC-MSD (Gaschromatograph gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor) identifiziert. Die Identifizierung erfolgte durch eine bibliothek-unterstützte Interpretation der Massenspektren. Als Bibliothek wurde die NBS75K-PBM-bibliothek mit 75000 verschiedenen Verbindungen verwendet. Ein PBM-Algorithm (Probability-Based-Matching) vergleicht das aufgenommene Massenspektrum mit Bibliotheksspektren nach bestimmten Kriterien (z.B. Masse zu Ladungszahlen  $m/z$ , Peaksintensität) und listet die Spektren mit der größten Affinität aus.

Für die verschiedenen stickstoffhaltigen Polymere wurden unterschiedliche GC-MSD Bedingungen angewendet.

- Bedingungen des GC-MSD für Polyamide:

Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 6890  
 Detektor: HP 6890 Mass Selective Detector; 70 eV; SCAN-Modus  
 Trennsäule: SGE BPX-5; Phase: Phenyl (5 %)-Polysilphenylen-siloxan (95 %);  
 25 m Länge; 0,25 mm Innendurchmesser; 0,22  $\mu\text{m}$  Filmdicke; unpolar  
 Trägergas: Helium, Gasfluss: 1,5  $\text{ml min}^{-1}$ .  
 Injektor: 2  $\mu\text{l}$ ; splitlos; 280  $^{\circ}\text{C}$   
 Interface: 300  $^{\circ}\text{C}$  (Transfer Line)  
 Temperaturprogramm: Tabelle 3.1

**Tabelle 3.1:** GC-Temperaturprogramm für Polyamide

Ofen	Heizrate [ $\text{K min}^{-1}$ ]	Temperatur	Anhaltende Zeit [min]
Stufe 1		40,0	2,0
Stufe 2	10,0	70,0	1,5
Stufe 3	3,0	90,0	0,0
Stufe 4	15,0	310,0	5,0

## - Bedingungen des GC-MSD für Copolymere des Acrylnitrils:

Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 5890 Series II  
 Detektor: HP 5989 A Mass Selective Detector; 70 eV; SCAN-Modus  
 Trennsäule: Restek Rtx-200; Phase: Crossbond<sup>®</sup> trifluoropropylmethylpolysiloxan;  
 60 m Länge; 0,32 mm Innendurchmesser; 0,25 µm Filmdicke; polar  
 Trägergas: Helium, Gasfluss: 1,27 ml min<sup>-1</sup>.  
 Injektor: 2 µl; splitlos; 280 °C  
 Interface: 300 °C (Transfer Line)  
 Temperaturprogramm: Tabelle 3.2

Tabelle 3.2: GC-Temperaturprogramm für Copolymere des Acrylnitrils

Ofen	Heizrate [K min <sup>-1</sup> ]	Temperatur	Anhaltende Zeit [min]
Stufe 2		120,0	2,0
Stufe 2	10,0	120,0	1,5
Stufe 3	2,5	180,0	3,0
Stufe 4	8,0	305,0	10,0

## - Bedingungen des GC-MSD für Polyurethane:

Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 5890 Series II  
 Detektor: HP 5989 A Mass Selective Detector; 70 eV; SCAN-Modus  
 Trennsäule: Restek Rtx-200; Phase: Crossbond<sup>®</sup> trifluoropropylmethylpolysiloxan;  
 60 m Länge; 0,32 mm Innendurchmesser; 0,25 µm Filmdicke; polar  
 Trägergas: Helium, Gasfluss: 1,27 ml min<sup>-1</sup>.  
 Injektor: 2 µl; splitlos; 280 °C  
 Interface: 300 °C (Transfer Line)  
 Temperaturprogramm: Tabelle 3.3

**Tabelle 3.3:** GC-Temperaturprogramm für Polyurethane

Ofen	Heizrate [K min <sup>-1</sup> ]	Temperatur	Anhaltende Zeit [min]
Stufe 1		50,0	1,25
Stufe 2	10,0	135,0	1,00
Stufe 3	7,0	185,0	1,50
Stufe 4	10,0	305,0	11,00

### 3.2.4 Quantifizierung der Zersetzungsprodukte

Zur Quantifizierung der Hauptverbrennungsprodukte wurden die erhaltenen Extrakte mittels GC-MSD analysiert. Die Quantifizierung der detektierten Verbindungen erfolgte in vier Schritten:

- Vergleich der aufgezeichneten Massenspektren mit Bibliothekspektren (s. 3.2.3).
- Injektion der vorgeschlagenen reinen Substanzen (Standards) und Vergleich der erhaltenen Massenspektren mit denjenigen der untersuchten Extrakte.
- Vergleich der Retentionszeiten der Analyte mit denjenigen der Einzelsubstanzen.
- Quantifizierung über die Methode des internen Standards und die Peakfläche.

Die Auswertemethode mit internem Standard (ISTD) bietet den Vorteil, dass die Auswirkungen von möglicherweise nicht konstanten Analysenbedingungen kompensiert werden. Voraussetzung dafür ist, dass der Peak der Standardverbindung sich nicht mit den anderen Peaks im Chromatogramm überlagert. Als ISTD wurde Cyclododecan eingesetzt.

Für die Bestimmung der relativen Responsfaktoren der zu quantifizierende Substanzen wird eine Standardlösung, die die Referenzsubstanzen sowie den internen Standard enthält, erstellt. Die relativen Responsfaktoren berechnen sich dann zu:

$$R_j = \frac{A_{\text{ISTD}} \cdot C_j}{A_j \cdot C_{\text{ISTD}}}$$

- mit
- $R_j$ : Relativer Responsfaktor der Komponente j
  - $C_j$ : Konzentration der Komponente j in der Standardlösung
  - $A_{\text{ISTD}}$ : Peakfläche des internen Standards im Standardchromatogramm
  - $C_{\text{ISTD}}$ : Konzentration des internen Standards in der Standardlösung
  - $A_j$ : Peakfläche der Komponente j im Standardchromatogramm

Die Konzentration jeder identifizierten Komponente berechnet sich zu:

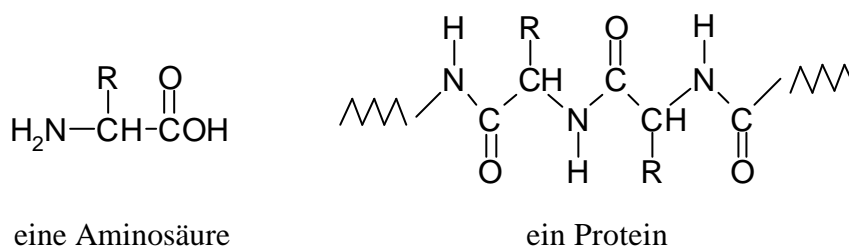
$$C_j = \frac{A_j \cdot C_{\text{ISTD}} \cdot R_j}{A_{\text{ISTD}}}$$

mit  $C_j$ : Konzentration der Komponente j in der Probe  
 $A_j$ : Peakfläche der Komponente j im Probenchromatogramm  
 $C_{\text{ISTD}}$ : Konzentration des internen Standards in der Probe  
 $R_j$ : Relativer Responsfaktor der Komponente j  
 $A_{\text{ISTD}}$ : Peakfläche des internen Standards im Probenchromatogramm

### 3.3 Untersuchte Kunststoffe

#### 3.3.1 Aliphatische Polyamide

Die Polyamide sind die bekannteste Gruppe der thermoplastischen Polykondensate, d.h. lineare Polymere, die üblicherweise durch Polykondensationsreaktionen bifunktioneller Grundmoleküle gebildet werden. In der Natur kommen die Polyamide als Proteine vor, die Hochpolymere aus Aminosäurebausteinen sind (Abbildung 3.6). Die räumliche Anordnung der Amidgruppen [-CO-NH-] verleiht diesen Biomoleküle eine relativ starre Struktur, die verantwortlich für ihre spezielle Eigenschaften ist.



**Abbildung 3.6:** Struktur eines Proteins

Das erste synthetische Polyamid wurde 1930 (im Form eines PA 66-Fadens) von einer Gruppe von Forschern bei Du Pont de Nemours (USA) hergestellt. Die Gruppe wurde von *W. H. Carothers* geleitet und wollte die Zusammenhänge verschiedener Polymerisationsreaktionen erkunden. Es dauerte aber fünf weitere Jahre, bis *Carothers* aus Hexamethyldiamin

und Adipinsäure die ersten verwendbaren PA 66-Fäden erhielt. Zwei Jahre später entwickelte *P. Schlack* bei der I. G. Farben AG (Deutschland) ein Polyamid aus anderen Ausgangsstoffen: das Polyamid 6, erzeugt durch Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam. Beide Polyamide haben sehr schnell eine große Bedeutung in der Textilindustrie erlangt. *O. Bayer* kam etwa zur gleichen Zeit durch Polyaddition von Diisocyanat und Dialkoholen (Diolen) zu den verwandten linearen Polyurethanen<sup>[62]</sup>.

Nach ihrem Aufbau unterscheidet man zwei Gruppen von Polyamiden:

1. Wenn die Polymerkette aus einem Grundbaustein aufgebaut ist, dann liegt ein Polylactam vor, wie im Falle des PA 6, PA 11 oder PA 12,
2. Wenn die Molekülketten aus zwei Grundbausteine bestehen, dann liegt ein Nylon vor, wie z.B. beim PA 66, PA 610 und PA 612\*.

Von den zahlreichen Herstellverfahren für lineare Polyamide sind drei von technischer und wirtschaftlicher Bedeutung<sup>[62]</sup>:

- Polykondensation von Dicarbonsäuren und Diaminen auf dem Wege über ein sog. AH-Salz im wässrigen Medium,
- Polykondensation von  $\omega$ -Aminosäuren und
- Ringöffnung und Polymerisation (bzw. Polyaddition) ihrer Lactame bei Anwesenheit von Wasser oder bei Abwesenheit von Wasser durch anionische bzw. kationische Schnellpolymerisation.

**Tabelle 3.4:** Struktur der untersuchten Polyamide

Polyamid	Struktur	Verhältnis CH <sub>2</sub> :CONH	Ausgangsprodukt(e)
PA 6	[-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CO-]	5	$\epsilon$ -Caprolactam
PA 12	[-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CO-]	11	$\omega$ -Lauryllactam
PA 66	[-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NH-CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CO-]	5	Hexamethyldiamin; Adipinsäure
PA 612	[-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NH-CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CO-]	8	HMDA; Dodecandisäure

\* Die nachgestellten Zahlen bedeuten die Anzahl der Kohlenstoffatome in den monomeren Ausgangsstoffen. Bei zwei Zahlen steht die erste für das Diamin, die zweite für die Dicarbonsäure

Das Verhalten der Polyamide wird wesentlich durch die Amidgruppe bestimmt. Sie verbindet die Reste der beiden Komponenten bzw. Anfang und Ende eines aufgesprengten Ringes. Der Abstand der Amidgruppen wirkt sich auf die intermolekularen Kräfte aus. Wie die Tabelle 3.4 zeigt, ist er bei PA 12 mehr als doppelt so groß wie bei PA 6. Deshalb sind bei PA 12 wesentlich geringere Kohäsionskräfte wirksam. Die Wasseraufnahme ist jedoch wegen des „polyethylenähnlichen“ Aufbaues geringer. Die Anzahl der Methylengruppen zwischen den Amidgruppen wirkt sich ebenfalls auf die Schmelztemperatur aus. Polymere mit gerader Anzahl von CH<sub>2</sub>-Gruppen schmelzen bei höherer Temperatur als die mit ungerader Anzahl. Die Ursache bilden die sich jeweils gegenüberliegenden Molekülgruppen, weil zwischen die NH- und O-Gruppen sich Wasserstoffbrücken von sehr kurzer Länge bilden.

Zu den vorwiegend als Spinnfaserrohstoff dienenden Polyamiden gehören auch das PA 7 und das PA 9 aus der ehemaligen Sowjetunion. Von den übrigen PA-Typen haben PA 11, PA 12, PA 69, PA 610, PA 612 und die Copolyamide PA 66/610/6 als technische Formmassen Bedeutung erlangt.

### 3.3.2 Copolymere des Acrylnitrils

#### 3.3.2.1 Polyacrylnitril (PAN)

Acrylnitril [CH<sub>2</sub>=CH-CN] wird aus Acetylen bzw. Ethylenoxid und Cyanwasserstoff hergestellt und ist sehr reaktiv, deswegen kann es nur nach Zugabe von Polymerisationsinhibitoren gelagert werden. Die Polymerisation von Acrylnitril führt zu Polyacrylnitril (PAN). Dieses Polymer gehört zu der Gruppe der Polyacrylate, die sich auf der Grundlage von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie vor allem deren Ester zusammensetzen. Polyacrylnitril ist in erster Linie ein Rohstoff für die Herstellung synthetischer Fasern.

*H. Rein* schuf im Jahre 1942 im damaligen IG-Werk Bitterfeld, die Voraussetzungen für die großtechnische Herstellung von PAN-Spinnfasern. Dimethylformamid (DMF) diente als Lösemittel des Polymeren. Der Zweite Weltkrieg verhinderte eine industrielle Nutzung dieses Verfahrens in Deutschland. So kam es, dass Du Pont (USA) bereits Anfang der Vierzigerjahre die erste großtechnisch hergestellte PAN-Faser auf den Markt bringen konnte <sup>[62]</sup>.

PAN und seinen Modifikationen haben als formbare thermoplastische Kunststoffe große Bedeutung erlangt. Acrylnitril spielt als Comonomer bei der Herstellung von SAN, ABS, MABS und ASA eine große Rolle (Abbildung 3.7). Acrylnitril in Verbindung mit Styrol führt zu SAN; SAN in Verbindung mit Butadien (Kautschuk) führt zu ABS und ABS in Verbindung mit Methylmethacrylat führt zu MABS. Wenn SAN mit einem Acrylesterelastomeren aufgepfropft wird entsteht ASA, gleichsam einem witterungsbeständigen ABS. In Verbindung mit Butadien führt AN zum Nitrilkautschuk.

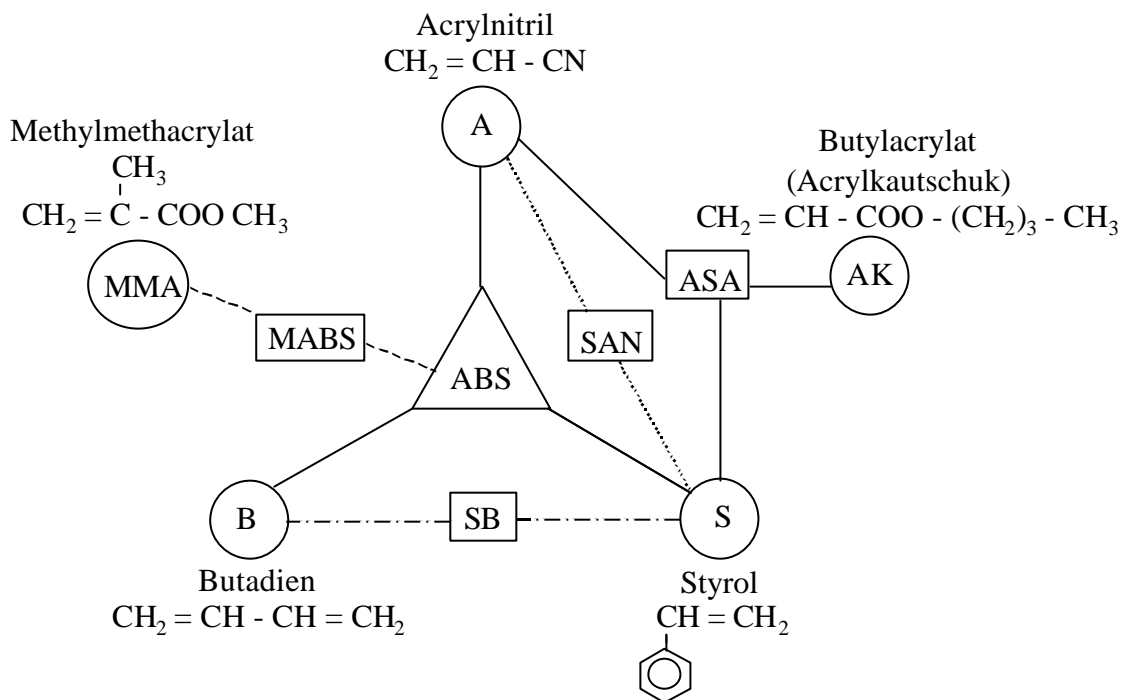


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der AN-Copolymere <sup>[62]</sup>

### 3.3.2.2 Styrol/Acrylnitril-Copolymere (SAN)

Die SAN-Formmassen weisen üblicherweise einen Acrylnitril Gehalt von 24% auf. Diese Zusammensetzung wird bevorzugt, weil das Verhältnis 76/24 von Styrol/Acrylnitril ein azeotropes Gemisch bildet, bei dem die Konzentration in der Lösungsphase und im Copolymeren gleich ist. Dabei sind 38,3 Mol-% Acrylnitril statistisch über die Molekülkette verteilt. Anderes gesagt, von fünf Styrol-Bausteinen werden zwei durch Acrylnitril ersetzt. Bei 33,7% Acrylnitril-Massegehalt beträgt das Molverhältnis der beiden Monomeren 1:1. Bei höherem AN-Gehalt bilden sich mehr Acrylnitrilsequenzen.



SAN zeichnet sich im Vergleich zu Normal-Polystyrol durch folgende Eigenschaften aus:

- Höhere Steifheit, Härte, Zähigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit und
- Höhere Beständigkeit gegen Öle, Fette und Aromastoffe.

### 3.3.2.3 Acrylnitril/Polybutadien/Styrol-Propfpolymer (ABS)

Die ABS Harze stellen eine wertvolle Mischung von Harz und Elastomer dar. Die Bezeichnung ABS setzt sich aus den Anfangsbuchstaben der drei Grundmonomere zusammen, aus denen dieser Kunststoff hergestellt wird: Acrylnitril, Butadien und Styrol. Die ersten ABS Harze wurden in den Fünfzigerjahren hergestellt.

Es gibt zwei wichtigen Herstellverfahren für ABS:

1. Propfpolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf einen vorgelegten Polybutadienlatex; das erhaltene Propfpolymerisat wird mit einem getrennt hergestellten SAN-Latex abgemischt, koaguliert und getrocknet und
2. Propfpolymer und SAN werden getrennt hergestellt, isoliert und getrocknet, schließlich nach dem Abmischen granuliert.

Copolymere des Styrols mit Acrylnitril oder anderen Vinylen unterscheiden sich so vorteilhaft von Styrol-Homopolymeren, dass es nahe lag, diese Produkte durch schlagfestes Modifizieren in ähnlicher Weise abzuwandeln wie das Homopolymer. Unter den zahlreichen Modifikationen haben die ABS-Propfpolymer die größte technische Bedeutung erlangt. Wie beim SB sind durch die Wahl des Kautschuks, Abwandlungen der Glasübergangstemperatur und damit der Schlagzähigkeit in der Kälte oder durch teilweisen Austausch von Styrol durch  $\alpha$ -Methylstyrol und damit der Formbeständigkeit in der Wärme möglich. Bei ABS darf allerdings nur ein Butadien-Kautschuk verwandt werden, um der Kurzbezeichnung gerecht zu werden. Unter den Copolymeren des Butadiens wird Nitrilkautschuk bevorzugt. Um eine klare Eigenschaftstrennung von SB zu gewährleisten, enthält die Gerüstphase von ABS 20 bis 30 % Acrylnitril-Massegehalt. Nicht mit Butadienkautschuken elastifizierte Produkte werden als AXS-Produkte bezeichnet. Dabei steht das X als Symbol für die Elastomerkomponente, die im Einzelfall näher zu beschreiben ist. Die überragenden Eigenschaften des ABS sind hohe Festigkeit, Schlagfestigkeit und Oberflächenhärte.

#### 3.3.2.4 Copolymere aus Methylmethacrylat und ABS (MABS)

ABS-Kunststoffe können wegen ihres Butadiengehaltes nicht transparent hergestellt werden. Bemühungen um eine Lösung dieser Aufgabe, bei der die vorzüglichen mechanischen Eigenschaften der ABS-Kunststoffe mit der Transparenz verbunden sein sollten, führten zu partiellen Substitution von Acrylnitril und Styrol durch Methylmethacrylat. Das Ergebnis sind Zweiphasensysteme aus vier Komponenten, MABS. Die Wirkungsweise der verschiedenen Komponenten zeigt die Abbildung 3.7. In den bisher bekannt gewordenen Formmassen dieser Art sind wichtige Bausteine wie Styrol, Acryl- bzw. Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril und Butadien enthalten. Die MABS-Polymere vereinigen mit einer glasklaren Transparenz eine überraschend hohe Festigkeit und Wärmestandfestigkeit.

#### 3.3.2.5 Acrylnitril/Styrol/Acrylester-Pfropfpolymere (ASA)

Die ASA-Pfropfpolymere werden durch Copolymerisieren von Styrol und Acrylnitril unter Beifügung einer gepfropften Elastomerkomponente auf Acrylesterbasis hergestellt. Die Elastomerkomponente ist in Form sehr kleiner Partikel gleichmäßig im SAN-Gerüst verteilt und durch die aufgepfropften SAN-Ketten damit verbunden. Die ASA-Pfropfpolymere werden wegen ihrer butadienfreien Elastomerkomponente vor allem zur Herstellung von Funktions- und Fertigteilen für Außenanwendungen verwendet.

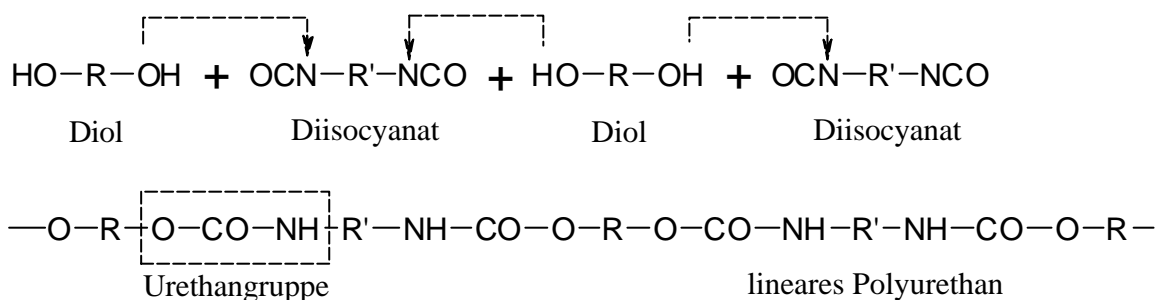
Ihre Eigenschaften sind:

- Hohe Zähigkeit, Steifheit, Thermostabilität und Chemikalienresistenz sowie
- Hohe Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse, Alterung und Vergilben.

### 3.3.3 Thermoplastische Polyurethane

#### 3.3.3.1 Polyurethane

Die Polyurethane sind Polyaddukte aus Polyisocyanaten und Polyolen (Abbildung 3.8). Die Polyaddition als Grundkonzept wurde seit 1937 von *O. Bayer* und seinen Mitarbeitern in der IG-Farbenindustrie (Leverkusen) in den Diisocyanat-Polyadditionsverfahren, der sog. Polyurethanchemie, verwirklicht <sup>[62]</sup>. Die Urethangruppe [-O-CO-NH-] ist kennzeichnend für die PU-Kunststoffe. Die außerordentliche Vielfalt der Polyurethane, hat zu zahlreichen Anwendungen geführt, allen voran die PU-Schaumstoffe. Im einzelnen sind dies: a) Elastomere (vernetzte und thermoplastische), b) Weichschaumstoffe, c) Hartschaumstoffe, d) Strukturschaumstoffe (Integralschaumstoffe), e) Gießharze, f) Lacke und Klebstoffe und g) lineare Polyurethane.



**Abbildung 3.8:** Struktur eines linearen Polyurethanes

Für die PU-Chemie sind die niedermolekularen Diisocyanate von großer Bedeutung geworden. In der PU-Chemie werden hauptsächlich das Diisocyanat-toluol (TDI) und das 4,4'-Diisocyanat-dipheynylmethan (MDI) eingesetzt. Im Gegensatz zu den Isocyanaten sind die Reaktionsmittel zum Vernetzen von Polyurethanen, z.B. Polyester und Polyether, höhermolekulare Stoffe.

Als Reaktionspartner der Di- und Polyisocyanate für die Herstellung von Polyurethanen dienen Polyhydroxylverbindungen, d.h. Substanzen, die Hydroxyl (-OH)-Endgruppen enthalten. Die Anzahl der OH-Gruppen beträgt mindestens zwei je Molekül. Chemische Struktur und Molekülgröße beeinflussen wesentlich die Eigenschaften der damit hergestellten Polyurethane. Die molare Masse der Polyhydroxylverbindungen beträgt 400 bis 6000. Sie stehen damit zwischen den nieder- und hochmolekularen (>10000) Stoffen. Es handelt sich um Gemische von

Polymer-Homologen mit einer mittleren molaren Masse. Die Forderung technisch leichter und wirtschaftlicher Darstellbarkeit erfüllen die Polyester, Polyether und einige Naturstoffe.

Die Polyester weisen in ihrem Molekül mehrfach die Estergruppierung [-O-CO-] auf. Sie werden durch verschiedene Herstellungsmethoden synthetisiert, wobei die wichtigste Methode die Veresterung von Polycarbonsäuren mit Polyhydroxyverbindungen ist. Bei diesem Polykondensationsverfahren bildet sich aus einer organischen Säure, z.B. Adipinsäure, und einem mehrwertigen Alkohol (Diol) z.B. Diethylenglycol, ein höhermolekularer Polyester. Wird das Diol teilweise durch ein Triol, z.B. triethylenglycol, ersetzt, dann entsteht ein verzweigter Polyester. Als Dicarbonsäuren werden vorwiegend Adipin- und Phtalsäure verwendet.

Die Ether kann man als Anhydride der Alkohole auffassen. Je nachdem, ob die Alkylgruppen gleich oder verschieden sind, spricht man von einfachen (R-O-R) oder von gemischten Ethern (R-O-R'). Die Polyether sind Polymersitationsprodukte von Epoxiden, die eine typische Ringstruktur aufweisen. Für die Polyurethan-Chemie sind die Umsetzungsprodukte des 1,2-Propylenoxides und des Tetrahydrofurans am wichtigsten. Mit Wasser als Startsubstanz entstehen zwei ständige OH-Gruppen, somit ein Diol. Wird an Stelle eines Produktes mit zwei einer mit drei oder mehr aktiven H-Atomen als Startmolekül benutzt, dann entstehen verzweigte Polyether analog den Polyestern.

### 3.3.3.2 Thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU)

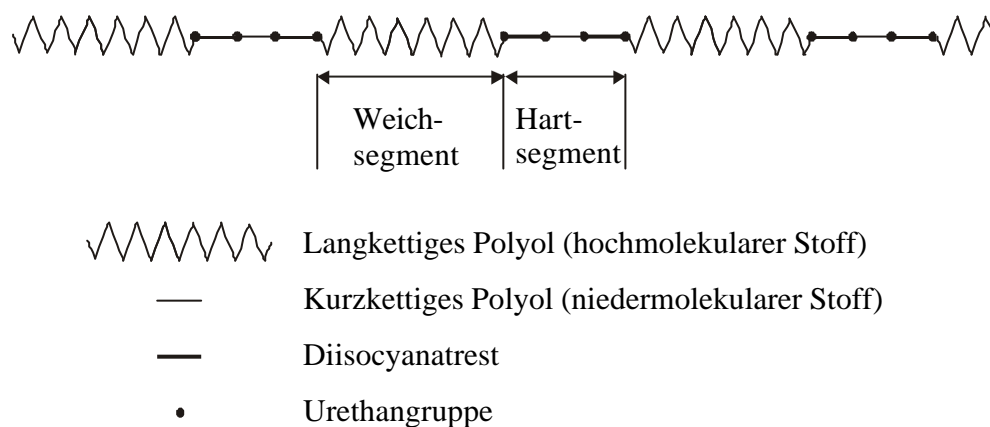
Die thermoplastischen Polyurethan-Elastomere (TPU) sind die ältesten in der Gruppe der thermoplastischen Elastomere (TPE). TPU wurden erstmals in den Fünfzigerjahren von Forschern der Bayer AG beschrieben. Anfang der Sechzigerjahre brachten außer der Bayer AG auch die Elastogran PU-Chemie sowie US-Firmen TPU-Typen auf den Markt <sup>[62]</sup>. Die TPU sind wie alle Kunststoffe dieser Familie Polyaddukte aus Polyisocyanaten und Polyolen. Das gummiähnliche Verhalten resultiert aus dem segmentierten Aufbau der Makromoleküle <sup>[63]</sup> (Abbildung 3.9). Das Hartsegment wird aus Diisocyanat und einem Kettenverlängerer, beispielsweise MDI + Butandiol 1,4 (B14) gebildet. Als Weichsegment dienen langkettige Polyole. Sie bilden eine Art chemisch gebundener Weichmacher.

Außer MDI (4,4'-Diisocyanat-diphenylmethan), als dem am häufigsten verwendeten Diisocyanat, können auch HDI (Hexamethylen-diisocyanat) und IPDI (Isopren-Diisocyanat) als

Hartsegmentkomponente verwendet werden. Kurzkettige Diole, vorwiegend Butandiol 1,4, seltener Ethandiol 1,2 oder Hexandiol 1,6 dienen als Ausgangsprodukte für die Herstellung der Polyesterpolyole (Butandiol 1,4-Polyadipat oder Ethandiol-butandiol 1,4-Polyadipat).

Die thermoplastischen Polyurethane zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Hohe Zugfestigkeit, Reißdehnung, Flexibilität und Dauergebrauchstemperatur,
- Hohe Beständigkeit gegen Öle, Fette, viele Lösemittel und gegen energetische und UV-Strahlung sowie
- Frei von Weichmacher.



## 4. ALIPHATISCHE POLYAMIDE

### 4.1 Überblick über die Zersetzung aliphatischer Polyamide

Die thermische Zersetzung aliphatischer Polyamide wurde systematisch und intensiv in der Vergangenheit untersucht <sup>[64-92]</sup>. Die Abspaltung der anorganischen Gase NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> und in einem geringen Umfang HCN wurde in der Literatur beschrieben <sup>[64-71]</sup>. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) und ihre stickstoffhaltigen Derivate (N-PAH) sind auch bei der Zersetzung amidhaltiger Polymeren gefunden worden <sup>[18]</sup>. Eine Veröffentlichung über die chemische Natur und Toxizität der Pyrolyse- und Verbrennungsprodukte von Polyamiden (u.a.) listete ausführlich die entstandenen Produkte auf und verglich deren Toxizität mit der von natürlichen Materialien (z.B. Holz), ohne signifikante Unterschiede finden zu können <sup>[15]</sup>. Die ökotoxikologische Bewertung der Kondensate von Noryl GTX (ein Polymerblend basierend aus Polyphenylenoxid, PA 6 und PA 66) zeigte ebenfalls Toxizitäten auf, die in der gleichen Größenordnung wie die der Kondensate des Buchenholzes lagen <sup>[23]</sup>.

Es ist bekannt, dass  $\epsilon$ -Caprolactam mit Ausbeuten von bis zu 85 % als Hauptzersetzungsprodukt von PA 6 abgespalten wird <sup>[72-80]</sup>. Darüber hinaus sind Oligomeren, aliphatische Nitrile und Produkte mit Vinylkettenenden gefunden worden <sup>[74-76, 81]</sup>. PA 66 eliminiert hauptsächlich Cyclopentanon als organisches Hauptabspaltungsprodukt <sup>[72, 74-75, 82-84]</sup>, aber das cyclische Monomer aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin (HMDA), einige aliphatische Kohlenwasserstoffe, Nitrile und Dinitrile sowie Produkte mit Vinylenden wurden registriert <sup>[74, 81-82, 85]</sup>. Für PA 12 wurden das Lauryllactam und einige Di- und Trimere als primäre Produkte des thermischen Abbaus geschildert <sup>[75, 85-87]</sup>. Die Bildung des Lactams erfolgt mit geringeren Ausbeuten als im Falle des PA 6, da die hohen Temperaturen die Rückbildung des länger kettigen Lactams beeinträchtigen <sup>[74]</sup>. Andere Arbeitsgruppen fanden zusätzlich aliphatische Nitrile <sup>[81, 87]</sup> und einige aliphatische Kohlenwasserstoffe <sup>[74, 88]</sup>. Im Falle des PA 612 wird es angegeben, dass bei seinem thermischen Abbau cyclische Oligomere <sup>[75]</sup> entstehen. Die Bildung von Nitrilen, Dinitrilen <sup>[74]</sup> und aliphatischen Aminen <sup>[89]</sup> wurde ebenfalls festgestellt.

## 4.2 Thermische Analyse

Die Ergebnisse der TA-Messungen sämtlicher untersuchten Polyamide sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die TG- und Gram-Schmidt-Kurven der analysierten Polyamide sind im Anhang B zu finden.

**Tabelle 4.1:** TA-Daten der Polyamide in Stickstoff und synthetischer Luft

Polyamid	DTG <sub>Maximum</sub> [°C]	DTA <sub>Maximum</sub> [°C]	Dm [%]
PA 6 in N <sub>2</sub>	436	491	<b>Dm = 95,8</b>
PA 6 in Luft	423	---	89,8
	525	531	7,4
			<b>Dm = 97,2</b>
PA 12 in N <sub>2</sub>	446	483	<b>Dm = 96,7</b>
PA 12 in Luft	444	453	90,3
	510	522	6,2
			<b>Dm = 96,5</b>
PA 66 in N <sub>2</sub>	430	504	<b>Dm = 94,6</b>
PA 66 in Luft	434	443	86,2
	524	523	10,8
			<b>Dm = 97,0</b>
PA 612 in N <sub>2</sub>	440	486	<b>Dm = 96,9</b>
PA 612 in Luft	435	450	90,9
	526	521	6,5
			<b>Dm = 97,4</b>

### 4.2.1 Polyamid 6

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die TG-, DTG- und DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von Polyamid 6 in Stickstoff und synthetischer Luft.

Für PA 6 in Stickstoff ist eine beginnende Zersetzung bei etwa 335 °C zu beobachten. Beim Abbau zeigt sich nur eine deutliche Zersetzungsstufe mit DTG-Maximum bei 436 °C. Der dazugehörige Massenverlust beträgt ca. 96 %. Die DTA-Kurve lässt keinen deutlichen Peak während des Abbaus erkennen (obwohl ihr Verlauf deutlich exotherm ist); erst wenn die Zersetzung abgeschlossen ist (bei ca. 485 °C) zeichnet sich ein Maximum ab.

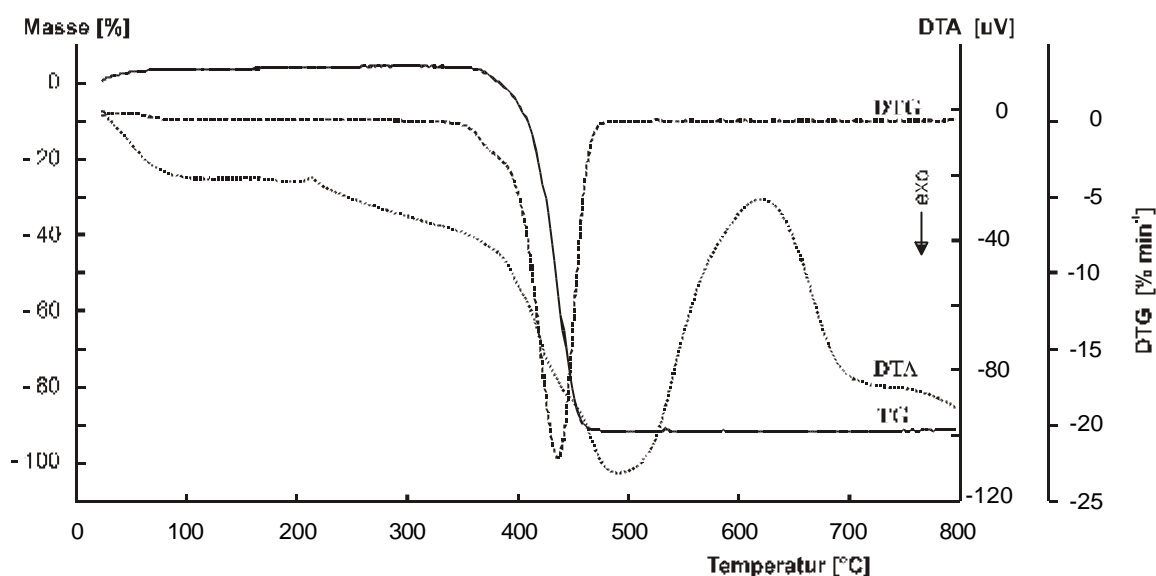


Abbildung 4.1: TA-Kurven von PA 6 in Stickstoff

Die Zersetzung in Luft vollzieht sich hingegen in zwei Stufen, wobei die zweite Stufe relativ klein ist. Die Maxima der DTG-Peaks, die die größte Stoffumsatzrate charakterisieren, sind bei ca. 423 °C und 525 °C zu finden. Die auftretenden Massenverluste betragen 90 % im Temperaturbereich 320 – 475 °C bzw. 7,5 % im Temperaturbereich 485 – 625 °C. Der Massenverlust der ersten Stufe in Luft ist daher um 6 % kleiner als in Stickstoff. Die DTA-Kurve zeigt nur einen stark exothermen Peak bei 531 °C, der gut mit dem zweiten DTG-Peak korrespondiert.

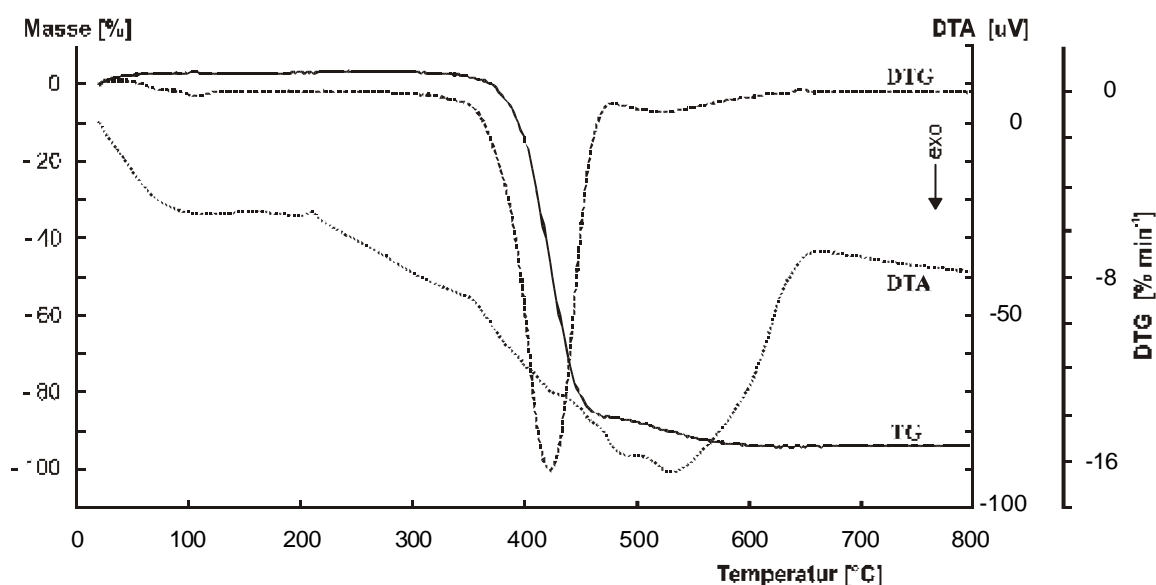
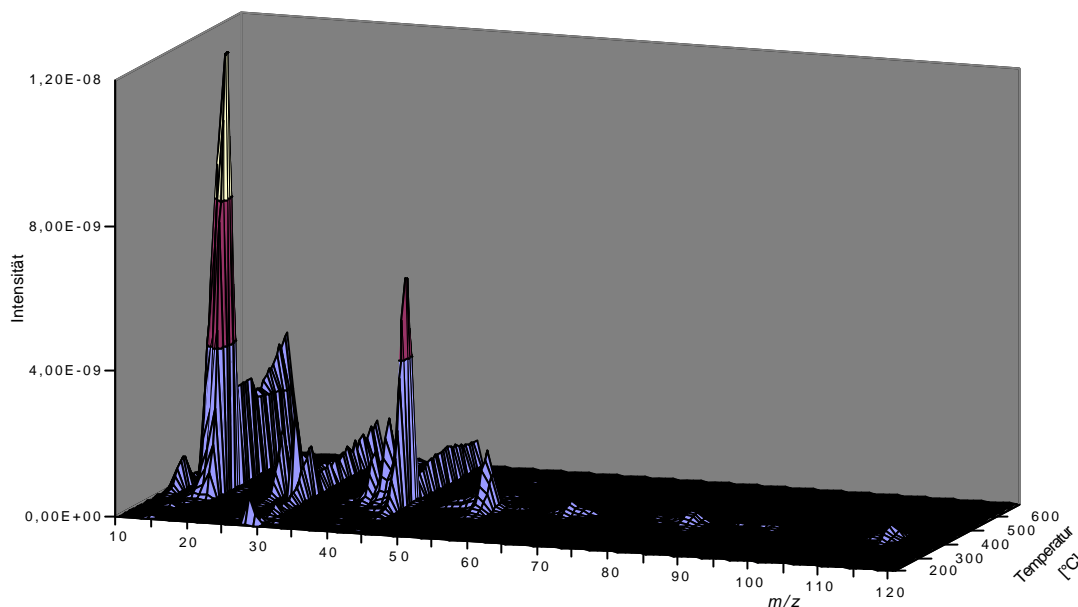


Abbildung 4.2: TA-Kurven von PA 6 in synthetischer Luft



Um die charakteristischen MS-Peaks in Verlauf der Zeit zu verdeutlichen, ist in Abbildung 4.3 das dreidimensionale MS-Spektrum der Zersetzungsprodukte des PA 6 in Stickstoff dargestellt.



**Abbildung 4.3:** 3D-Massenspektrum von PA 6 in Stickstoff

Abbildung 4.4 zeigt die Massenspektren der Abbauprodukte von PA 6 bei DTG-Maximum (441 °C) und Caprolactam nebeneinander dargestellt. Die Massen  $m/z$  16 ( $\text{NH}_2^+$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und 44 ( $\text{CO}_2$ ) weisen die größten Intensitäten auf. Das Signal mit  $m/z$  17 lässt sich schwer zuordnen, weil es sowohl von Wasser ( $\text{OH}^-$ ) als auch von Ammoniak ( $\text{NH}_3^+$ ) stammen könnte. Außerdem sind im Massenspektrum die Ionen mit der Masse  $m/z$  31, 42, 55, 67, 84 und 113 zu sehen, die dem Caprolactam ( $\text{M}^+ 113$ ) zuzuordnen sein dürften.

Aus den Ionenstromintensitätskurven können genauere Informationen über die temperaturabhängige Entstehung einzelner Zersetzungsprodukte gewonnen werden (s. Kapitel 3.1.3). Abbildung 4.5 zeigt die Entstehung von Wasser ( $m/z$  18) und Kohlendioxid ( $m/z$  44). Schon bei 360 °C wird die Freisetzung von Wasser registriert (abgesehen vom Verdampfen der anhaftenden Feuchte bei etwa 70 - 140 °C), der Hauptteil entsteht jedoch erst bei 439 °C. Bei etwas niedriger Temperatur (432 °C) erreicht die Freisetzung von Kohlendioxid ein Maximum.

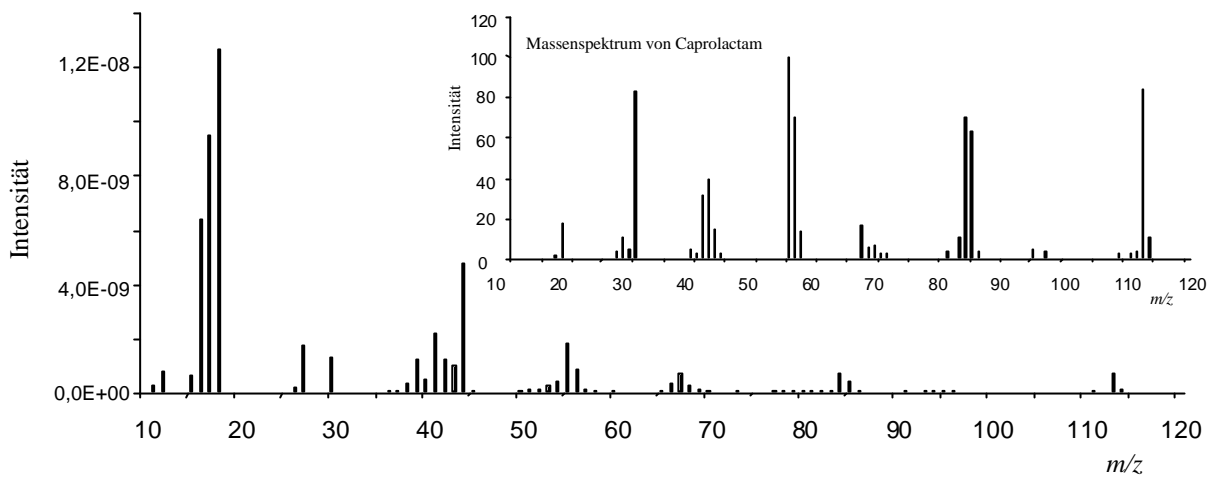


Abbildung 4.4: Massenspektren von PA 6 in Stickstoff bei 441 °C und Caprolactam

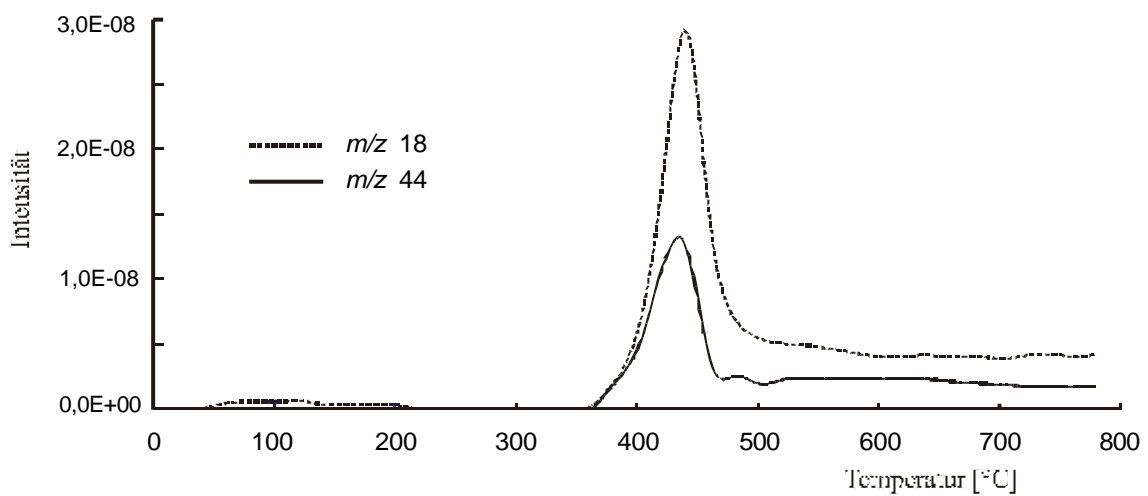


Abbildung 4.5: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  18 und 44 von PA 6 in  $N_2$

In der Abbildung 4.6 kann man die Entstehung stickstoffhaltiger Gase mit Masse  $m/z$  16 und 27 ( $NH_2^+$  und  $HCN$ ) als Funktion der Temperatur verfolgen.

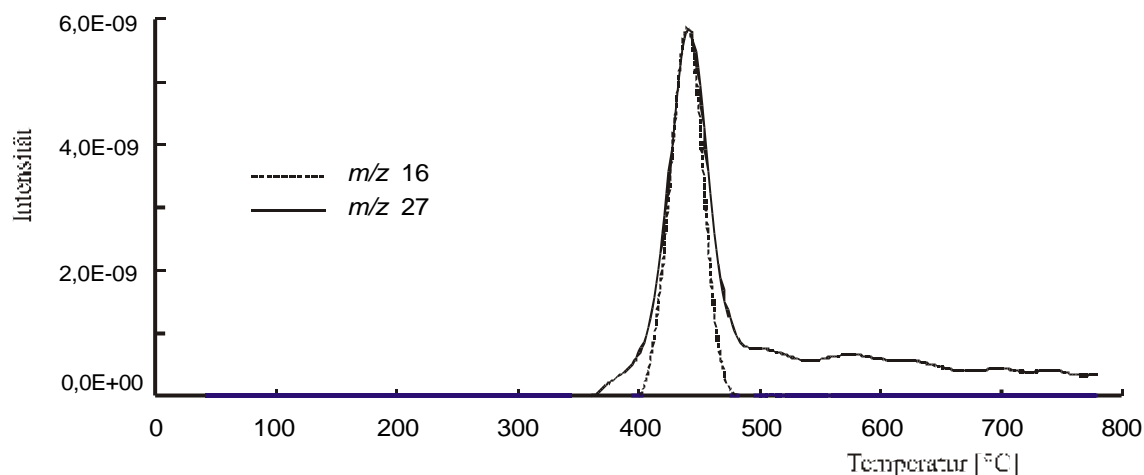


Abbildung 4.6: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  16 und 27 von PA 6 in  $N_2$

Bei 442 °C wird die höchste Intensität der Ionen mit Masse  $m/z$  55, 67, 84 und 113 (Caprolactam) registriert (Abbildung 4.7). Dies stimmt mit den Befunden der Untersuchungen im BIS-Ofen (s. Kapitel 4.3.1) überein, wo gezeigt werden konnte, dass Caprolactam als organisches Hauptprodukt der PA 6-Zersetzung entsteht.

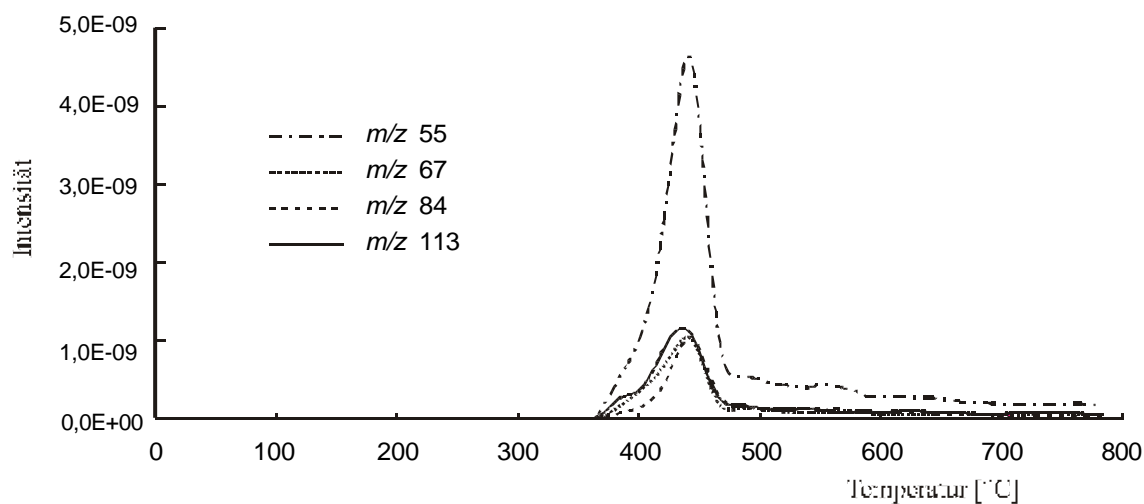
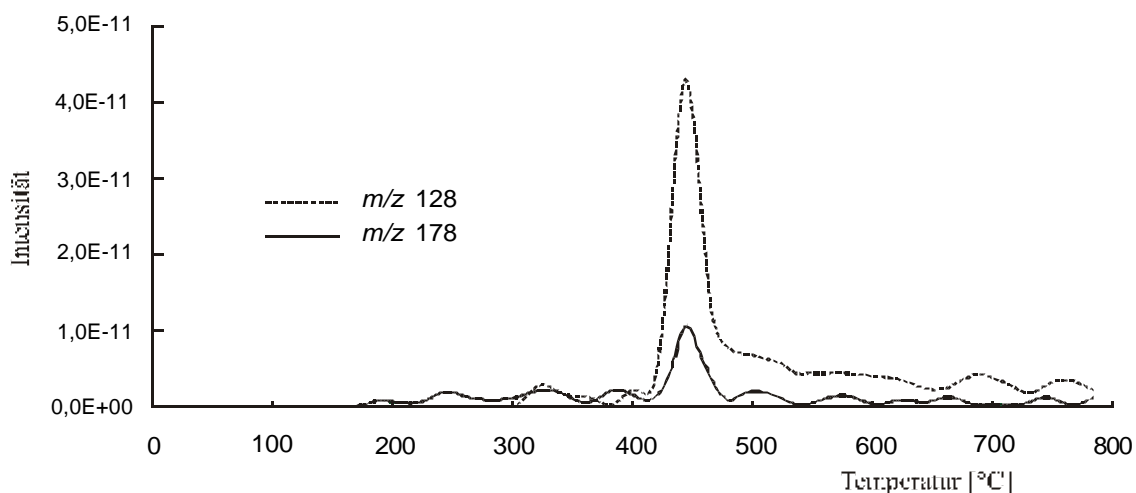


Abbildung 4.7: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  55, 67, 84 und 113 von PA 6 in  $N_2$

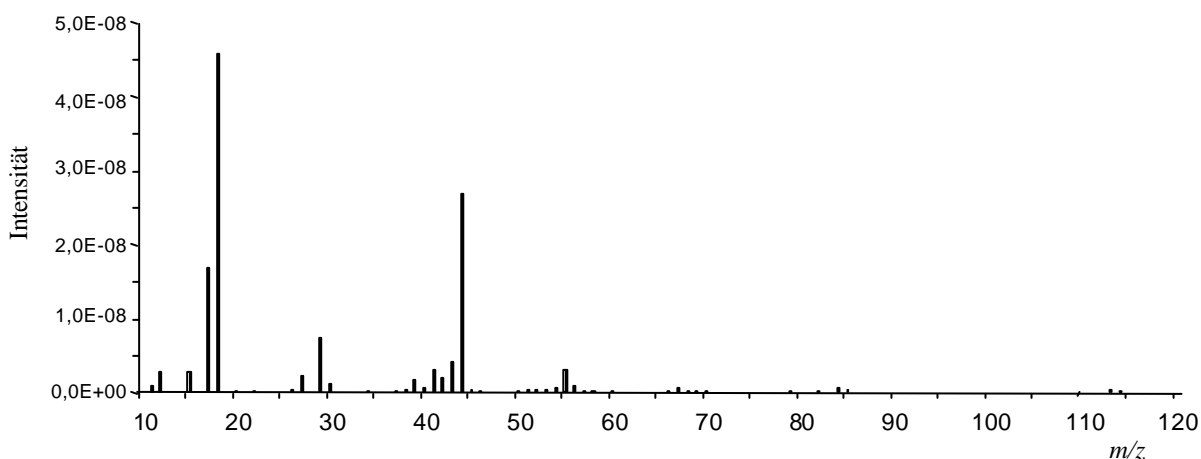
Erst bei 450 °C erreichen andere Fragment-Ionen, die größere Massen aufweisen ( $m/z$  128 und 178) und denen aromatische Verbindungen zugeordnet werden können (Naphthalin und Phenanthren), ein Maximum (Abbildung 4.8). Die Intensität dieser Ionen ist dennoch im Vergleich zu den Intensitäten der Massen  $m/z$  55, 67, 84 bzw. 113 sehr gering.



**Abbildung 4.8:** Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  128 und 178 von PA 6 in  $N_2$

In Luft unterscheidet sich das Massenspektrum des ersten Peaks (Abbildung 4.9) nicht wesentlich von dem oben dargestellten. Der Unterschied besteht in der höheren Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid, deren Bildung durch den Sauerstoff der Luft begünstigt wird. Das Intensitätsmaximum der Massen  $m/z$  18 und 44 wird bei ca. 427 °C erreicht, also bei einer um 10 °C niedrigeren Temperatur als in Stickstoff. Diese Ionen sind großenteils für den ersten Massenverlust verantwortlich, der sein Maximum ebenfalls in diesem Temperaturbereich hat.

Wie bei der Messung in Stickstoff werden die Ionen mit Masse  $m/z$  55, 67, 84 und 113 in der ersten Abbaustufe registriert, jedoch mit niedriger Intensität (Abbildung 4.10). Die Freisetzung dieser Ionen verursacht ebenfalls die erste Abbaustufe mit.



**Abbildung 4.9:** Massenspektrum von PA 6 in synthetischer Luft bei 421 °C

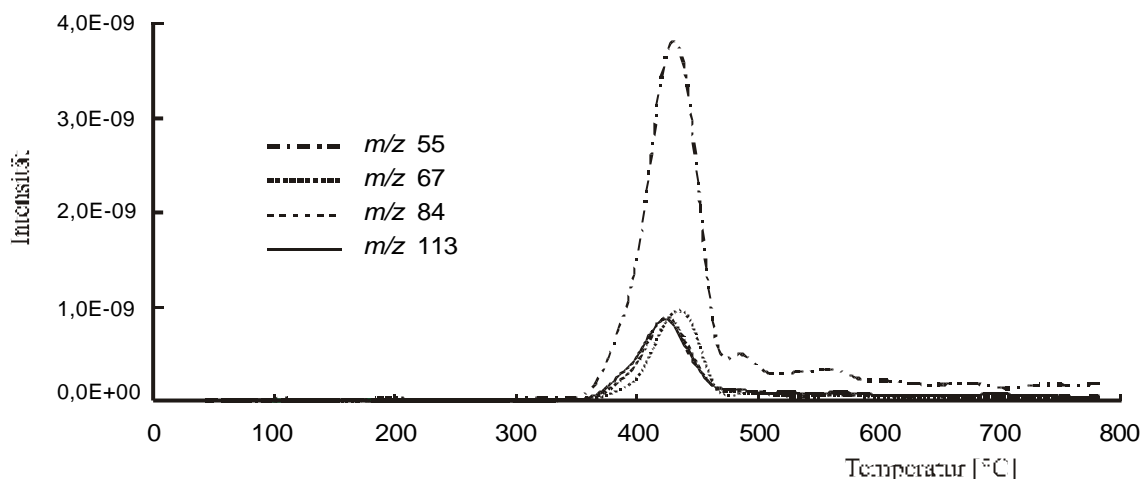


Abbildung 4.10: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  55, 67, 84 und 113 von PA 6 in Luft

Analog werden bei niedrigen Temperaturen die aromatischen Verbindungen registriert ( $m/z$  128 und 178), die ein Maximum bei  $235^{\circ}C$  erreichen. Im Unterschied zu der Zersetzung in Stickstoff werden beide Ionen in Luft mit deutlich geringerer Intensität nachgewiesen.

Die Ionenstromintensitätskurve für Kohlendioxid ( $m/z$  44) ergibt zwei Peaks mit Maxima bei  $430$  und  $520^{\circ}C$  (Abbildung 4.11), die mit den DTG-Maxima gut korrelieren. Das Kohlendioxid ist die einzige Verbindung, die dieses Verhalten aufweist und ist somit verantwortlich für die zweite Zersetzungsstufe in Luft. Dabei handelt es sich um oxidativen Abbau der verbliebenen Polyamidmatrix, die sich während der ersten Abbaustufe bildet. Diese Erkenntnis wird sowohl durch das bei  $530^{\circ}C$  aufgenommene Massenspektrum (Abbildung 4.12) als auch durch die Gram-Schmidt-Kurve (Abbildung 10.2, Anhang B) bestätigt.

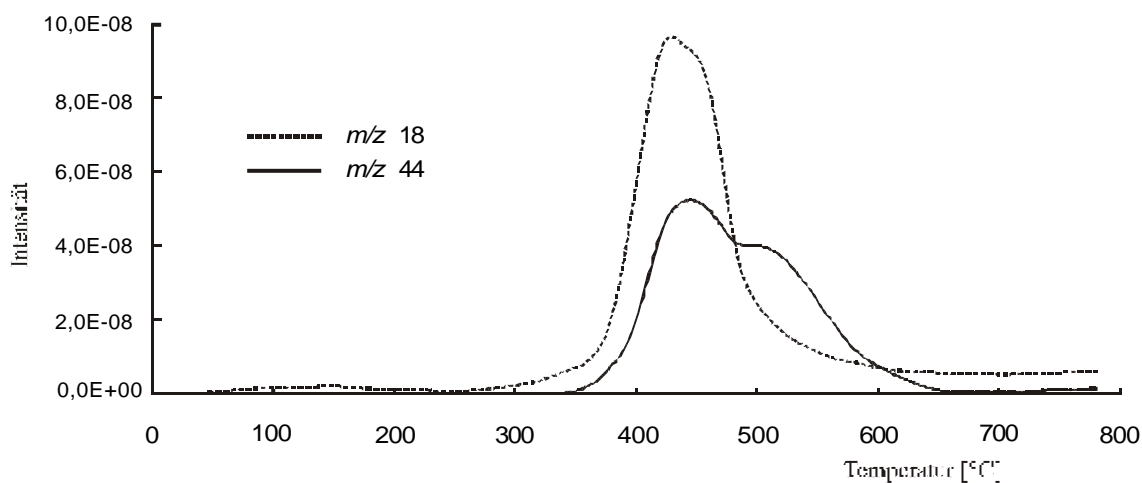


Abbildung 4.11: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  18 und 44 von PA 6 in Luft



### 4.2.2 Polyamid 12

Wie sich aus Abbildung 4.14 ergibt, erfolgt die Zersetzung von PA 12 in Stickstoff in nur einer Stufe, die sich zwischen 355 und 495 °C erstreckt. Das DTG-Maximum liegt bei 446 °C und der auftretende Massenverlust beträgt 97 %. In der DTA-Kurve zeichnet sich ein Maximum bei 483 °C ab, das eher das Ende der Zersetzung kennzeichnet.

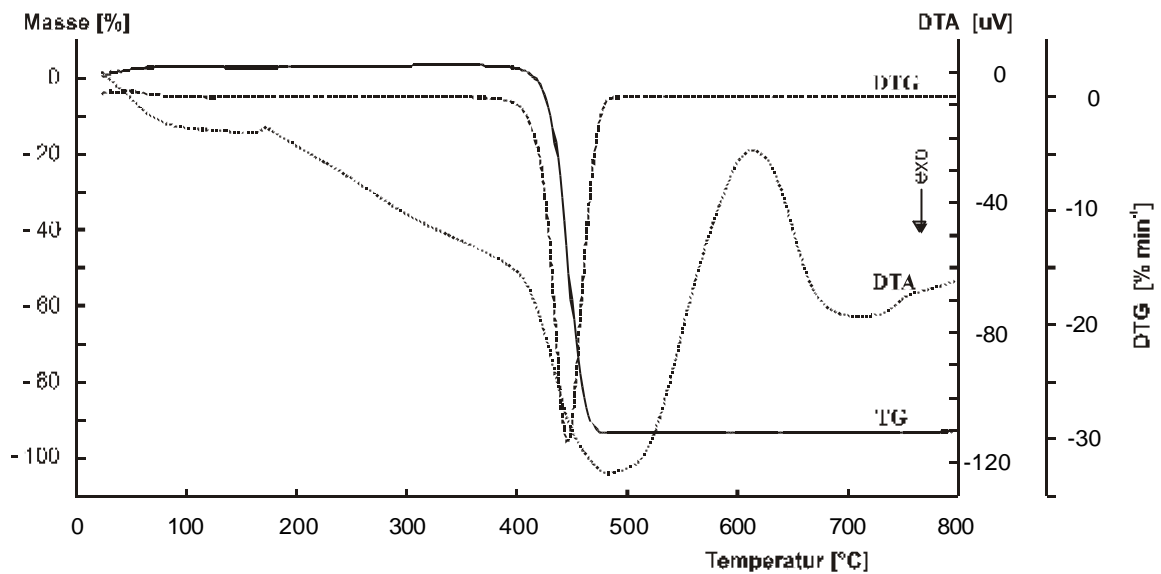


Abbildung 4.14: TA-Kurven von PA 12 in Stickstoff

Abbildung 4.15 zeigt ein bei 450 °C aufgenommenes Massenspektrum. Im Gegensatz zu PA 6 dominieren hier die Ionen mit der Masse  $m/z$  18 und 41 (Wasser und Acetonitril). Die Massen  $m/z$  16 und 27 sind den stickstoffhaltigen Gasen  $\text{NH}_2^+$  und  $\text{HCN}$  zuzuordnen. Analog zu PA 6 bildet sich das Ausgangsmonomer zurück, wie die Massen  $m/z$  39, 41, 55, 67, 86, 98 und 113 (aus Lauryllactam) bestätigen. Das Molekülion von Lauryllactam ( $m/z$  197) konnte nicht registriert werden, da der Messbereich zwischen 10 und 150 amu lag.

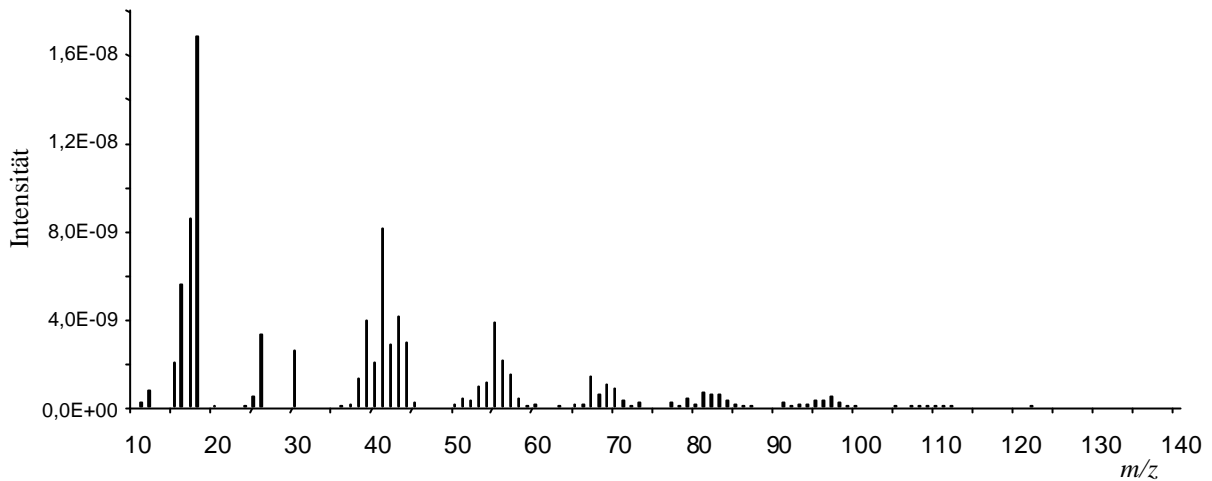


Abbildung 4.15: Massenspektrum von PA 12 in Stickstoff bei 450 °C

In Luft ergeben sich zwei Abbaustufen (Abbildung 4.16). Die erste Stufe beginnt bei 365 °C und endet bei 485 °C. Das Umsatzmaximum liegt bei 444 °C und die Massenänderung beträgt 90 %. Die zweite Abbaustufe erstreckt sich über den Temperaturbereich 485 – 630 °C mit einem Massenverlust von 6 %; ihr DTG-Maximum befindet sich bei 510 °C. Für die DTA-Kurve ergeben sich zwei exotherme Peaks bei 453 und 522 °C, die mit den DTG-Maxima gut korrelieren.

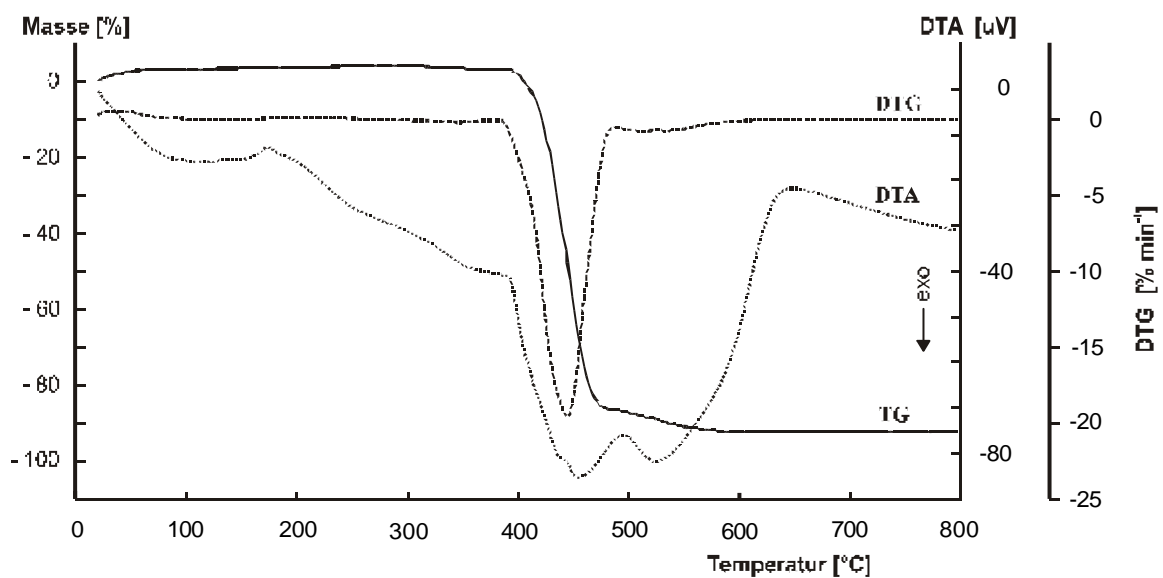


Abbildung 4.16: TA-Kurven von PA 12 in synthetischer Luft



Das Verhalten der Massenspektren von PA 12 in Luft stimmt mit dem von PA 6 überein, mit der umfangreichen Bildung von Wasser und Kohlendioxid in der ersten Abbaustufe und die Freisetzung von Kohlendioxid in der zweiten Abbaustufe.

In Abbildung 4.17 ist das 3D-IR-Spektrum der Abbauprodukte von PA 12 in Stickstoff gezeigt. Das IR-Spektrum bei DTG-Maximum zeigt dieselbe funktionelle Gruppen wie das Spektrum von PA 6 in Stickstoff. Der Unterschied besteht darin, dass die Lactamabsorption nicht so prägnant wie im Falle von PA 6 ist. Dies ist auf eine quantitativ kleine Bildung von Lauryllactam zurückzuführen (s. Kapitel 4.3.1). Die IR-Spektren in Luft gleichen den aufgenommenen Spektren von PA 6.

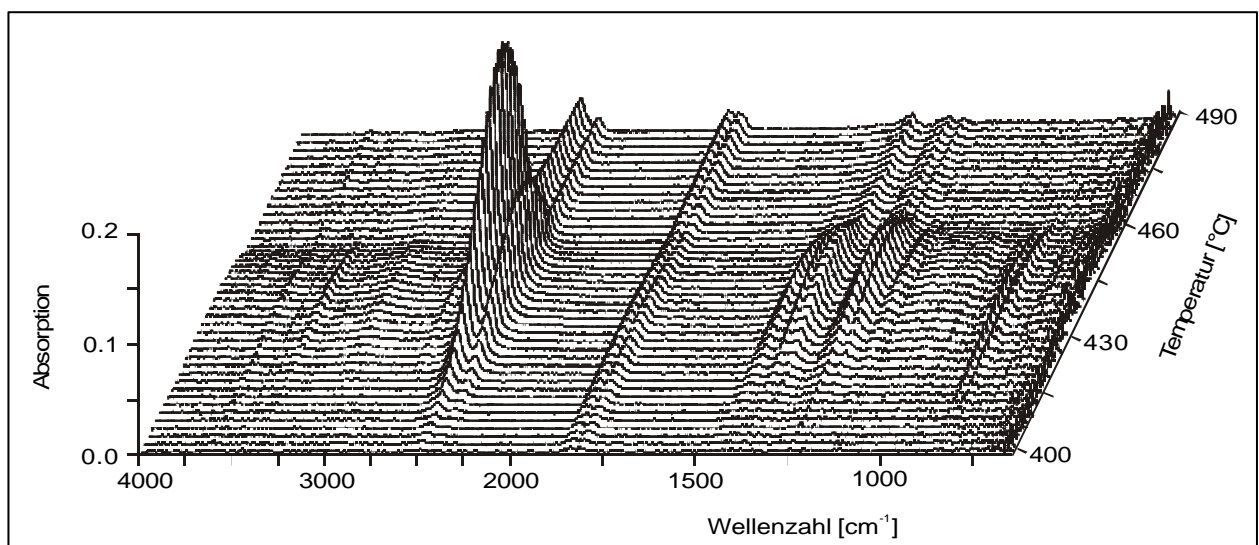


Abbildung 4.17: 3D-IR-Spektrum von PA 12 in Stickstoff

### 4.2.3 Polyamid 66

Abbildung 4.18 zeigt die TG-Kurven der thermischen Belastung von Polyamid 66 in Stickstoff. Beim Abbau ergibt sich nur eine Zersetzungstufe, deren Zersetzungstemperatur von 350 bis 485 °C reicht. Das Umsatzmaximum liegt bei 430 °C und der auftretende Gewichtsverlust beträgt ca. 95 %.

In Abbildung 4.19 sind die TG-Kurven von der PA 66-Zersetzung in Luft dargestellt. Die DTG-Kurve zeigt zwei Abbaustufen. Die Abbautemperatur der ersten Stufe reicht von 340 bis 480 °C. Das DTG-Maximum liegt bei 434 °C und der Massenverlust beträgt 86 %. Die zweite Abbaustufe erstreckt sich über den Temperaturbereich 480 – 625 °C mit einem Gewichtsverlust von 6 %; ihr DTG-Maximum befindet sich bei 524 °C. Zwei exotherme Peaks bei 443 und 523 °C, die sich in der DTA ergeben, korrespondieren gut mit den DTG-Maxima.

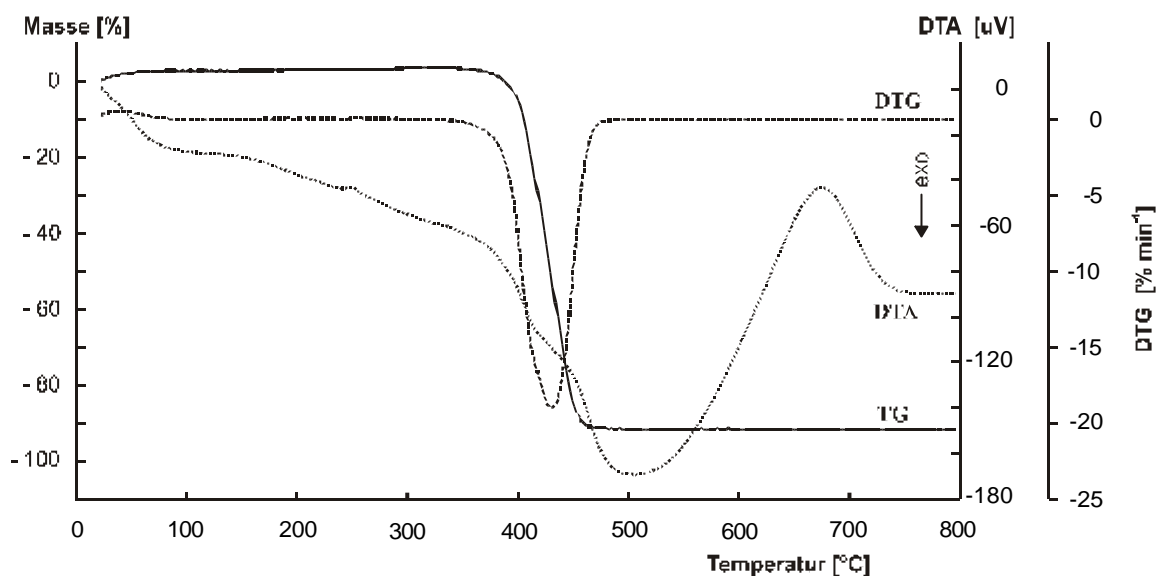


Abbildung 4.18: TA-Kurven von PA 66 in Stickstoff

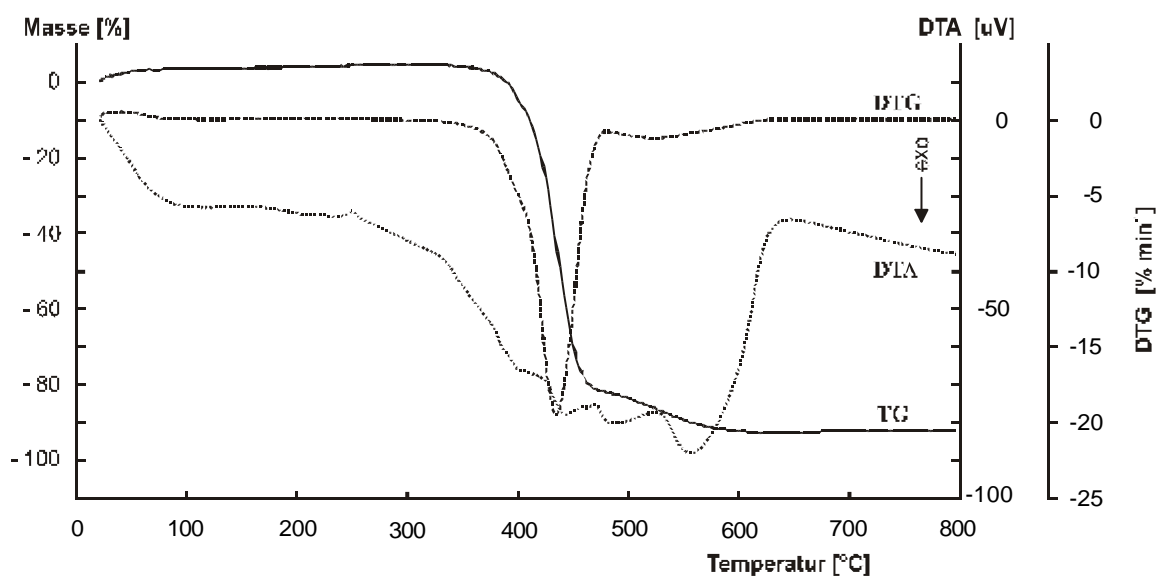
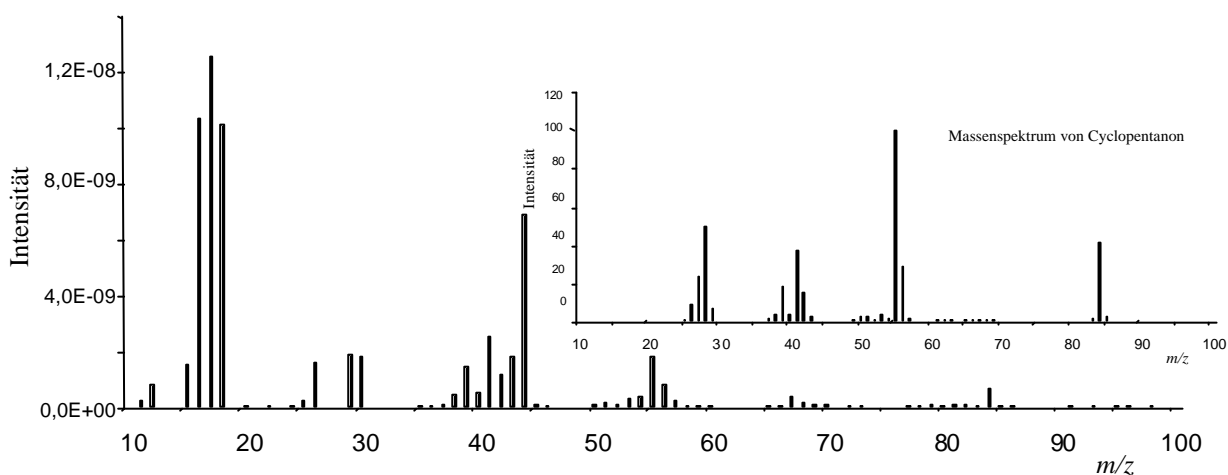


Abbildung 4.19: TA-Kurven von PA 66 in synthetischer Luft

Abbildung 4.20 zeigt die Massenspektren von Cyclopentanon und der Zersetzungsprodukte von PA 66 in Stickstoff bei 431 °C. Auffallend ist, dass die höchste Intensität von der Masse  $m/z$  17 registriert wird. Das bedeutet, dass dieses Signal eindeutig auf die Freisetzung von Ammoniak ( $\text{NH}_3^+$ ) zurückzuführen ist. Da PA 66 und PA 6 das gleiche  $\text{CH}_2:\text{CONH}$ -Verhältnis aufweisen, würde man erwarten, dass die Ammoniakfreisetzung mehr oder weniger in gleichem Maße erfolgen sollte. Ist dies nicht der Fall, ist es anzunehmen, dass die  $\text{NH}_3$ -Bildung über zwei verschiedene Reaktionswege erfolgt. Wasser und Kohlendioxid ( $m/z$  18 und 44) weisen große Intensitäten auf. Die Ionen mit der Masse  $m/z$  41, 55 und 84 weisen auf die Bildung von Cyclopentanon hin.



**Abbildung 4.20:** Massenspektren von PA 66 bei 421 °C in Stickstoff und Cyclopentanon

Das IR-Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte von PA 66 in Stickstoff bei 430 °C (Abbildung 4.21) stellt, im Gegensatz zu PA 6 und PA 12, eine beträchtliche Menge an  $\text{CO}_2$  dar (bei 2360 und 670  $\text{cm}^{-1}$ ). Absorptionen bei 965 und 930  $\text{cm}^{-1}$  deuten auf die Entstehung von  $\text{NH}_3$  hin. Weiterhin wurden folgende Absorptionsbanden gefunden: NH-Gruppen bei 3435  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei 2935, 2865 und 1445  $\text{cm}^{-1}$ , Amide (1660  $\text{cm}^{-1}$ ) und die Carbonyl-Gruppe bei 1765  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Absorptionen stammen von Cyclopentanon (Abbildung 4.21), das gebildete organische Hauptprodukt. Wie im Falle von PA 6 zeigt das IR-Spektrum von PA 66 in synthetischer Luft eine starke Absorption der  $\text{CO}_2$ -Bande. Die Absorption der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ist sehr gering, die Intensität von Ammoniak bleibt aber praktisch konstant.

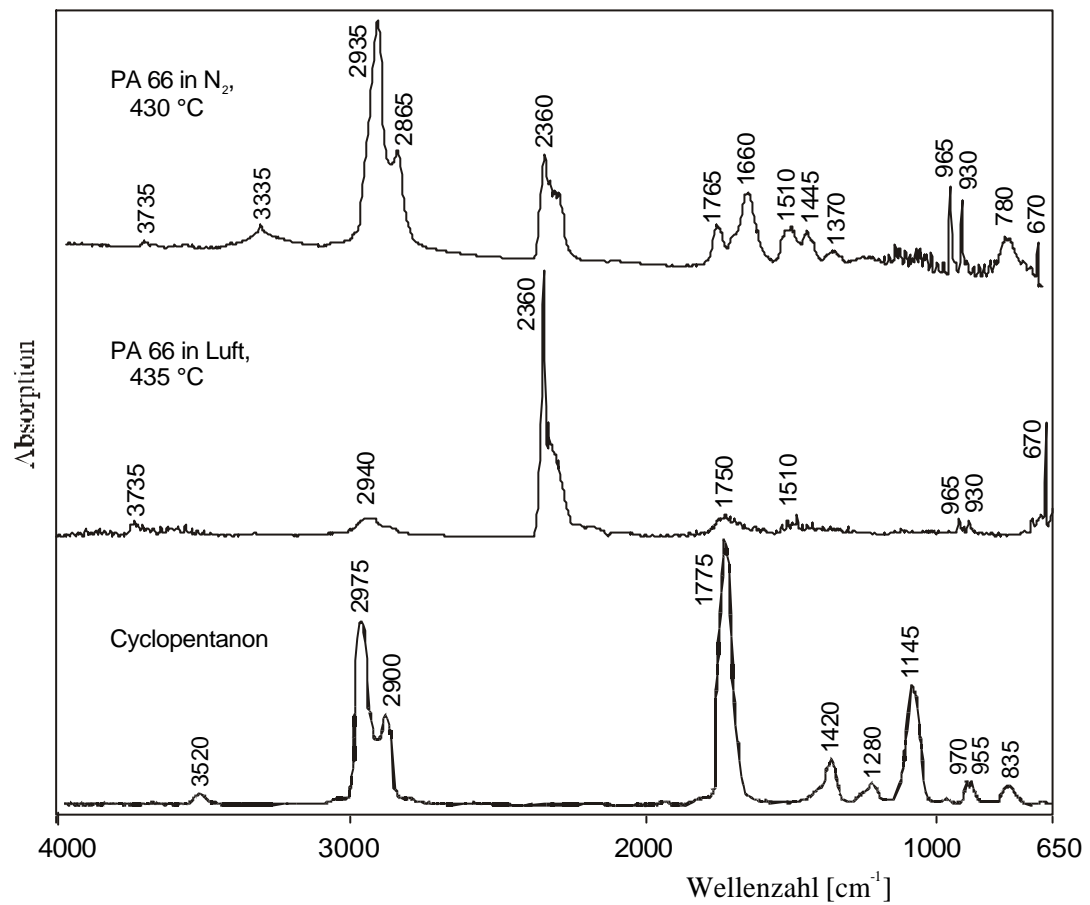


Abbildung 4.21: IR-Spektren von PA 66 in Stickstoff, in synthetischer Luft und Cyclopentanon

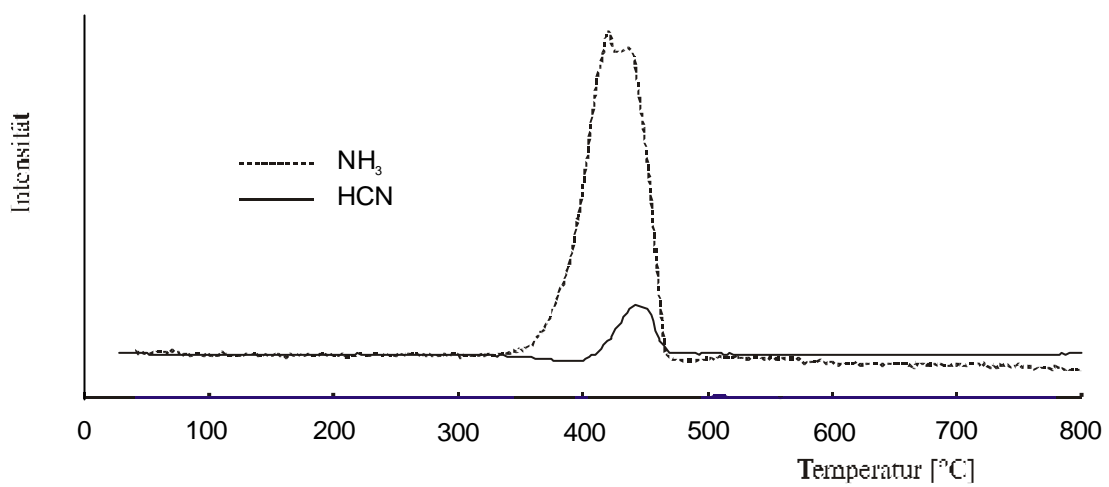


Abbildung 4.22: IR-Traces der Banden um 966 und 713 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>3</sub> und HCN) von PA 66 in Stickstoff

Analog den MS-Ionenintensitätskurven wurden für Ammoniak und HCN die entsprechende IR-Traces berechnet (Abbildung 4.22). Die Intensität von  $\text{NH}_3$  ist wiederum wesentlich größer als die Intensität von HCN. Das Maximum der  $\text{NH}_3$ -Freisetzung stimmt mit dem DTG-Maximum überein. HCN wird bei einer etwa 20 °C höheren Temperatur freigesetzt.

IR-Traces wurden auch für  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in Luft errechnet (Abbildung 4.23). Die Freisetzung von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  erfolgt in zwei Stufen, wobei die Intensität der zweiten Stufe für  $\text{CO}$  verhältnismäßig gering ist. Die Entstehung von  $\text{CO}_2$  ist verantwortlich für die zweite Zersetzungsstufe in Luft und ebenso für die zweite Stufe der Gram-Schmidt-Kurve (Abb. 10.6, Anhang B). Diese Fakten bekräftigen die These, dass im Falle der Polyamide die zweite Abbaustufe in Luft auf die Verbrennung des in der ersten Stufe gebildeten Verkokungsrestes zurückzuführen ist.

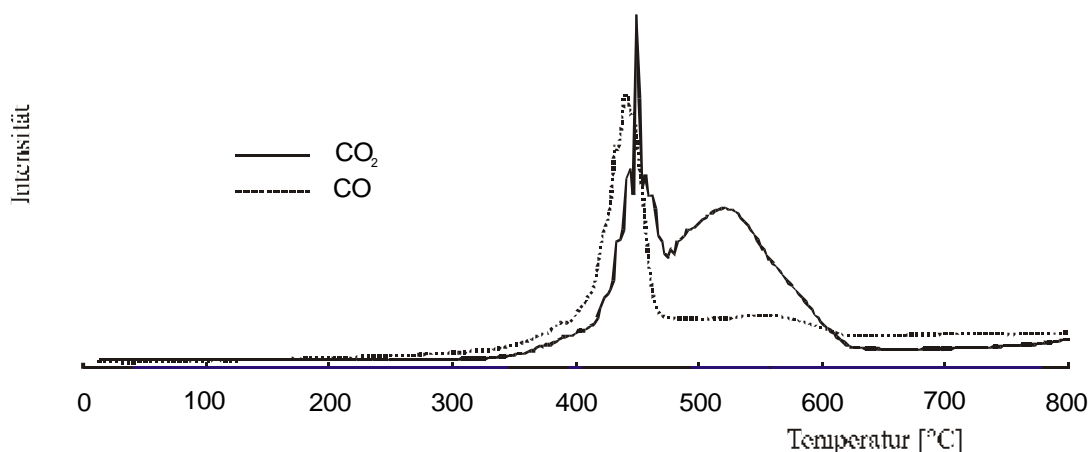


Abbildung 4.23: IR-Traces der Banden um 2360 und 2180  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ ) von PA 66 in Luft

#### 4.2.4 Polyamid 612

Für PA 612 in Stickstoff (Abbildung 4.24) ergibt sich nur eine Zersetzungsstufe, deren Anfangs- und Endtemperaturen bei 375 °C bzw. 480 °C liegen. Die Massenabnahme beträgt dabei 97 %. Das Maximum des zugehörigen DTG-Peaks befindet sich bei 440 °C.

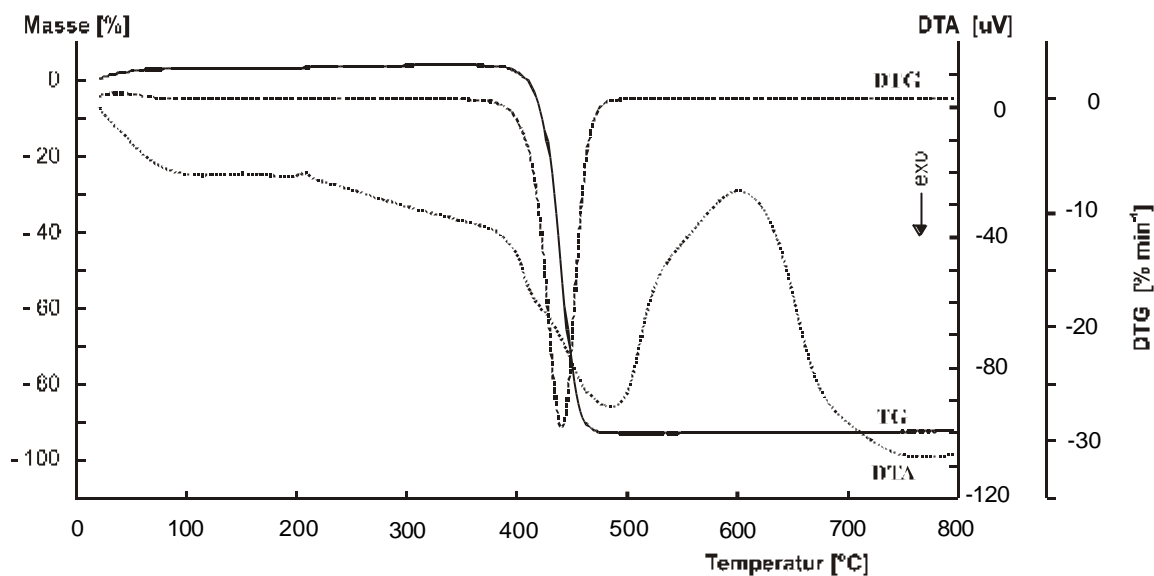


Abbildung 4.24: TA-Kurven von PA 612 in Stickstoff

In Luft vollzieht sich die thermische Zersetzung des PA 612 in zwei Stufen (Abbildung 4.25), deren DTG-Maxima bei 435 und 526 °C liegen. Der Massenverlust der ersten Stufe beträgt ca. 91 % im Temperaturbereich 365 – 480 °C und 6,5 % im Temperaturbereich 485 – 620 °C. Die DTA-Kurve zeigt zwei exotherme Peaks bei 450 und 521 °C, die sich mit den DTG-Maxima gut decken.

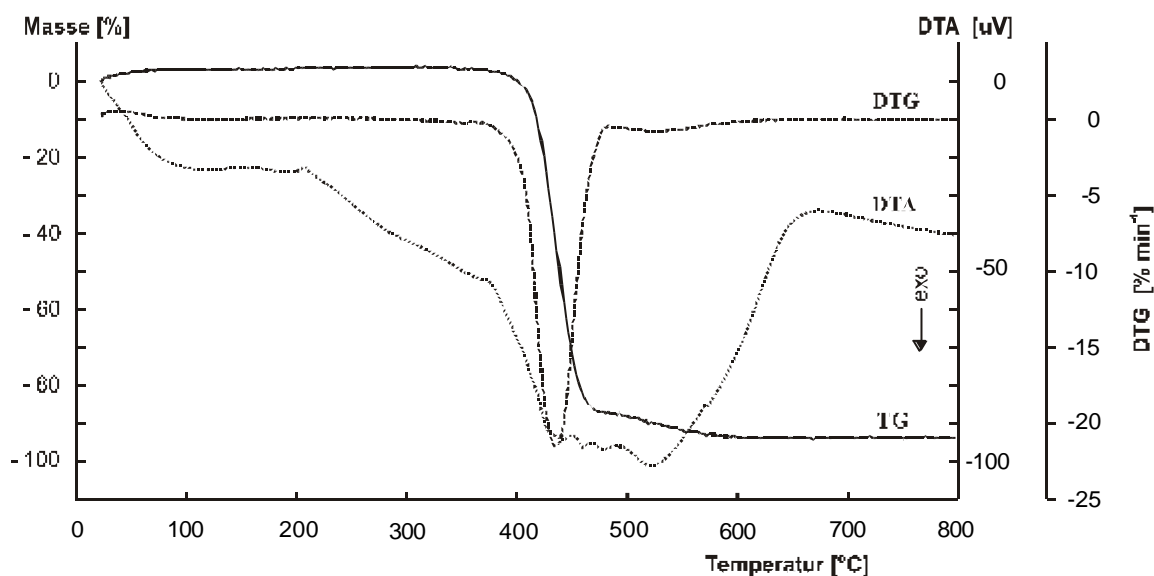


Abbildung 4.25: TA-Kurven von PA 612 in synthetischer Luft

Bei dem aufgenommenen Massenspektrum in Stickstoff bei 441°C (Abbildung 4.26) weist PA 612 ein Verhalten auf, das mit dem von PA 12 übereinstimmt: die Ionen mit der Masse  $m/z$  18 und 41 (Wasser und Acetonitril) zeigen die größten Intensitäten auf. In diesem Fall dürfte das Signal mit  $m/z$  17 großenteils dem Wasser zuzuordnen sein. HCN ( $m/z$  27) wird auch hier registriert. Die Massen  $m/z$  55 und 67 sind auf die entstandenen Nitrilverbindungen ( $C_3H_5N^+$ ,  $C_4H_5N^+$ ) zurückzuführen.

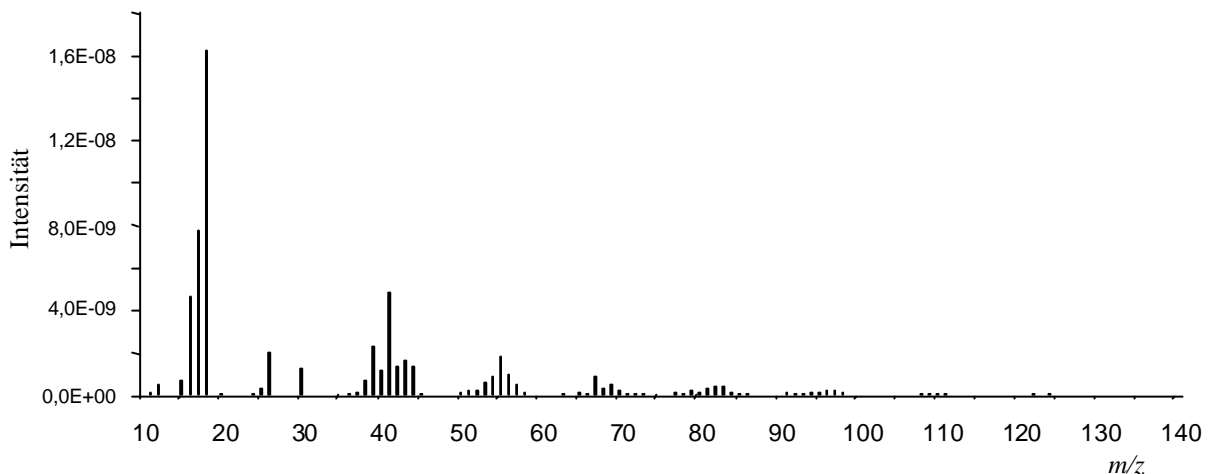


Abbildung 4.26: Massenspektrum von PA 612 in Stickstoff bei 441 °C

Das Verhalten des PA 612 in Luft lässt sich ebenso interpretieren wie das von PA 12: In der ersten Zersetzungsstufe entstehen vor allem Wasser und Kohlendioxid, in der zweiten Stufe wird vor allem Kohlendioxid abgespalten.

### 4.3 Thermische Zersetzung in Verbrennungsöfen

#### 4.3.1 BIS-Ofen

Die Polyamidproben wurden bei 800 und 950°C unter Stickstoff und synthetischer Luft thermisch zersetzt. Die organischen Zersetzungsprodukte wurden im XAD-Harz adsorbiert und anschließend mittels GC/MS analysiert (s. Kapitel 3.2). Die Konzentrationen der primären Zersetzungsprodukte (in mg/g Probe) sind in der Tabelle 4.2 wiedergegeben.





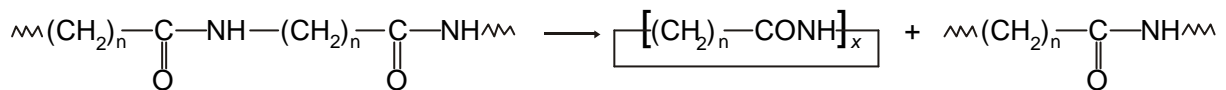


Abbildung 4.28: Lactambildung durch intramolekularen Austausch der CONH-CH<sub>2</sub>-Bindung <sup>[75]</sup>

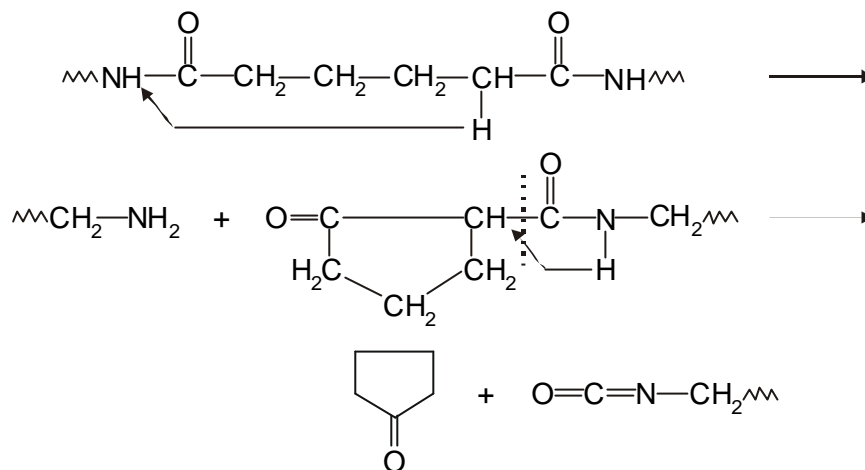


Abbildung 4.29: Cyclopentanonbildung aus der Disäure-Komponente von PA 66 <sup>[82]</sup>

Abbildung 4.30 zeigt die Hauptabbauprodukte von PA 6, die in drei Hauptgruppen unterteilt werden können: Aliphatische Nitrile, Ketone und Aromaten. Die Nitril- und die Keto-Gruppe nehmen mit steigender Temperatur ab; ihre Entstehung wird in Stickstoff begünstigt. Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigt Hexandinitril, das nur in Luft registriert wurde. Die Bildung der Aromaten (Toluol, Benzonitril) wird dagegen durch höhere Temperaturen und inerte Atmosphäre begünstigt.

In der Abbildung 4.31 sind die gemessenen Konzentrationen der Abbauprodukte von PA 12 dargestellt. Toluol zeigt die höchste Konzentration gefolgt von Dodecannitril. Eine Reihe von C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Nitrilen wurde identifiziert, wobei die Konzentration der C<sub>10</sub> - C<sub>12</sub>-Nitrile am höchsten war. Pentannitril wurde nur unter Stickstoff gebildet und konnte in Luft nicht nachgewiesen werden. Als Abbauprodukte des PA 12 konnten keine Dinitrile gefunden werden. Die Bildung der genannten Hauptgruppen erfolgt ähnlich wie für PA 6 geschildert.

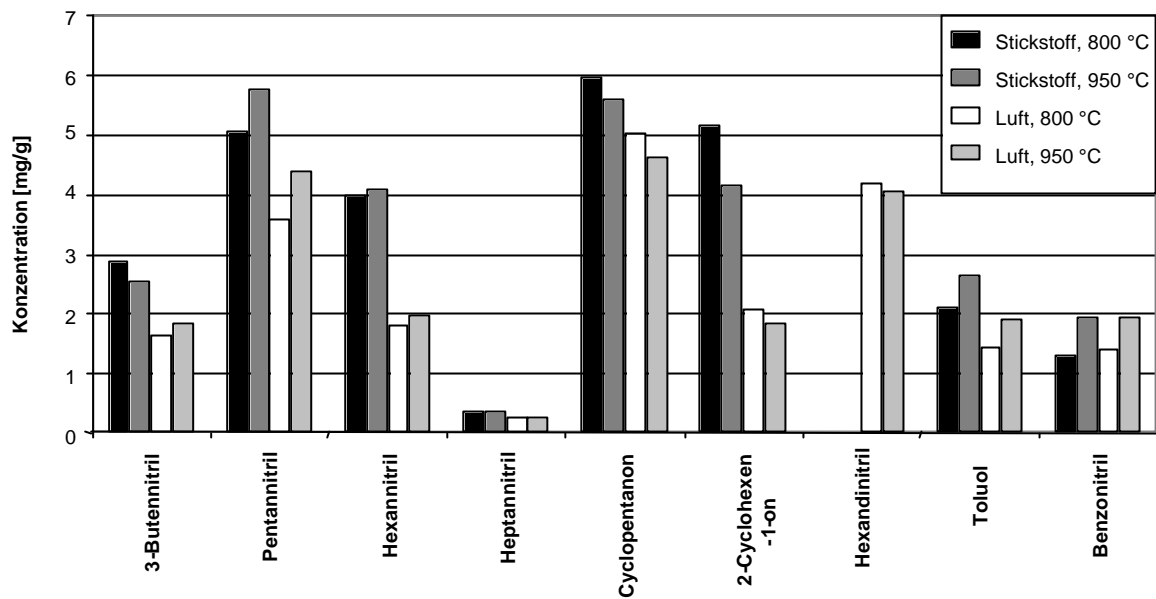


Abbildung 4.30: Zersetzungsprodukte von PA 6 im BIS-Ofen

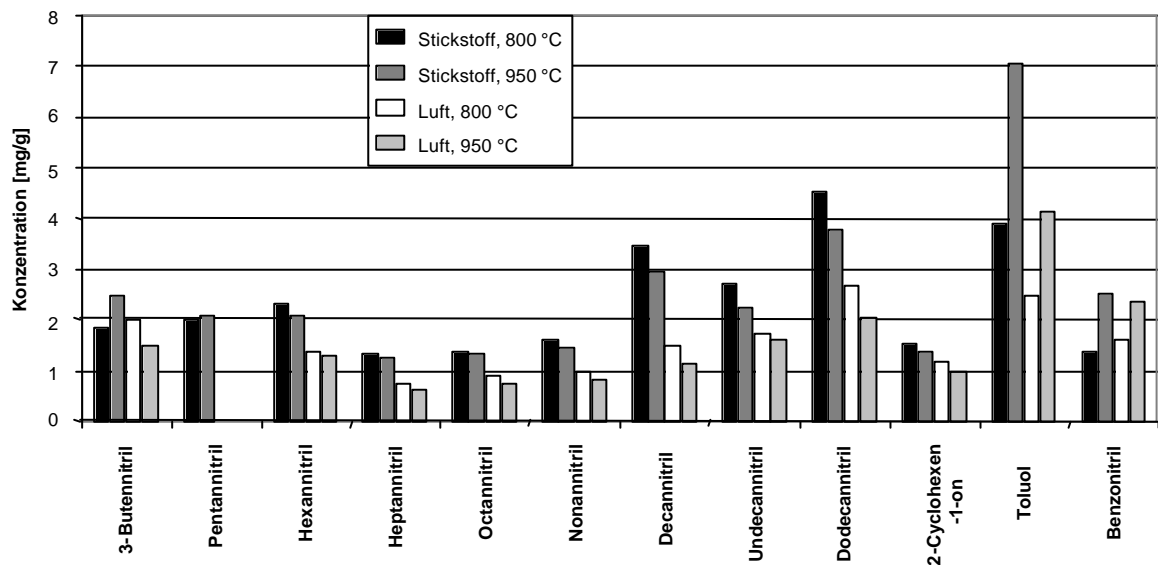


Abbildung 4.31: Zersetzungsprodukte von PA 12 im BIS-Ofen

Die Hauptzersetzungsprodukte von PA 66 (Abbildung 4.32) zeigen, wie im Falle von PA 6, die gleichen drei Substanzgruppen auf: Nitrile, Ketone und aromatische Substanzen. Nitrile und Ketone weisen prinzipiell dasselbe Verhalten auf wie für PA 6 beschrieben wurde. Pentannitril

wurde analog zu PA 12 nur in inerter Atmosphäre registriert. In Luft wird es offensichtlich abgebaut aber es konnte nicht geklärt werden, warum das nur im Falle von PA 66 und 12 so geschieht. Die Konzentration von Toluol und Benzonnitril steigt bei höheren Temperaturen an und ist höher in Stickstoff als in Luft. Die Konzentration von Hexandinitril ist zweimal größer als die von PA 6, denn seine Entstehung wird durch die Spaltung der Amidbindung der HMDA-Matrix begünstigt.

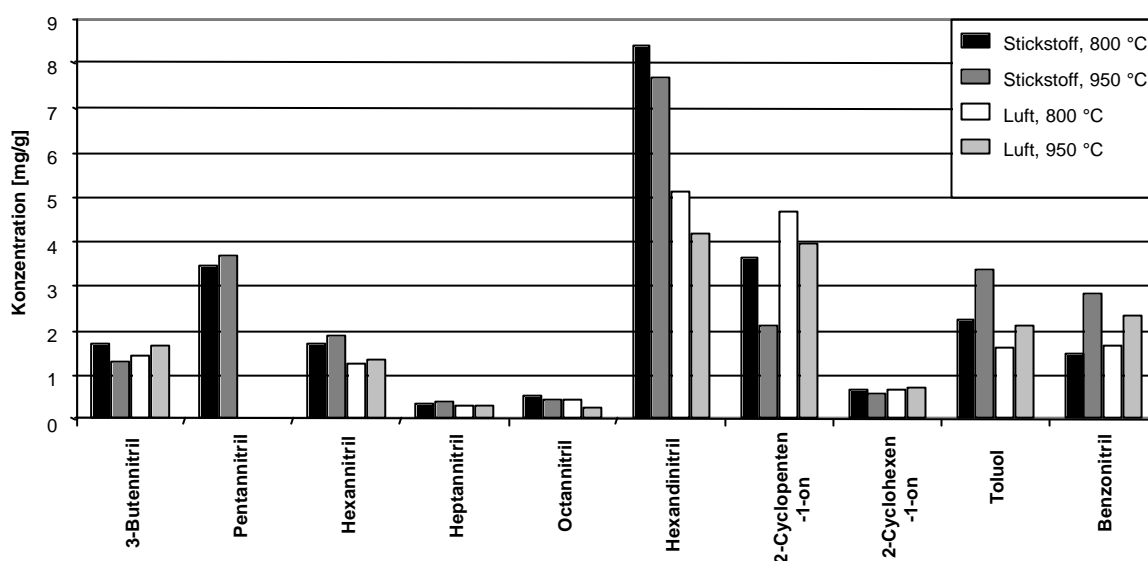


Abbildung 4.32: Zersetzungsprodukte von PA 66 im BIS-Ofen

Die primären Abbauprodukte für PA 612 (Abbildung 4.33) zeigen, abgesehen vom Caprolactam, eine Reihe von C<sub>4</sub>- bis C<sub>11</sub>-Nitrile sowie zwei Aromatische Verbindungen und ein Keton. C<sub>12</sub>-Nitrile konnten nicht registriert werden, da die C<sub>12</sub>-Gruppen entweder gespalten werden oder ein C<sub>12</sub>-Dinitril bilden, das sich aufgrund der starke Peakverbreiterung im GC-Chromatogramm nicht quantifizieren lässt. Die höchste Konzentration wird, wie bei PA 12, von Toluol in Stickstoff bei 950 °C registriert.

Wie aus Abbildung 4.34 ersichtlich, setzen sich die Befunde für die aromatischen Verbindungen im Falle einiger PAHs (Naphthalen und Phenanthren) fort und werden somit weiter bestätigt. Da diese Verbindungen in sehr kleine Menge entstehen, werden sie im SIM-Modus detektiert. PA 12 weist die höchsten PAH-Konzentrationen auf, mit einem Maximum in Luft bei 950 °C.

PA 6 ergibt die niedrigsten PAH-Konzentrationen gefolgt von PA 66 und PA 612. Die hohe Entstehung von PAHs im Falle des PA 12 wird dadurch erklärt, dass wegen der Länge der aliphatischen Kette die C-C-Bindung in  $\beta$ -Position zur Amidgruppe gespalten wird, was zu einer Radikal- und anschließender Kohlenwasserstoffbildung führt [88]. Darüber hinaus weist PA 12 das höchste  $\text{CH}_2:\text{CONH}$ -Verhältnis auf (Tabelle 3.4), was ihm analoge Eigenschaften wie die Polyolefine verleiht.

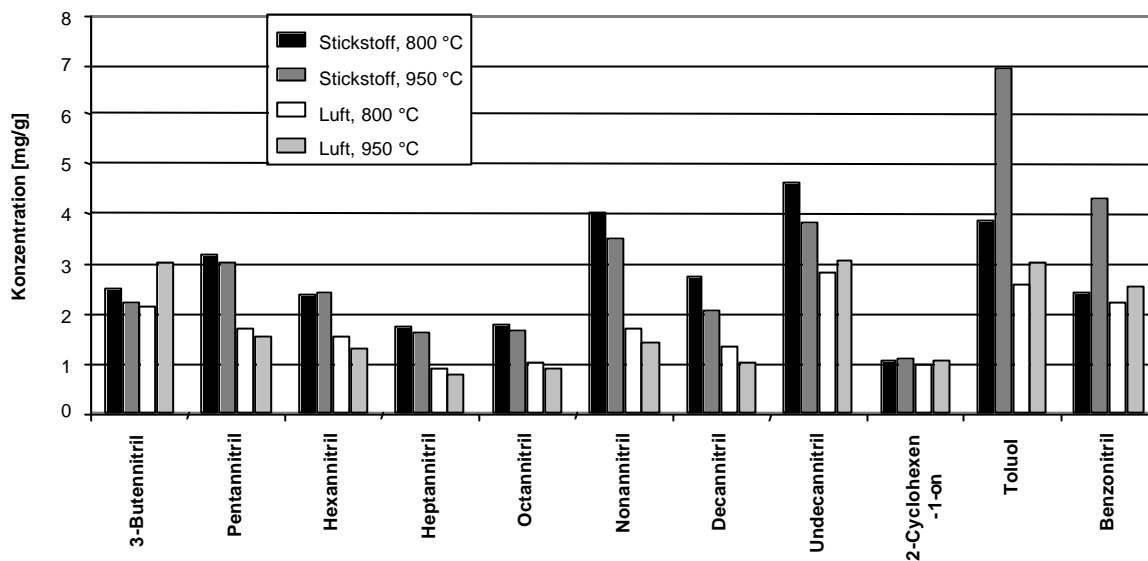


Abbildung 4.33: Zersetzungsprodukte von PA 612 im BIS-Ofen

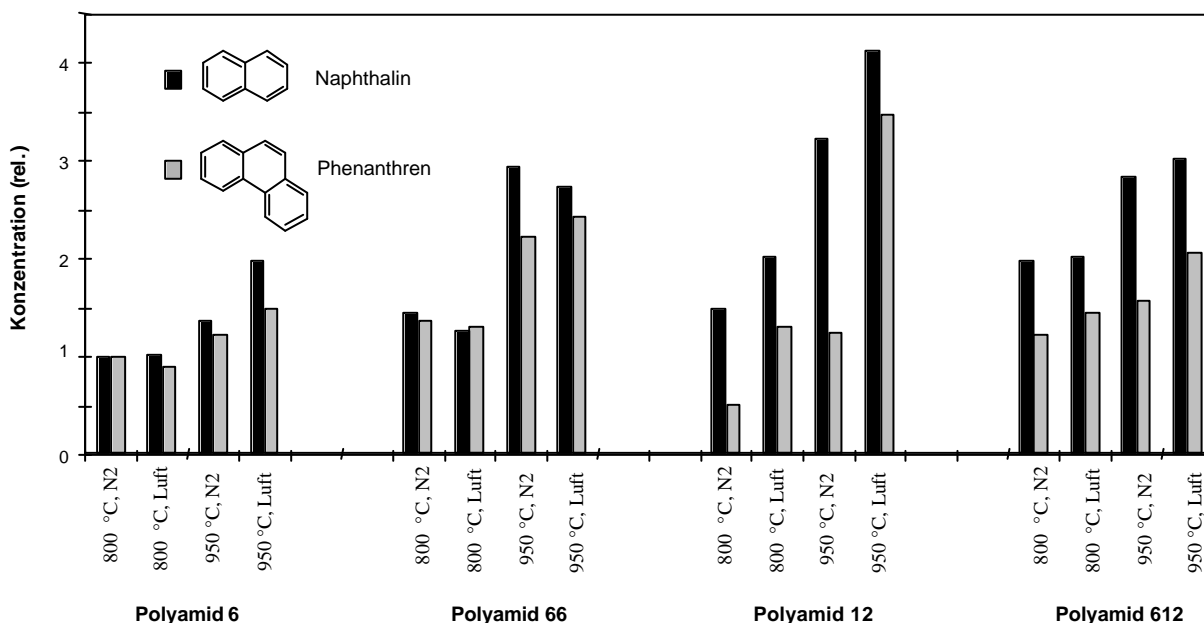


Abbildung 4.34: Bildung von Naphthalin und Phenanthren im BIS-Ofen

### 4.3.2 VCI-Ofen

Im allgemeinen erfolgt die Verbrennung im VCI-Ofen so vollständig, dass die Zersetzungsprodukte keine Rückschlüsse auf die Polymermatrix zulassen. Dies hängt eng mit der Konstruktion des Ofens zusammen (s. kapitel 3.1.2). Die entstandene Produktpalette ist nicht so breit wie im Falle vom BIS-Ofen. Auch wenn sich verschiedene Substanzgruppen gebildet haben wurde nur die Hauptfraktion der Verbrennungsprodukte quantifiziert: die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs).

In den Abbildungen 4.35 – 4.38 sind die Konzentrationen der PAHs aus der Tabelle 10.4 (Anhang D) dargestellt. Der Konzentrationsverlauf soll am Beispiel des Naphthalins erläutert werden, da bei diesem PAH die höchsten Konzentrationen erreicht werden.

Für PA 12 ist Naphthalin das Produkt mit der größten Konzentration, dessen Bildung durch eine inerte Atmosphäre und hohe Temperatur begünstigt wird. Der entscheidende Faktor für die PAH-Bildung ist die Temperatur, da bei 950 °C die Konzentration etwa doppelt so groß ist wie bei 800 °C. Nach Naphthalin ist Phenanthren das Produkt mit der höchsten Konzentration, gefolgt von Acenaphthen, Pyren und Fluoranthen.

PA 612 ergibt mit ca. 25 mg/g die zweitgrößte Konzentration an Naphthalin. Dann folgen PA 6 und 66 mit etwa gleichen Mengen (ca. 17 mg/g). Dieses Ergebnis lässt sich gut mit dem  $\text{CH}_2:\text{CONH}$ -Verhältnis der Polyamide (s. Tabelle 3.4) korrelieren. Daraus folgt für die aliphatischen Polyamide, je größer das  $\text{CH}_2:\text{CONH}$ -Verhältnis desto größer die PAH-Bildung.

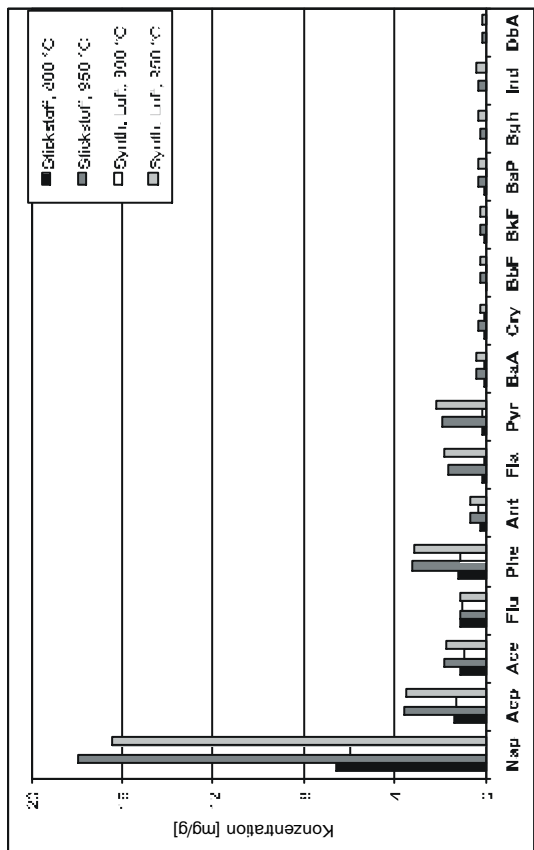


Abbildung 4.35: PAHs aus der Verbrennung von PA 6 im VCI-Ofen

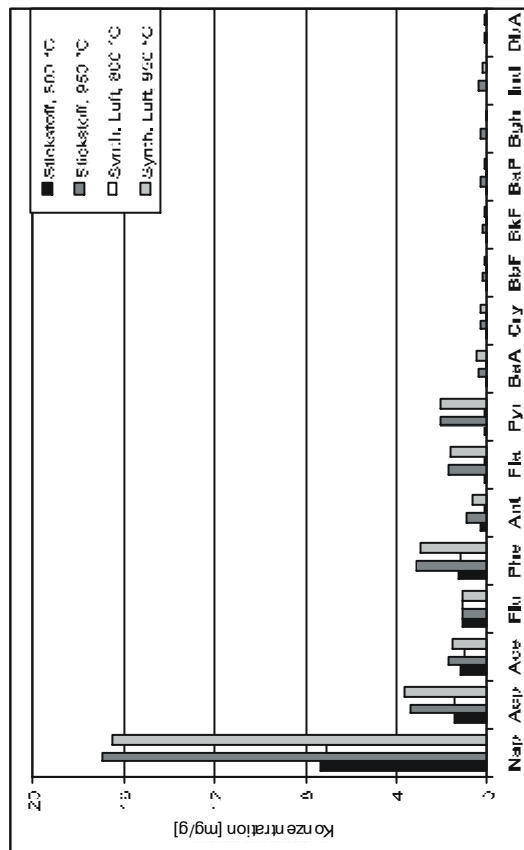


Abbildung 4.37: PAHs aus der Verbrennung von PA 66 im VCI-Ofen

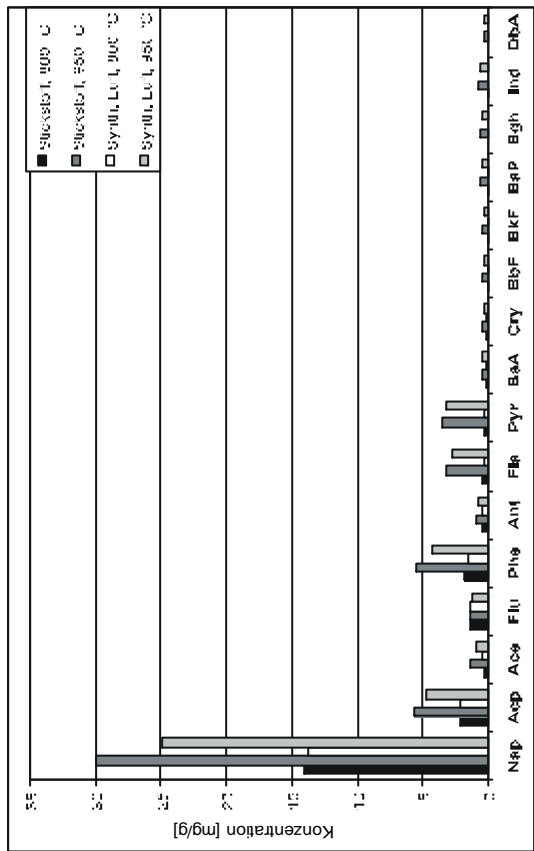


Abbildung 4.36: PAHs aus der Verbrennung von PA 12 im VCI-Ofen

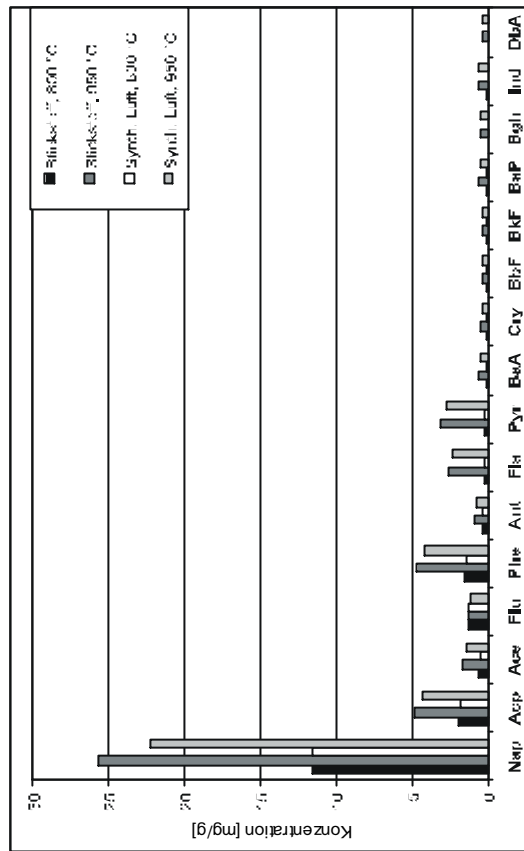


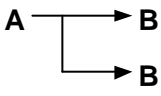
Abbildung 4.38: PAHs aus der Verbrennung von PA 612 im VCI-Ofen

## 4.4 Kinetische Parameter der Polyamide

### 4.4.1 Das kinetische Modell

Die TG-Daten der thermogravimetrischen Messungen wurden für die Berechnung der kinetischen Parameter verwendet. Dabei wurden für jeden untersuchten Kunststoff jeweils 3 Messungen mit Heizraten von 1, 5 und 10 K min<sup>-1</sup> verwendet. Die verwendete Software (Netzsch-Thermokinetics<sup>[41]</sup>) wurde in der Literatur beschrieben<sup>[44]</sup> und erfolgreich in der Vergangenheit eingesetzt<sup>[45]</sup>.

Der Kern des Programmes ist die multivariate nichtlineare Regression, die mit einem hybridem Marquardt-Levenberg-Prozess arbeitet. Die kinetischen Parameter, durch die das Modell charakterisiert wird, werden in zwei Gruppen geteilt: die erste Gruppe ist gültig für alle Messungen und ist daher Modell-spezifisch; die zweite Gruppe ist spezifisch für jede Messung. Es wurde gefunden, dass die beste Anpassung für alle Polyamide durch ein zweistufiges Modell mit Parallelreaktionen erreicht wird.

Die partiellen Gleichungen, die das Modell  durch zwei Parallelreaktionen beschreiben, sind:

$$f(r) = (1-a)^n \quad [4.1]$$

$$f(r) = (1-a)^n [1 + K_{cat} B], \quad [4.2]$$

wo Gl. [4.1] und [4.2] eine Reaktion n-ter Ordnung sowie eine Reaktion n-ter Ordnung mit Autokatalyse durch B darstellen. Beim Einsetzen beider Gleichungen in Gl. [2.6] erhält man:

$$\frac{da}{dT} = \left( \frac{k_{\alpha(1)}}{b} \right) e^{-Ea(1)/(RT)} (1-\alpha)^{n(1)} + \left( \frac{k_{\alpha(2)}}{b} \right) e^{-Ea(2)/(RT)} (1-\alpha)^{n(2)} (1 + k_{cat} B) \quad [4.3]$$

#### 4.4.2 Die berechneten kinetischen Parameter

Tabelle 4.3 listet die in der Literatur gefundenen kinetischen Parameter für aliphatische Polyamide auf. Das am meisten untersuchte Polyamid ist das PA 6, mit  $E_a$ -Werte von 100 bis 237  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Die Mehrheit der Autoren haben die Aktivierungsenergie durch modellfreie Methoden <sup>[69, 76, 86, 88, 90]</sup> oder durch ein einstufiges Modell <sup>[70, 77, 91-92]</sup> geschätzt, was ein direkter Vergleich zu den berechneten Parametern erschwert. In den Abbildungen 4.39 und 4.40 sind die durch die modellfreie Ozawa-Flynn-Wall-Methode berechneten  $E_a$ -Kurven von PA 66 und PA 12 dargestellt.

Die errechneten Werte für die wirksame Aktivierungsenergie ( $E_a$ ), die Reaktionsordnung ( $n$ ) und den Präexponentialfaktor ( $K_0$ ) der untersuchten Polyamide sind in der Tabelle 4.4 wiedergegeben. Diese Werte haben eine statistische Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 0,05$ . Um die Güte der erzielten Modellanpassung zu zeigen wird in der Abbildung 4.41 ein Vergleich zwischen den gemessenen und den errechneten Punkten von  $\Delta m$  vs. Temperatur für PA 6 dargestellt. Die kalkulierten Werte unterscheiden sich ein wenig von denen, die in der Literatur zu finden sind, vor allem weil letztere entweder durch Isokonversionsmethoden oder durch Kinetik erster Ordnung geschätzt wurden.

**Tabelle 4.3:** Kinetische Parameter der Polyamide in der Literatur

PA	Referenz	Methode	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Log $K_0$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$n$
6	Levchik et al. <sup>[76]</sup>	Ozawa	180		
6	Shimasaki et al. <sup>[69]</sup>	Ozawa	170		
6	Siat et al. <sup>[70]</sup>	Kinetik n-ter Ordnung	$110 \pm 5$	5,72	unklar
6	Gonzalez et al. <sup>[90]</sup>	Horowitz-Metger	$249 \pm 5$		1
6	Gonzalez et al. <sup>[90]</sup>	Coats-Redfern	$224 \pm 5$		1
6	Gonzalez et al. <sup>[90]</sup>	Van-Krevelen	$237 \pm 5$		1
6	Albano in Gzz. <sup>[90]</sup>	Integral	200 – 237		
6	Albano in Gzz. <sup>[90]</sup>	Freeman-Carroll	244		
6	Lehrle et al. <sup>[79]</sup>	Zwei Parallelreaktionen erster Ordnung	$100 \pm 20$ $170 \pm 20$	6,44 10,34	1 1
6	Bockhorn et al. <sup>[77]</sup>	dynamisch	200	14,2	0,82
6	Bockhorn et al. <sup>[91]</sup>	dynamisch isotherm	210 $211 \pm 3$	13,25 13,12	0,81 1
12	Levchik et al. <sup>[88]</sup>	Ozawa / Coats-Redfern	155	7,8	
66	Levchik et al. <sup>[86]</sup>	Ozawa	130 – 255		
Alle	Levchik et al. <sup>[92]</sup>	Ozawa	160 – 220		



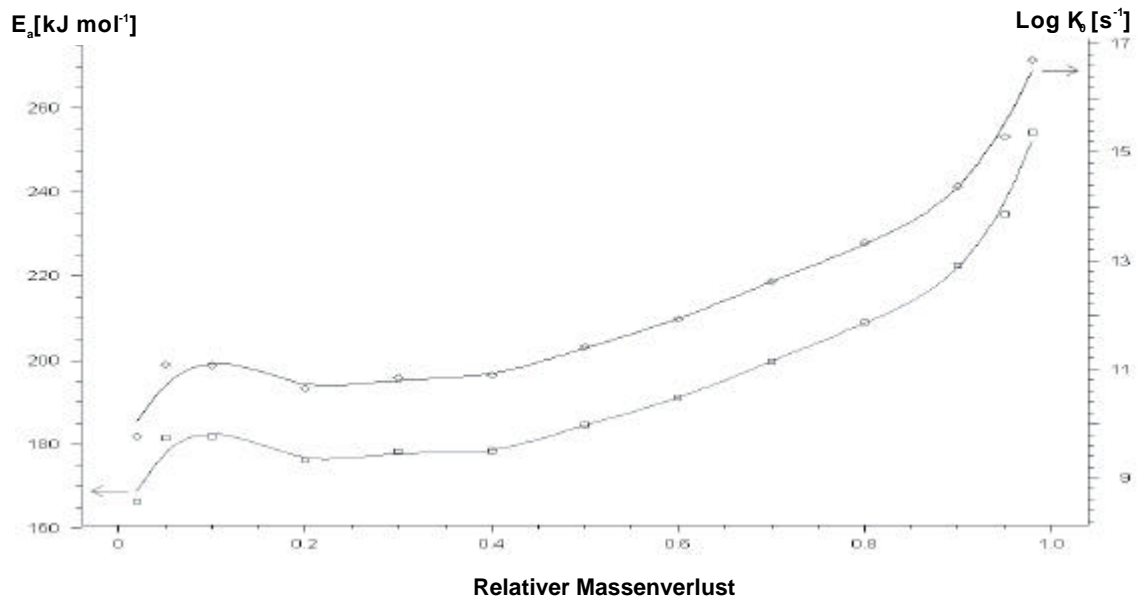


Abbildung 4.39: Ozawa-Flynn-Wall-Plot der Aktivierungsenergie von PA 66 in Stickstoff

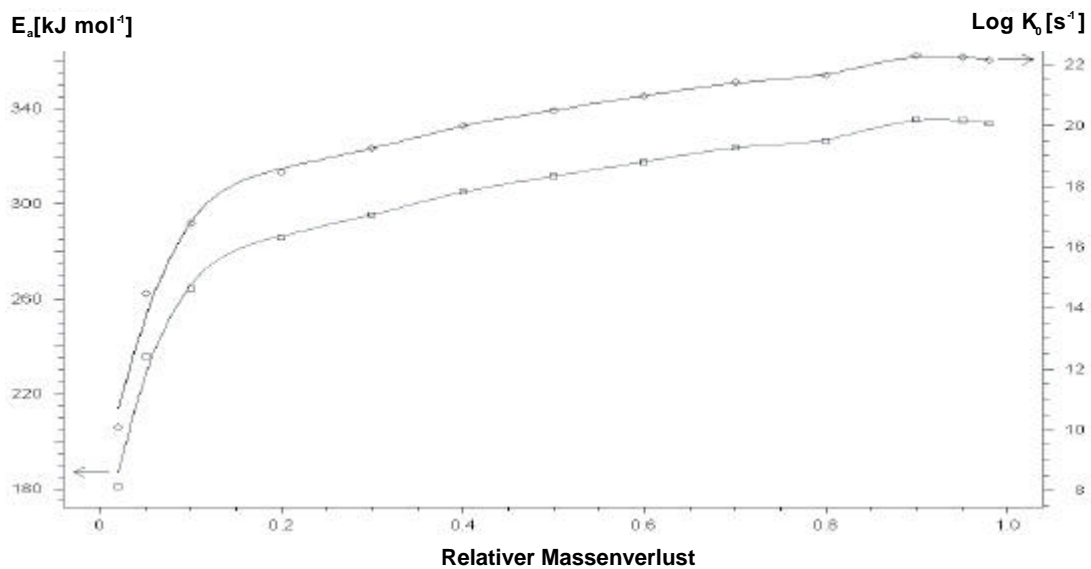


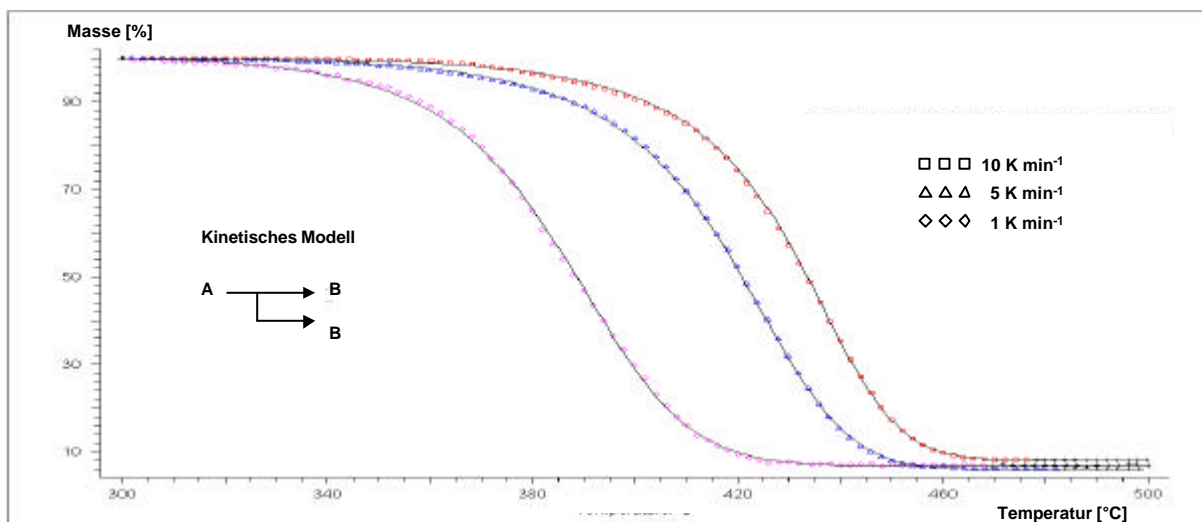
Abbildung 4.40: Ozawa-Flynn-Wall-Plot der Aktivierungsenergie von PA 12 in Stickstoff

Generell kann beobachtet werden, dass sich alle Polyamide (mit Ausnahme von PA 12) ähnlich verhalten. Polyamid 6, 66 und 612 weisen  $E_a$ -Werte von 91 bis 164 kJ mol<sup>-1</sup> im ersten Schritt und von 310 - 476 kJ mol<sup>-1</sup> im zweiten Schritt auf. Die Reaktionsordnungen gleichen sich ebenfalls, wobei die Reaktionsordnung des PA 66 etwas höher ist als die von den anderen. PA 12

zeigt für die zweite partielle Reaktion ähnliche Werte wie die anderen Polyamide, aber die Parameter  $E_a$ ,  $K_0$  und  $n$  in der ersten Teilreaktion sind definitiv zu hoch. Im Gegensatz dazu ist der Wert des katalytischen Faktors  $K_{\text{kat}}$  auffallend klein, was zur Herabsetzung des gesamten Beitrags dieser Teilreaktion beiträgt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die kinetische Software die beste mathematische Anpassung erzielt ohne den gesamten Zusammenhang zu berücksichtigen.

**Tabelle 4.4:** Kinetische Parameter der thermischen Polyamidzersetzung

Parameter	PA 6	PA 66	PA 12	PA 612
$E_{a1}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	162	91	2208	164
$\log_{10}(K_0)1$	9,42	2,62	160	8,67
Ordnung 1	1,34	4,57	8,10	1,97
$\log_{10}(K_{\text{kat}})1$	0,35	2,03	-19,68	1,35
$E_{a2}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	476	310	260	400
$\log_{10}(K_0)2$	32,95	21,08	16,47	27,25
Ordnung 2	1,35	1,44	0,63	1,08



**Abbildung 4.41:** Vergleich zwischen den experimentellen (◆) und den kalkulierten Werten (—) von  $\Delta m$  vs. Temperatur für PA 6 in Stickstoff

## 5. COPOLYMERE DES ACRYLNITRILS

### 5.1 Überblick über die Zersetzung des Polyacrylnitrils und seine Copolymere

Innerhalb dieser Gruppe ist das Polyacrylnitril (PAN) wegen seiner Rolle bei der Herstellung von Kohlenstofffasern der am besten untersuchte Kunststoff. Es wird von mehreren Autoren postuliert, dass sich bei der Pyrolyse von PAN zunächst cyclische Strukturen bilden <sup>[65, 68, 93-98]</sup>. Alle freigesetzte Gase sollen ausschließlich aus der cyclisierten Struktur stammen. Andere Autoren dagegen weisen auf zwei konkurrierende Reaktionen hin: die Cyclisierung und die Dehydrierung (Dehydrogenierung) <sup>[99-106]</sup>. Dabei scheint so zu sein, dass bei der Zersetzung in inerter Atmosphäre die Cyclisierung dominiert, während bei der Zersetzung in Luft beide Reaktionen gleichzeitig auftreten (Abbildung 5.1). Sicher ist, dass die Cyclisierung exotherm <sup>[94, 96, 98, 99-100, 102, 105]</sup> und ohne Gewichtsverlust verläuft <sup>[58, 106]</sup>. Bei der Pyrolyse entstehen HCN und NH<sub>3</sub> bei etwa 285 °C; CH<sub>4</sub> und elementares N<sub>2</sub> werden erst ab 500 °C freigesetzt <sup>[93-94, 97-100, 102-103, 106-107]</sup>. Da PAN ein hygroskopisches Polymer ist, wird in einigen Fällen die Entstehung von H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> auch in inerter Atmosphäre angegeben <sup>[97, 103-104]</sup>. Bei der Zersetzung in Luft kommt eine weitere Reaktion hinzu: Der oxidative Abbau der cyclisierten Struktur <sup>[102, 104]</sup>. Elementaranalysen ergeben, dass auch nach der Pyrolyse bei 1000 °C in inerter Atmosphäre ein N<sub>2</sub>-Gehalt von etwa 10 – 20 % (Gew.) festzustellen ist <sup>[103, 106]</sup>. Der erreichte Carbonisierungsgrad ist von der Heizrate abhängig <sup>[100]</sup>. Folgende Verbindungen wurden bei der thermischen PAN-Zersetzung identifiziert: Ethylen, Acetonitril, Acrylnitril, Propionitril, Butyronitril, Propiolonitril,  $\alpha$ -Methacrylnitril, 1,3-Dicyanpropen, 1,3-Dicyanbuten <sup>[33, 93, 97-100]</sup>.

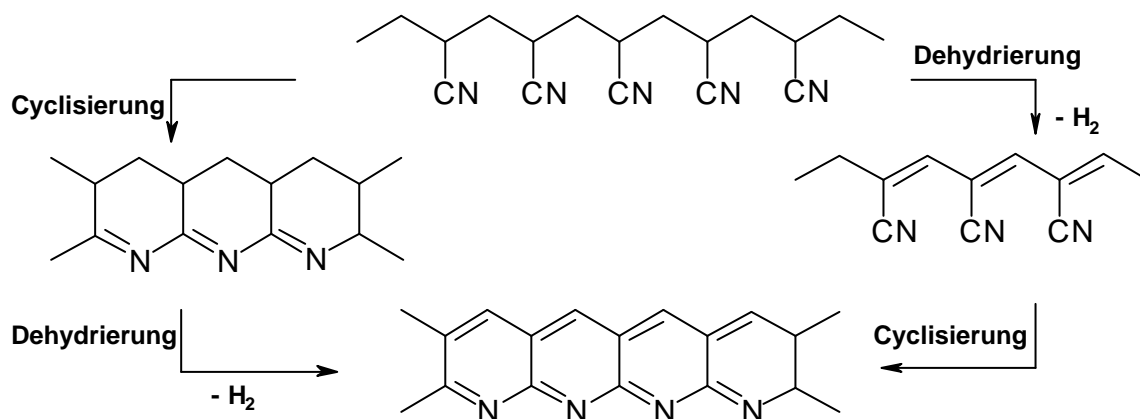


Abbildung 5.1: Konkurrierende Reaktionen bei der Pyrolyse von PAN

Es ist bekannt, dass der thermische Abbau von SAN hauptsächlich über die Depolymerisation der Styrolbausteine erfolgt; die AN-Komponente spielt dabei nur eine kleine Rolle <sup>[108-109]</sup>. Für SAN werden als Abbauprodukte der thermischen Zersetzung folgende Verbindungen angegeben: HCN, NH<sub>3</sub>, Acrylnitril, Styrol, Benzol, Toluol, Ethylbenzol und andere aromatische Verbindungen <sup>[33, 58, 108-110]</sup>. Im Gegensatz zu PAN zersetzt sich SAN in inerter Atmosphäre fast vollständig <sup>[33]</sup>. SAN, ABS und alle andere styrolhaltige Polymere weisen sehr charakteristische endotherme Peaks bei etwa 380 °C auf <sup>[111]</sup>.

Anhand einer Pyrolyseuntersuchung eines Styrol-Butadien-Copolymers konnte gezeigt werden, dass zwei verschiedene Substanzgruppen entstehen, die sich der Butadien- bzw. der Styrol-Komponente gut zuordnen lassen <sup>[112]</sup>.

Im Falle des ABS zersetzt sich zuerst die Butadien-Komponente, gefolgt von der SAN-Komponente des Polymers. ABS zersetzt sich nicht vollständig in Stickstoff und die Rückstandsmenge ist dem Butadiengehalt des Polymers direkt proportional <sup>[33, 113]</sup>. Für ABS werden verschiedene Abspaltungsprodukte angegeben, u.a.: Butadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Benzol, Toluol, Acetonitril, Acrylnitril, 3-Hexendinitril, Benzonitril, Benzobutanitril, 1,4-Diphenylbuten sowie andere aromatische Verbindungen <sup>[33, 114]</sup>.

Die thermische Zersetzung von Polystyrol ergibt das Monomer (Styrol) als Hauptprodukt und Toluol und  $\alpha$ -Methylstyrol als Nebenprodukte <sup>[115-116]</sup>. Im Falle des Polymethylmethacrylats (PMMA) bildet sich das Ausgangsmonomer wieder <sup>[58]</sup>.

Über die thermische Zersetzung von MABS und ASA konnte keine Literatur gefunden werden. Eine Toxizitätsstudie verglich die toxischen Effekte der PAN-Pyrolyseprodukte mit denen von Polyurethanen und stellte dabei fest, dass beide Toxizitäten vergleichbar waren <sup>[117]</sup>. Darüber hinaus haben verschiedene Tierversuche gezeigt, dass die Toxizität der Pyrolyseprodukte von ABS (u.a.) in derselben Größenordnung wie die von den Pyrolyseprodukten natürlicher Materialien (z.B. Holz) lag <sup>[15]</sup>.

## 5.2 Thermische Analyse

Die TA-Daten der untersuchten Polymere sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Copolymere des Acrylnitrils zersetzen sich einstufig in Stickstoff und in zwei Stufen in Luft. Der thermische Abbau von Polyacrylnitril ist sehr komplex und zeigt mehr Zersetzungsstufen in Stickstoff als in Luft. Polyacrylnitril ist der einzige untersuchte Kunststoff, der solches Verhalten aufweist.

Tabelle 5.1: TA-Daten der Copolymere des Acrylnitrils

Polymer	DTG <sub>maximum</sub> [°C]	DTA <sub>maximum</sub> [°C]	Dm [%]
PAN in N <sub>2</sub>	281	280	11,8
	313	327	21,7
	402	564	21,1
	972	920	10,6
			<b>Dm = 64,2</b>
PAN in Luft	301	322	15,8
	589	577	80,3
			<b>Dm = 96,1</b>
SAN in N <sub>2</sub>	402	418	<b>Dm = 97,6</b>
SAN in Luft	394	399	92,3
	547	549	5,2
			<b>Dm = 97,5</b>
ABS in N <sub>2</sub>	406	407	<b>Dm = 94,3</b>
ABS in Luft	403	404	85,1
	559	566	11,0
			<b>Dm = 96,1</b>
MABS in N <sub>2</sub>	397	390	<b>Dm = 96,6</b>
MABS in Luft	395	387	87,9
	517	520	8,5
			<b>Dm = 96,4</b>
ASA in N <sub>2</sub>	403	404	<b>Dm = 93,1</b>
ASA in Luft	396	380	84,2
	524	523	12,1
			<b>Dm = 96,3</b>

### 5.2.1 Polyacrylnitril (PAN)

Abbildung 5.2 zeigt die TG-Kurven von PAN in Stickstoff bei verschiedenen Heizraten. Die Zersetzung verläuft zumindest in drei Stufen und ist von der angewendeter Heizrate abhängig, so dass der gesamte Gewichtsverlust bis 1200 °C unterschiedlich ist: 62, 64, 65 und 68 % bei Heizraten von 15, 10, 5 und 1 K min<sup>-1</sup>. Bis 200 °C ist praktisch kein Gewichtsverlust zu beobachten. Der Gewichtsverlust in der ersten Stufe nimmt mit steigender Heizrate zu. Das DTA-Maximum der ersten Stufe verschiebt sich ebenfalls mit fallender Heizrate von 287 nach 249 °C.

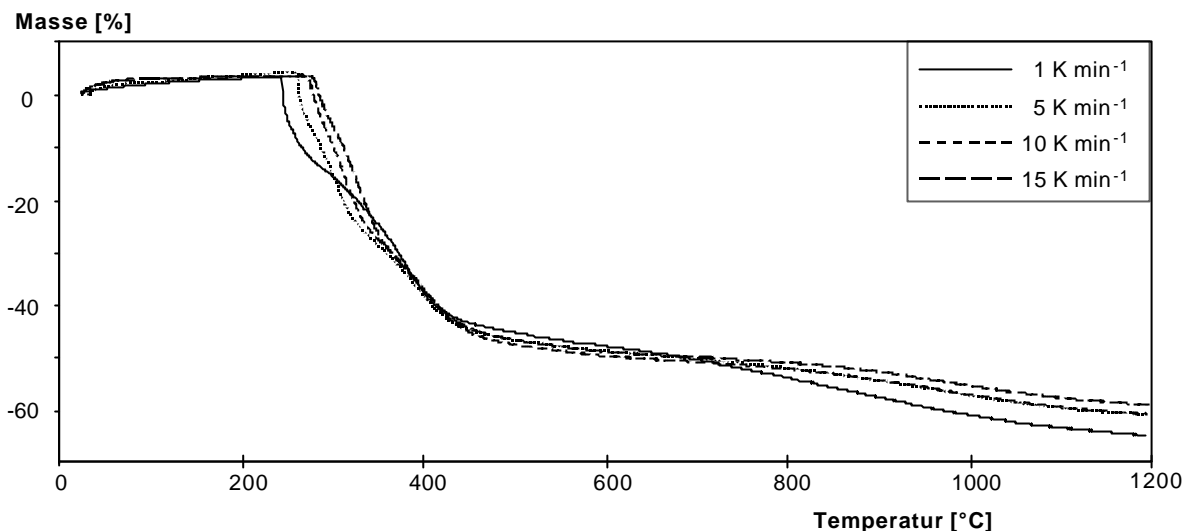


Abbildung 5.2: TG-Kurven von PAN in Stickstoff; Heizraten: 1, 5, 10 und 15 K min<sup>-1</sup>

Abbildung 5.3 zeigt die TA-Kurven der Thermischen Analyse von PAN in Stickstoff bei 10 K min<sup>-1</sup>. Die Zersetzung erfolgt in vier Abbaustufen, mit DTG-Maxima bei 281, 313, 402 und 972 °C. Die Zersetzungsstufen sind in den Temperaturbereichen 250 – 295 °C, 295 – 360 °C, 360 – 650 °C und 650 – 1200 °C zu finden, mit entsprechenden Gewichtsverlusten von 12, 22, 21 und 10 %. In der DTA-Kurve tritt bei 280 °C einen exothermen Peak auf, der mit dem ersten DTG-Maximum gut korreliert. Ferner spiegeln sich in der DTA-Kurve korrespondierende Effekte zu den anderen Abbaustufen wieder, mit Maxima bei 327, 564 und 920 °C. Der Rückstand beträgt 36 % der eingewogenen Probe.

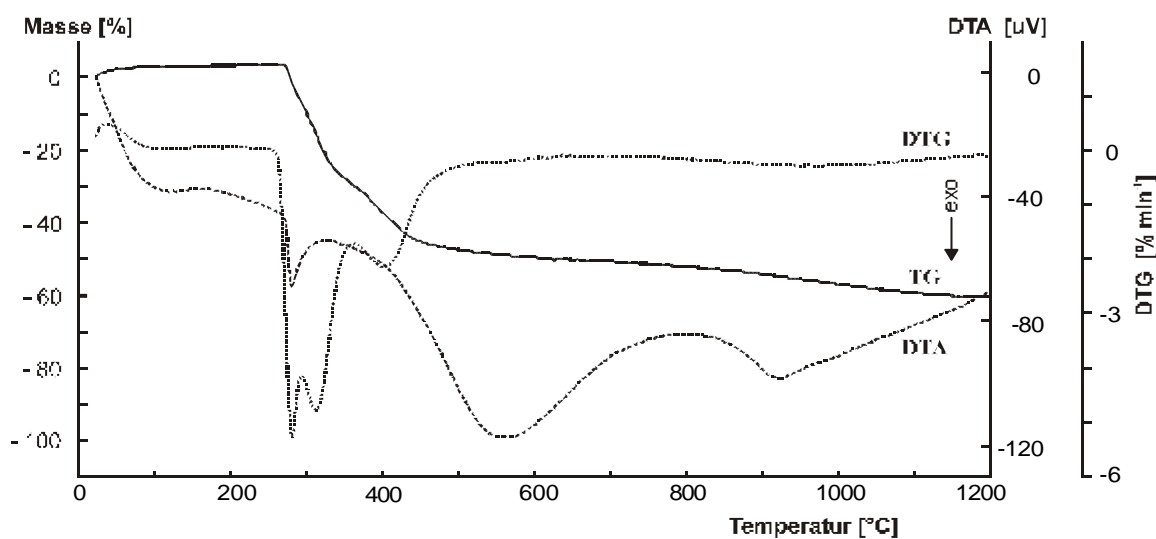
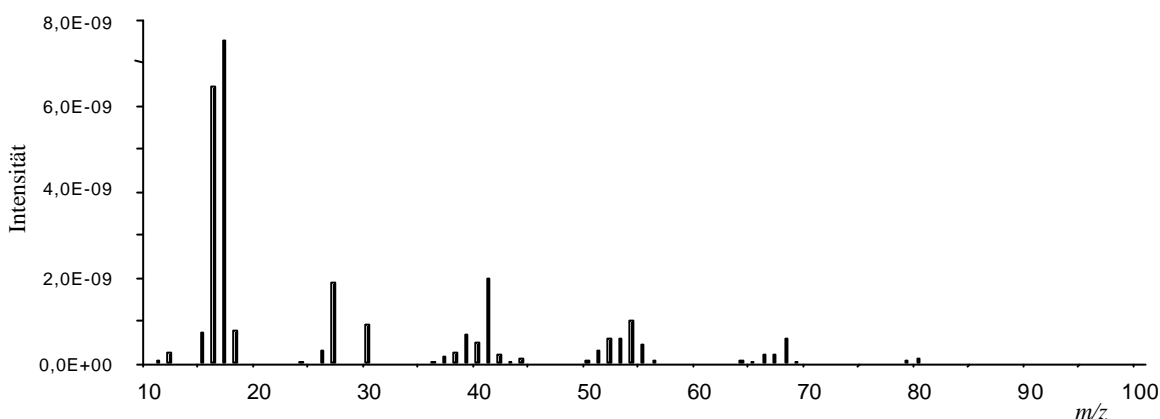


Abbildung 5.3: TA-Kurven von PAN in Stickstoff

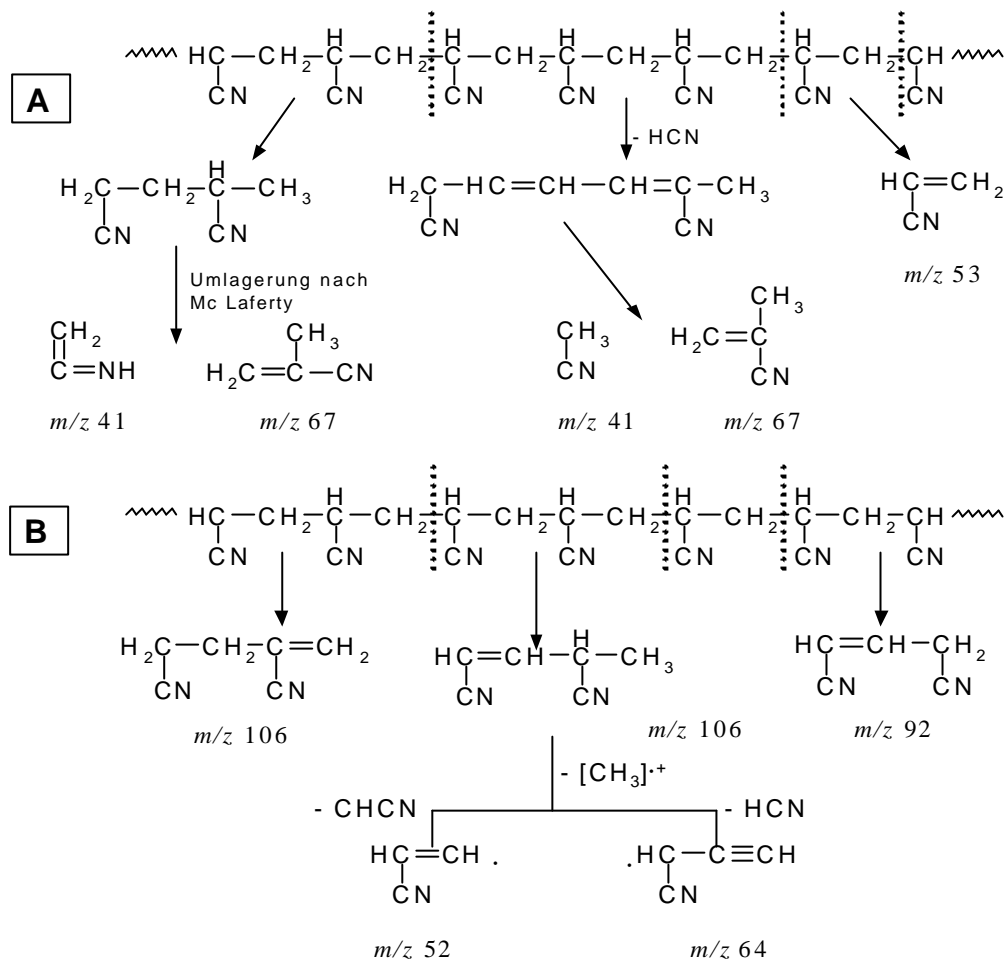
In der Abbildung 5.4 ist das Massenspektrum von PAN in Stickstoff bei 275 °C dargestellt. Die Intensität der Signalen ist bei 275 °C doppelt so groß wie bei 405 °C. Die Signale mit  $m/z$  17, 27, 41, 54 und 68 zeigen die höchsten Intensitäten. Die Massen  $m/z$  17, 27 und 41 dürften den  $\text{NH}_3$ , HCN und Acetonitril zuzuordnen sein. Die Peaks mit  $m/z$  54 und 68 sind wahrscheinlich Fragmente stickstoffhaltiger Verbindungen, die bei der Pyrolyse entstehen (s. Abbildung 5.5 und Kapitel 5.3.1).



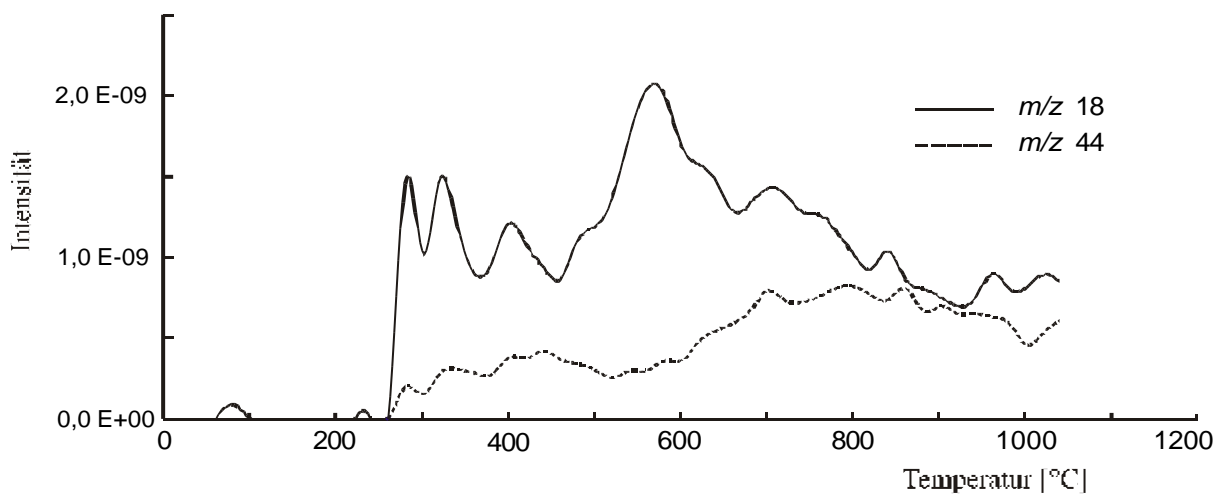
**Abbildung 5.4:** Massenspektrum von PAN in Stickstoff bei 275 °C

Der Verlauf der Ionenströme der Massen  $m/z$  18 und 44 ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ) ist in Abbildung 5.6 wiedergegeben. Die PAN-Struktur besitzt kein Sauerstoffatom aber wegen seinem hygroskopischen Charakter haftet Feuchte an, die erst nach der ersten Abbaustufe freigesetzt wird.

$\text{NH}_3$  ( $m/z$  17) wird in der ersten und dritten Abbaustufen freigesetzt; HCN ( $m/z$  27) dagegen in der ersten, zweiten und vierten Abbaustufen (Abbildung 5.7). Die Freisetzung der Massen  $m/z$  39 und 41 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) erfolgt im Temperaturbereich 280 – 500 °C, mit Maxima bei 280 und 315 °C (Abbildung 5.8). Ebenso wird die Freisetzung der Massen  $m/z$  54, 68 und 80 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^+$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}^+$  und  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$ ) in der ersten und zweiten Abbaustufen detektiert (Abbildung 5.9). Die Ionen mit Massen  $m/z$  93, 106 und 119 ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2^+$  und  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}^+$ , s. Kap. 5.3.1) entstehen vor allem in der ersten Abbaustufe und nur in geringerem Maße in der zweiten Abbaustufe (Abbildung 5.10).



**Abbildung 5.5:** Zersetzungs- und Fragmentierungsschema von PAN. A: Homolytische Spaltung; B: Homolytische Spaltung gefolgt von Wasserstoffübertragung<sup>[98]</sup>



**Abbildung 5.6:** Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  18 und 44 von PAN in Stickstoff



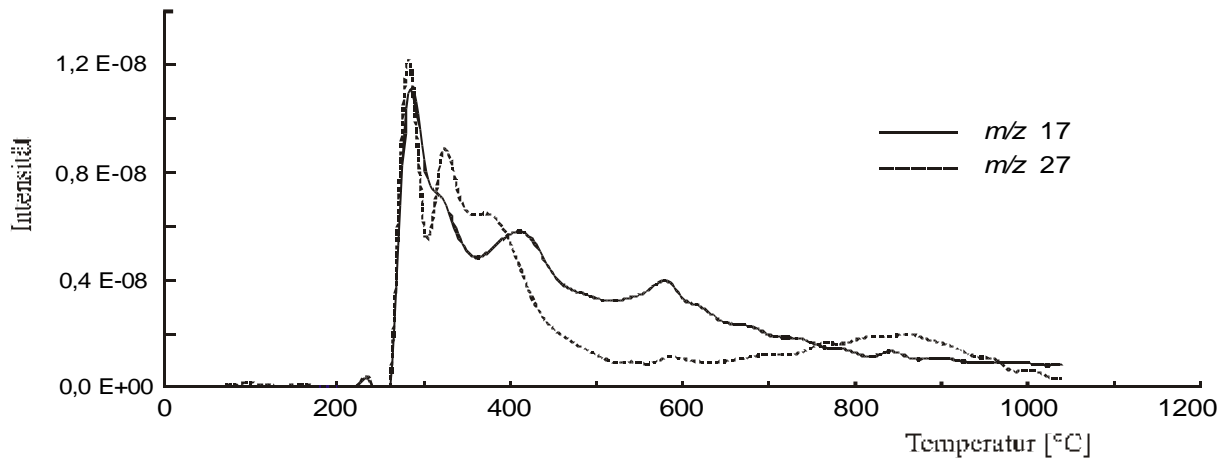


Abbildung 5.7: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  17 und 27 von PAN in Stickstoff

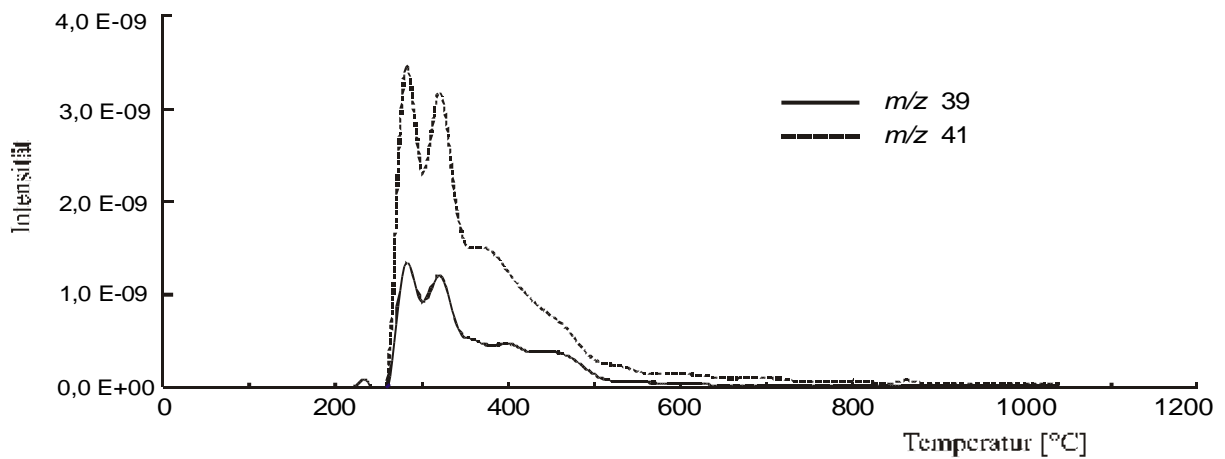


Abbildung 5.8: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  39 und 41 von PAN in Stickstoff

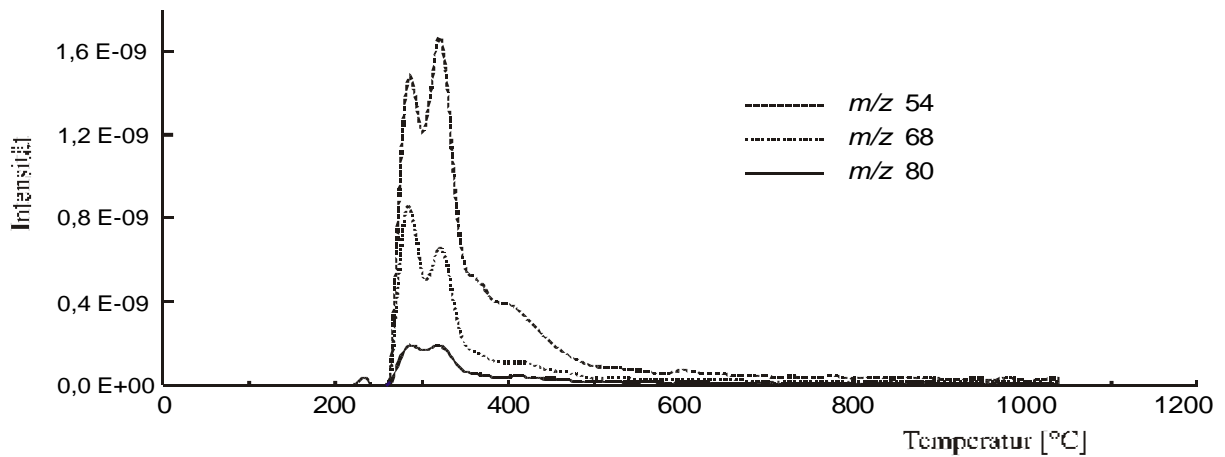


Abbildung 5.9: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  54, 68 und 80 von PAN in Stickstoff

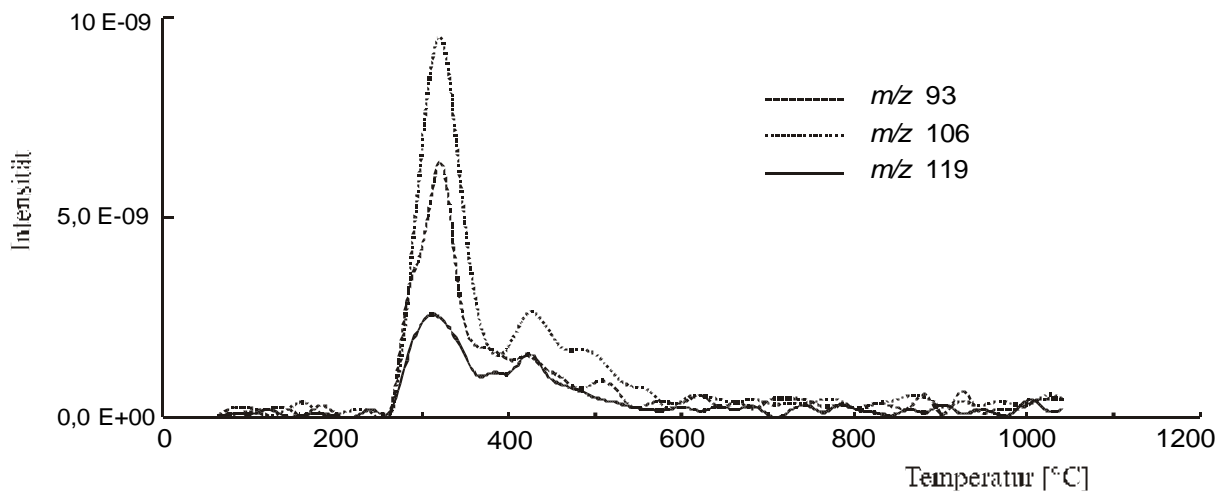


Abbildung 5.10: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  93, 106 und 119 von PAN in Stickstoff

Die Untersuchungen in Luft ergeben nur zwei Zersetzungsstufen, die in den Temperaturbereichen 245 – 345 °C und 345 – 750 °C liegen (Abbildung 5.11). In der zweiten Stufe zeichnet sich eine Schulter bei 695 °C. Die Zersetzungsstufen haben maximale Umsatzraten bei 301 und 589 °C, mit Massenverlusten von ca. 16 und 80 %. Die DTA-Kurve zeigt zwei starke exotherme Peaks bei 322 und 577 °C, die mit den DTG-Maxima gut korrespondieren. Des Weiteren deutet die DTA-Kurve bei 115 °C einem endothermen Effekt an, der vermutlich vom Abdampfen der anhaftenden Feuchte herrührt.

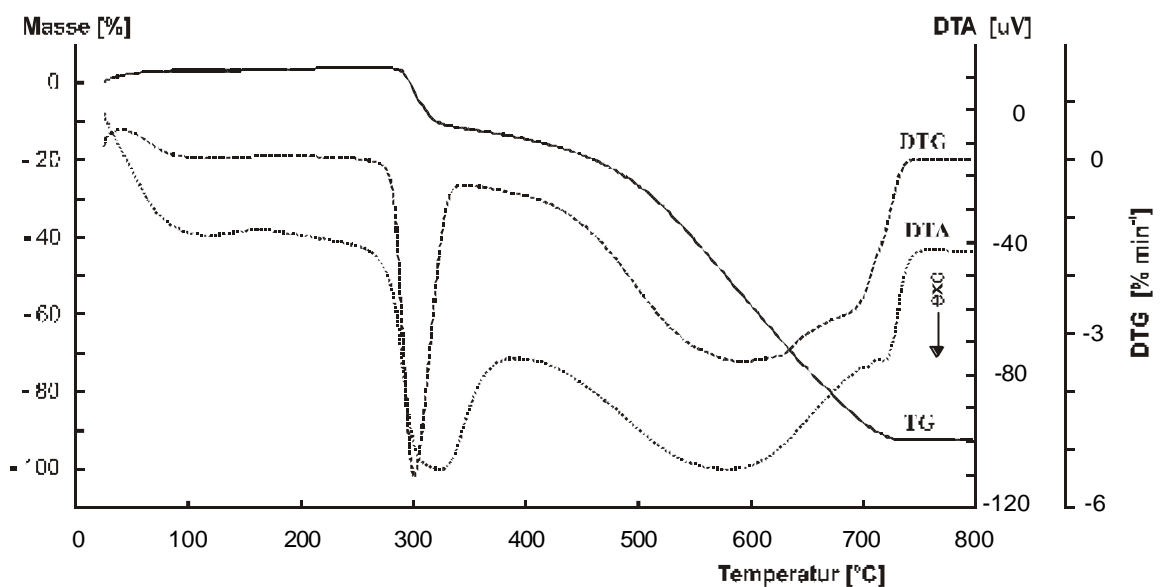


Abbildung 5.11: TA-Kurven von PAN in synthetischer Luft

In den Abbildungen 5.12 und 5.13 sind die Massenspektren von PAN in synthetischer Luft bei 300 °C und 590 °C dargestellt. Bei 300 °C weist die Masse  $m/z$  18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) die höchste Intensität auf; bei 590 °C dagegen wird die höchste Intensität von der Masse  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2$ ) gezeigt. Der Verlauf der Ionenströme der Massen  $m/z$  18 und 44 ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ) ist in der Abbildung 5.14 gezeigt. Die Freisetzung von Wasser ( $m/z$  18) verursacht die erste Zersetzungsstufe mit, denn ihr Maximum liegt bei 305 °C. Die Abspaltung von Kohlendioxid ( $m/z$  44) ist für die zweite Abbaustufe verantwortlich, mit einem Maximum bei 590 °C.

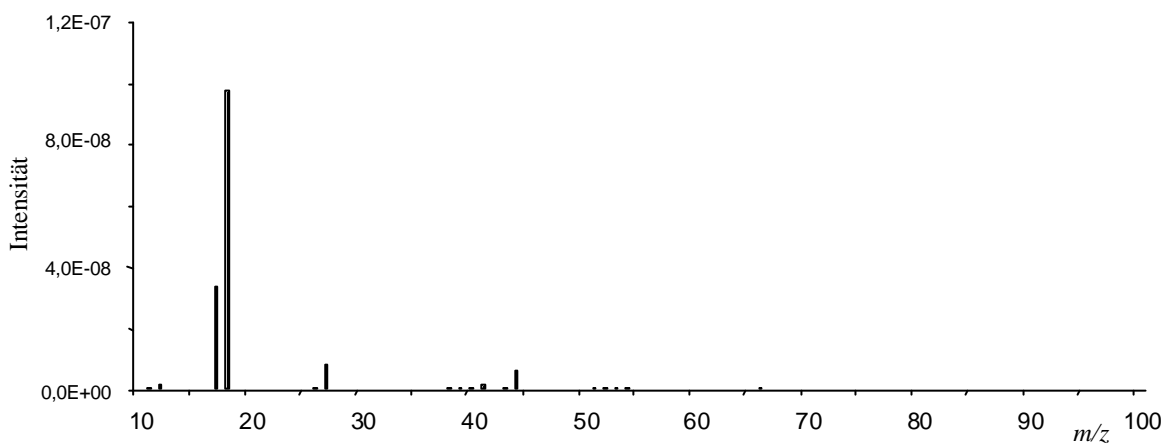


Abbildung 5.12: Massenspektrum von PAN in synth. Luft bei 300 °C

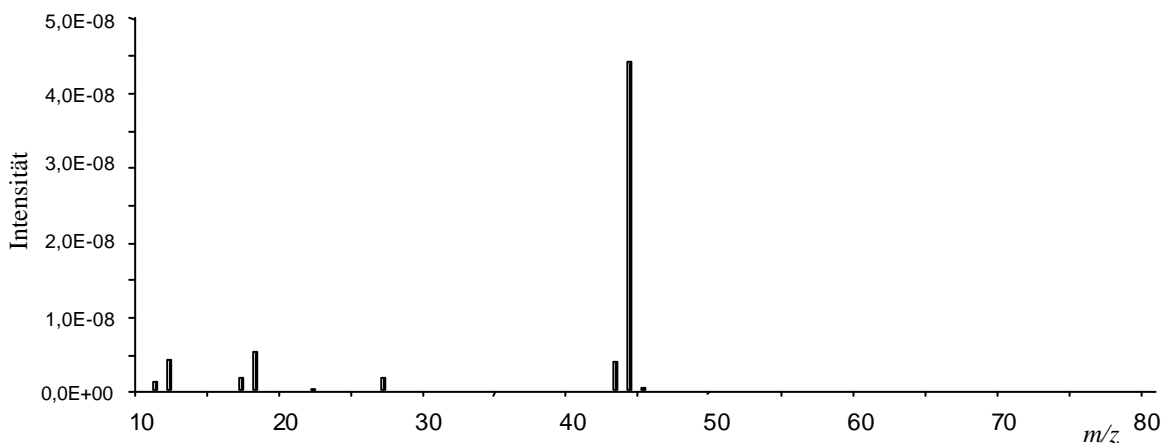


Abbildung 5.13: Massenspektrum von PAN in synthetischer Luft bei 590 °C

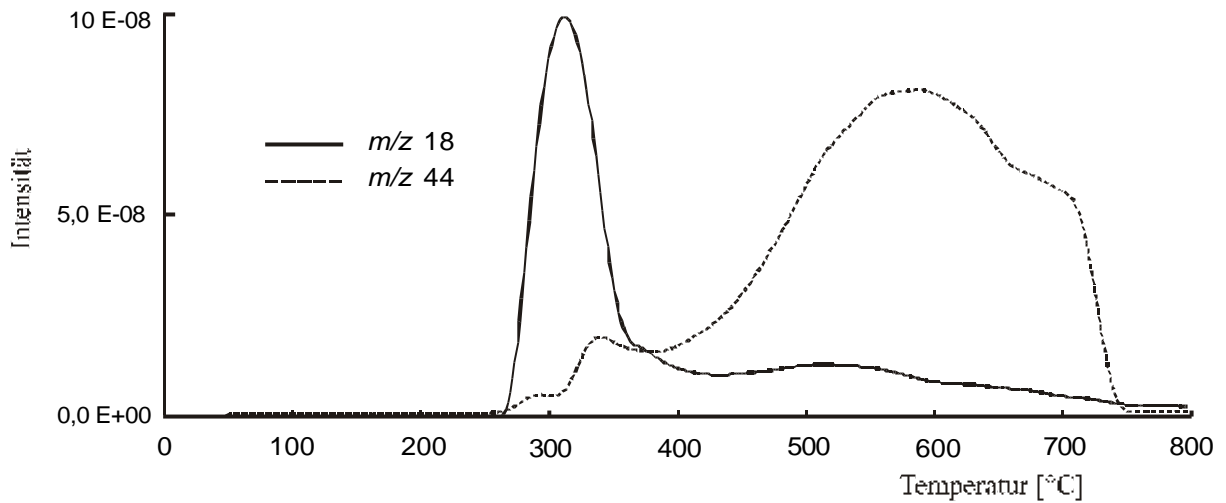


Abbildung 5.14: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  18 und 44 von PAN in synth. Luft

Die aromatischen Verbindungen mit Masse  $m/z$  128 und 153 (Naphthalin und 1- bzw. 2-Cyannaphthalin) werden im Verlauf der ersten Zersetzungstufe freigesetzt, mit einem Intensitätsmaximum bei  $307^{\circ}\text{C}$  (Abbildung 5.15).

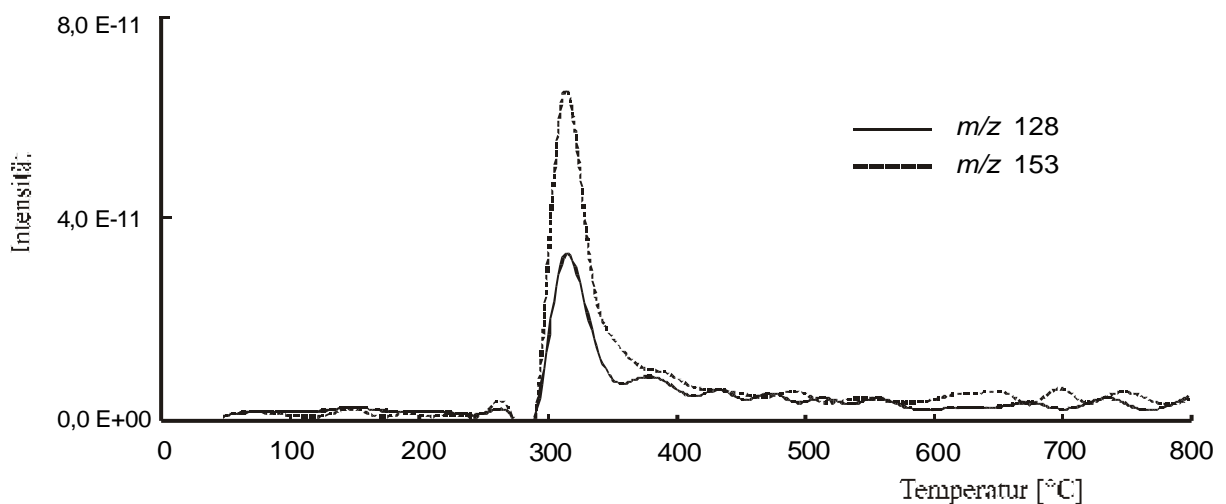


Abbildung 5.15: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  128 und 153 von PAN in synth. Luft

Die IR-Spektren der PAN-Zersetzung in Stickstoff und synthetischer Luft sind in Abbildung 5.16 wiedergegeben. In Stickstoff lassen sich vor allem  $\text{NH}_3$  (bei  $1625$ ,  $966$  und  $930 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{HCN}$  (bei  $3335$ ,  $3270$  und  $715 \text{ cm}^{-1}$ ) in der ersten Abbaustufe identifizieren. In der ersten Stufe in Luft erscheinen  $\text{H}_2\text{O}$  (zwei breite Banden bei  $3800$ - $3500$  und  $1700$ - $1300 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{CO}_2$  (bei  $2360$ ,  $2310$  und  $670 \text{ cm}^{-1}$ ) neben  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$ . In der zweiten Stufe in Luft zeichnet sich vor allem das Kohlendioxid, aber  $\text{CO}$  (bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{HCN}$  werden auch erfasst.

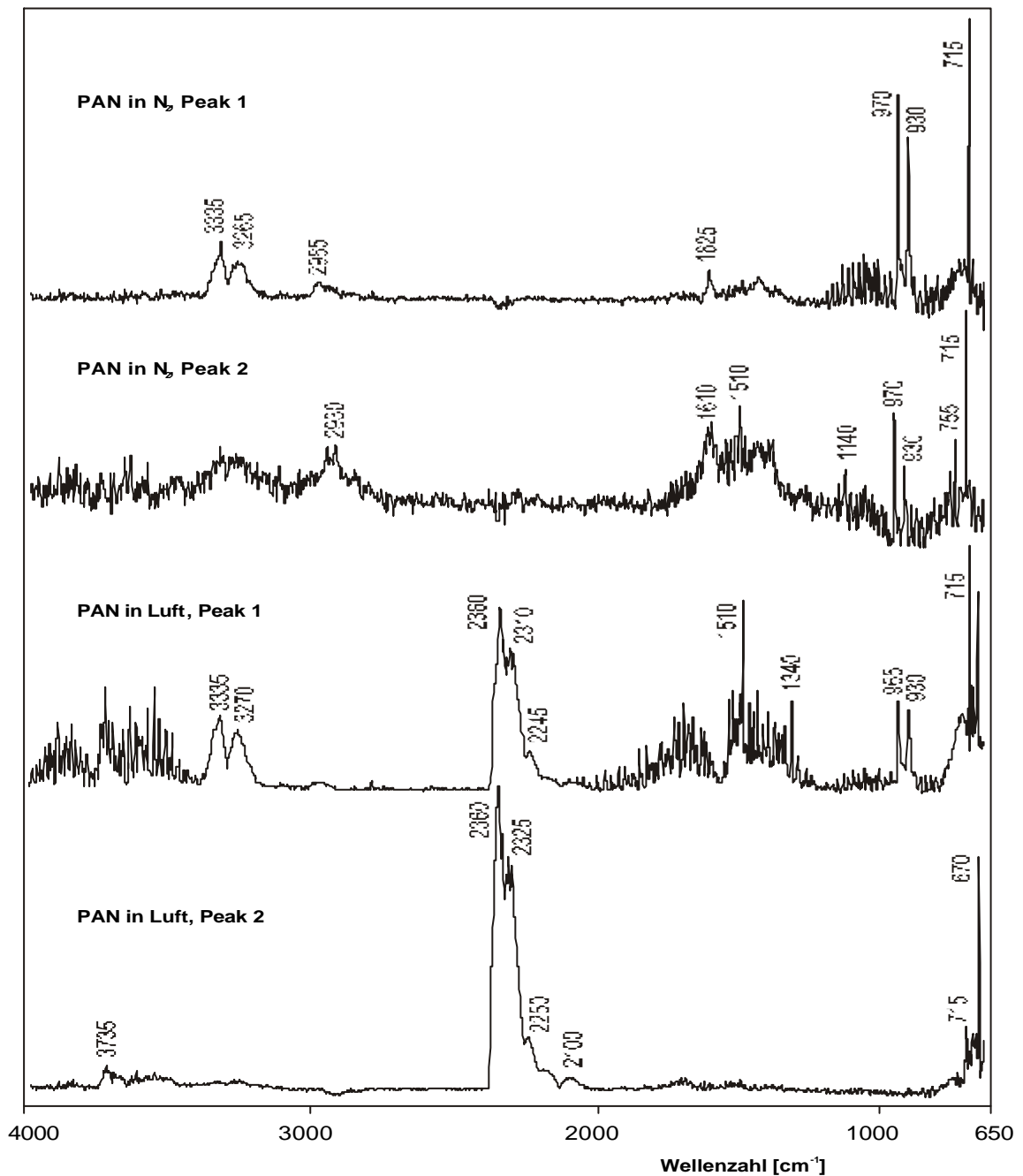


Abbildung 5.16: IR-Spektren von PAN in Stickstoff und synthetischer Luft bei  $\text{DTG}_{\text{max}}$

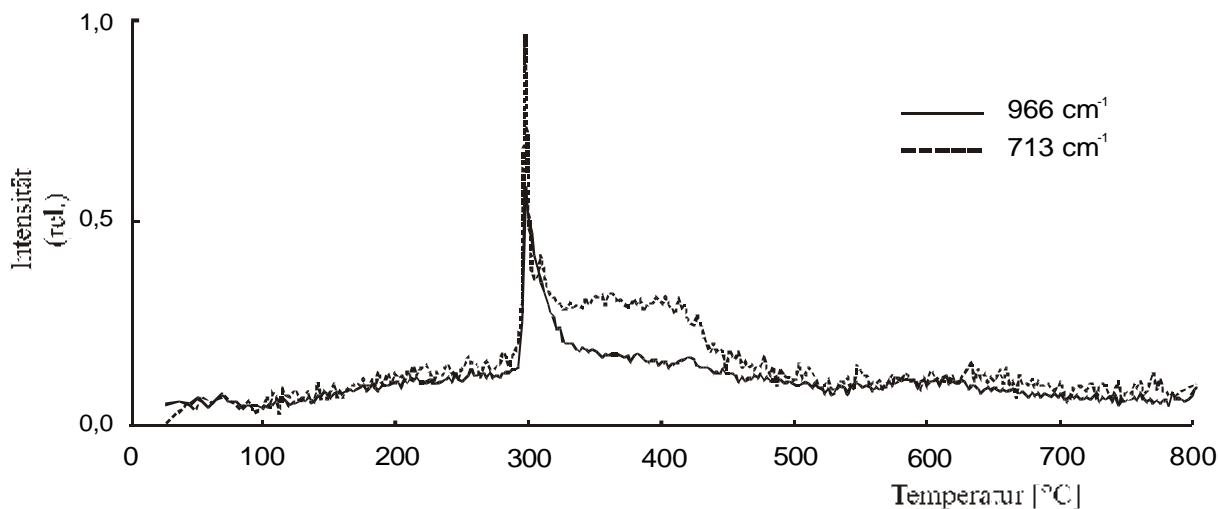


Abbildung 5.17: IR-Traces der Banden um  $966\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$ ) von PAN in Stickstoff

Für  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  wurden analog den MS-Ionenintensitätskurven die entsprechenden IR-Traces berechnet (Abbildung 5.17). Beide Verbindungen weisen die höchste Intensität bei  $295\text{ °C}$  auf, was mit der ersten Abbaustufe zusammenhängt.  $\text{HCN}$  zeigt einen kleinen Peak bei  $310\text{ °C}$ , was mit der zweiten Abbaustufe gut korreliert. Diese Ergebnisse stimmen mit den MS-Befunde überein.

### 5.2.2 Styrol/Acrylnitril (SAN)

Die Untersuchung des SAN in Stickstoff zeigt einen einstufigen, endothermen Prozess, der sich zwischen  $350$  und  $445\text{ °C}$  erstreckt (Abbildung 5.18). Das DTG-Maximum liegt bei  $402\text{ °C}$ , der auftretende Massenverlust beträgt ca.  $98\%$ . Die Zersetzung wird von einem endothermen DTA-Peak mit einem Maximum bei  $418\text{ °C}$  begleitet.

Bei der Untersuchung in Luft kommt eine exotherme Stufe hinzu (Abbildung 5.19). Die Abbaustufen liegen in den Temperaturbereichen  $310 - 430\text{ °C}$  und  $485 - 615\text{ °C}$ , mit DTG-Maxima bei  $394$  und  $547\text{ °C}$ . Die Gewichtsverluste betragen jeweils  $92$  und  $5\%$ . In der DTA-Kurve zeichnen sich zwei Peaks ab, wobei der erste endotherm und der zweite exotherm ist. Beide DTA-Peaks (bei  $399$  und  $549\text{ °C}$ ) korrespondieren gut mit den jeweiligen DTG-Maxima.

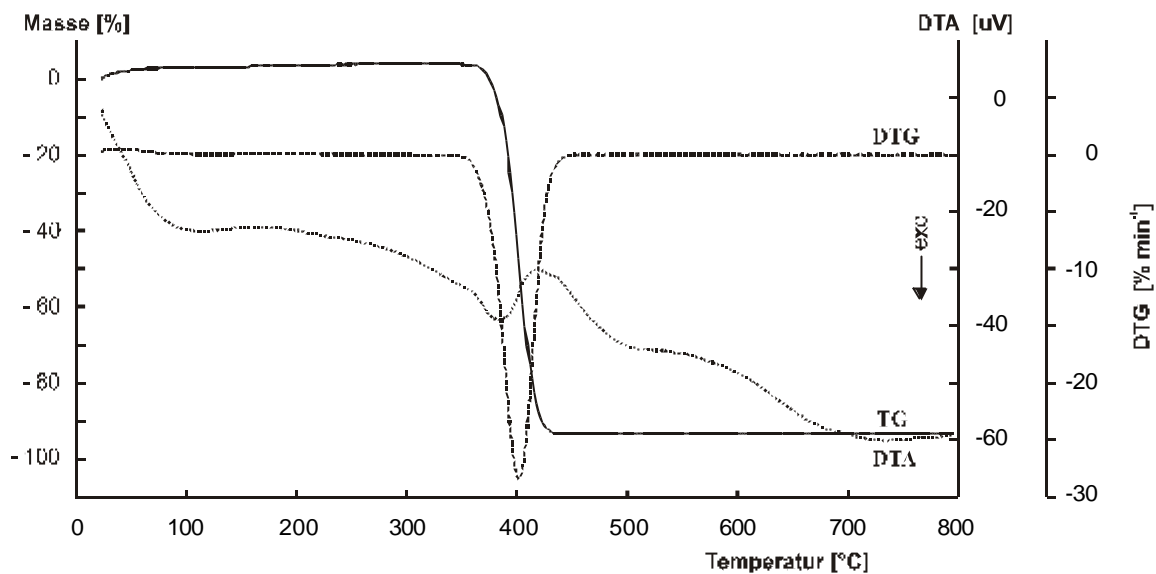


Abbildung 5.18: TA-Kurven von SAN in Stickstoff

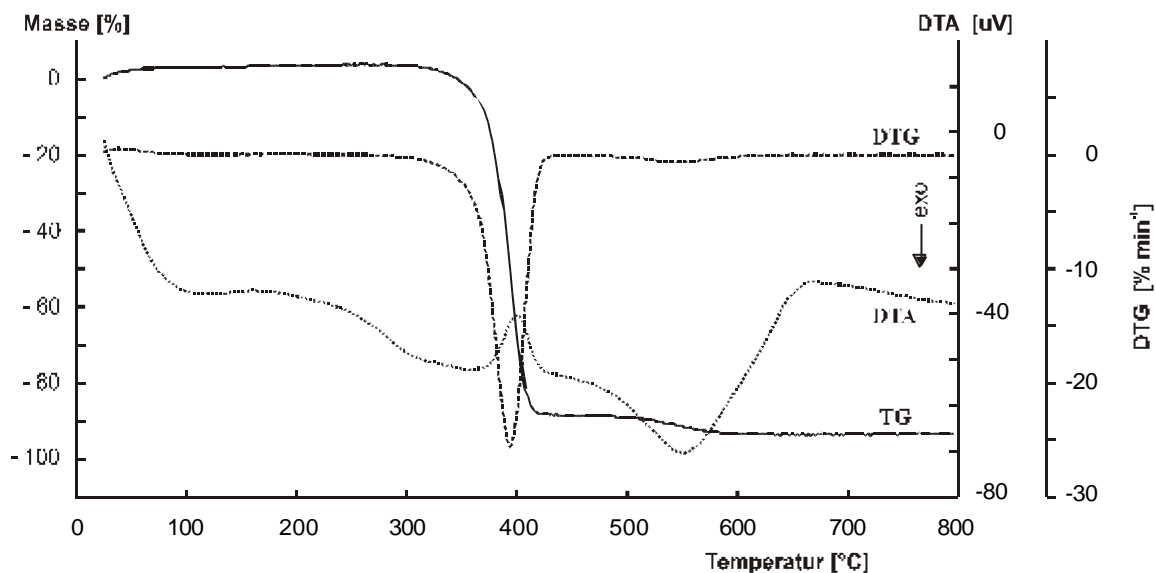
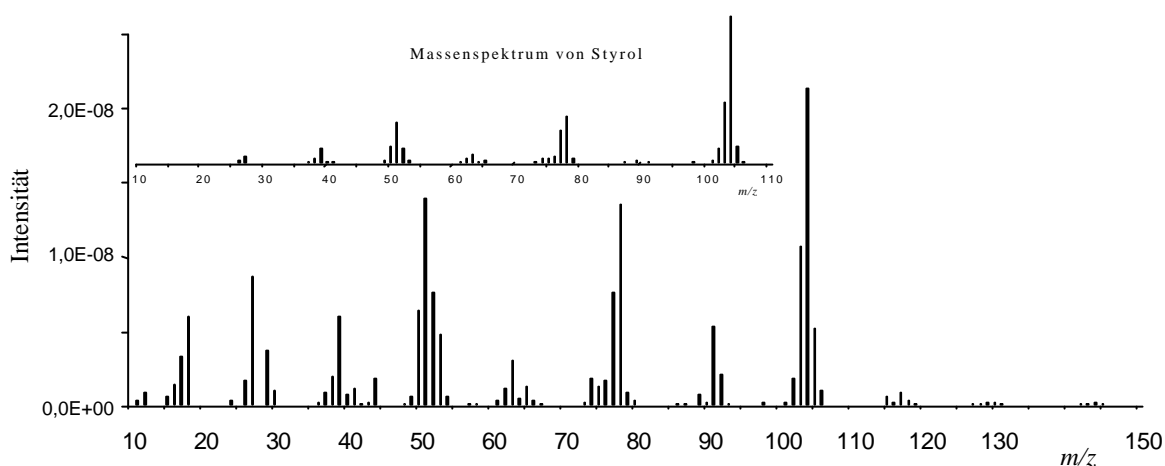


Abbildung 5.19: TA-Kurven von SAN in synthetischer Luft

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, erfolgt die Zersetzung von SAN hauptsächlich über die Depolymerisation der Styrolbausteine. In der Abbildung 5.20 ist das Massenspektrum der Zersetzungsprodukte von SAN in Stickstoff bei 395 °C sowie das Massenspektrum von Styrol dargestellt. Die Massen  $m/z$  51, 63, 78 und 104 stammen aus dem freigesetzten Styrol ( $M^+$  104). Außerdem lassen sich folgende Ionen erkennen:  $m/z$  17 ( $\text{NH}_3$ ), 27 ( $\text{HCN}$ ), 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ) und 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ , das Tropylium-Ion). Ammoniak und Blausäure stammen aus der AN-Komponente, das Tropylium-Ion stammt aus der Styrolkomponente des Polymers.



**Abbildung 5.20:** Massenspektrum von SAN in Stickstoff bei 395 °C und Styrol

Der erste Peak der Zersetzung in Luft zeigt dieselbe Massen wie das Spektrum des ersten Peaks in Stickstoff, mit dem Unterschied, dass die Massen  $m/z$  18 und 44 ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ) höhere Intensitäten aufweisen. Das Massenspektrum der Abbauprodukte von SAN in Luft bei 670 °C ist in Abbildung 5.21 zu sehen. Wie im Falle der Polyamide ist die zusätzliche Abbaustufe des SAN in Luft auf die Verbrennung des in der ersten Stufe gebildeten Verkokungsrestes zurückzuführen.

Ein Vergleich zwischen dem IR-Spektrum von SAN in Stickstoff bei 395 °C und dem IR-Spektrum von Styrol zeigt, dass Styrol eindeutig das Hauptprodukt der SAN-Zersetzung ist (Abbildung 5.22). Folgende Absorptionen lassen sich wiedererkennen: aromatische CH-Schwingungen bei 3080 und 3035  $\text{cm}^{-1}$ , C = C-Schwingungen aus Aromaten bei 1625 und 1490  $\text{cm}^{-1}$ , die Vinyl-Gruppe bei 990 und 910  $\text{cm}^{-1}$ , H-Deformationsschwingungen (aus monosubstituierten Aromaten) bei 775  $\text{cm}^{-1}$  sowie Ringdeformationsschwingungen bei 695  $\text{cm}^{-1}$ , die auch auf ein mono-substituiertes Benzol hindeuten.



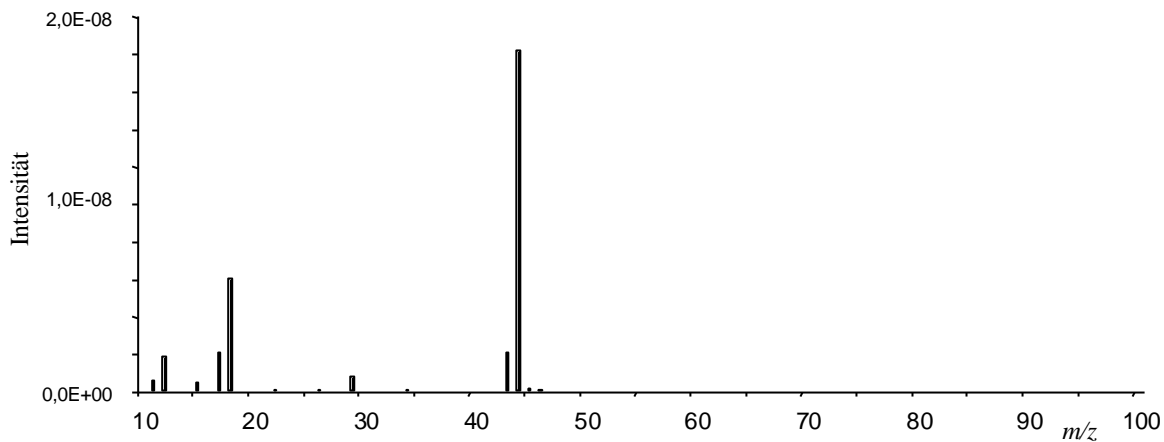


Abbildung 5.21: Massenspektrum von SAN in synthetischer Luft bei 670 °C

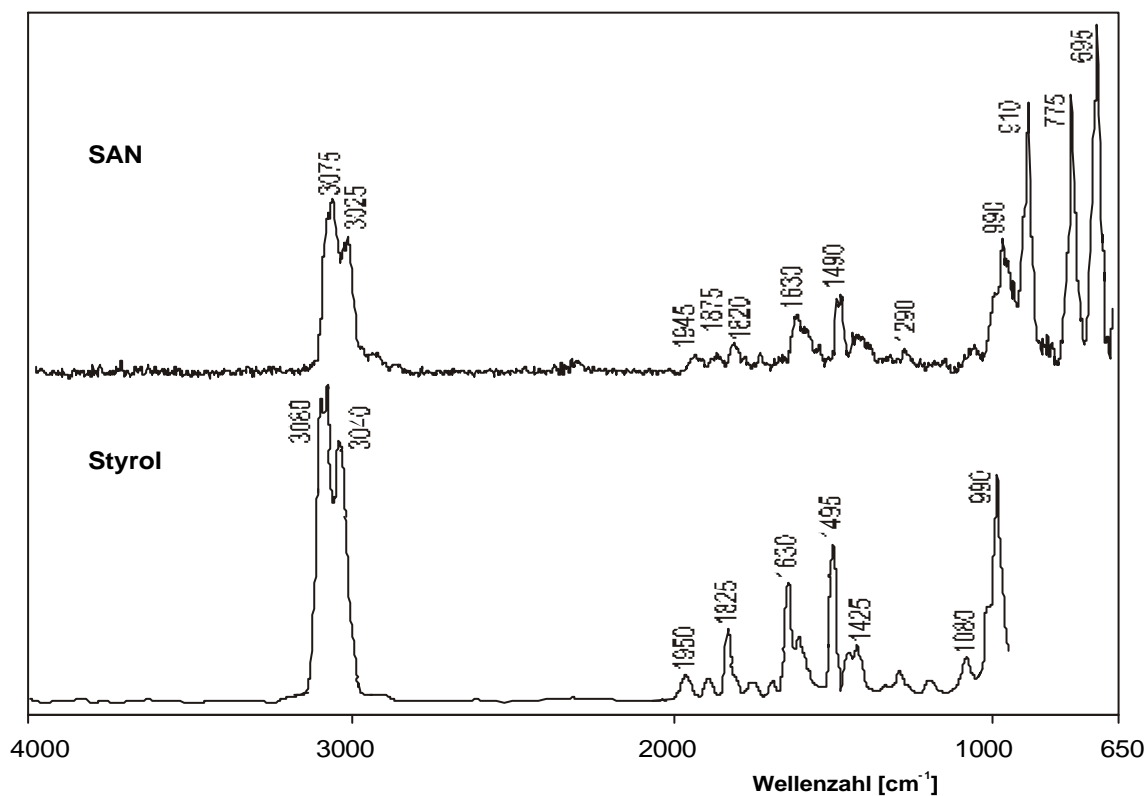


Abbildung 5.22: IR-Spektren von SAN in Stickstoff bei 395 °C und Styrol

### 5.2.3 Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS)

ABS zersetzt sich in Stickstoff einstufig (Abbildung 5.23). Die Zersetzung erstreckt sich zwischen 340 und 500 °C. Das DTG-Maximum liegt bei 406 °C mit einem Gewichtsverlust von etwa 94 %. In der DTA-Kurve spiegelt sich ein endothermer Effekt wieder, mit einem Maximum bei 407 °C.

In synthetischer Luft erfolgt die Zersetzung von ABS in einem zweistufigen Vorgang (Abbildung 5.24). Die Maxima der DTG-Peaks sind bei 403 und 559 °C zu finden. Die Massenverluste betragen 85 % im Temperaturbereich 330 – 485 °C und 11 % im Temperaturbereich 500 – 630 °C. Wie bei SAN zeigt die DTA-Kurve zwei Peaks, der erste endotherm (bei 404 °C) und der zweite exotherm bei 566 °C.

Das dreidimensionale MS-Spektrum der Abbauprodukte von ABS in Stickstoff ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Außer die Massen  $m/z$  51, 63, 78 und 104 (aus Styrol) werden die Massen  $m/z$  17 und 27 ( $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$ ), 39 und 41 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 65 ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}^+$ , Butadiennitril), 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ) sowie 118 (aus  $\alpha$ -Methylstyrol) registriert. Die Butadienkomponente begünstigt die Bildung aromatischer Verbindungen, denn die Intensität des Tropylium-Ions ist genauso hoch wie die des Styrols ( $\text{M}^+$  104).

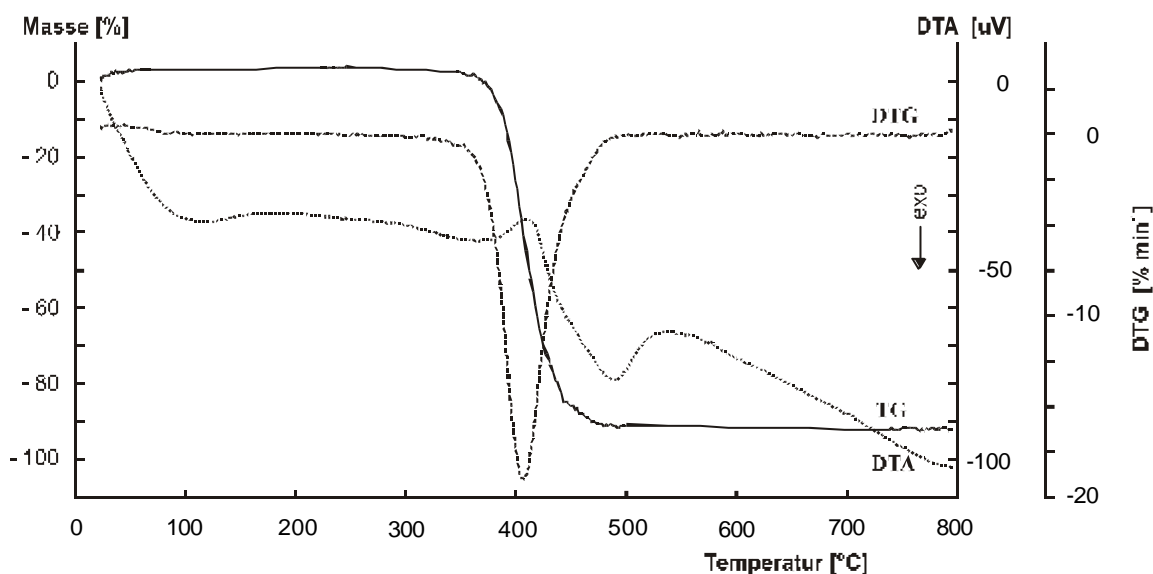


Abbildung 5.23: TA-Kurven von ABS in Stickstoff

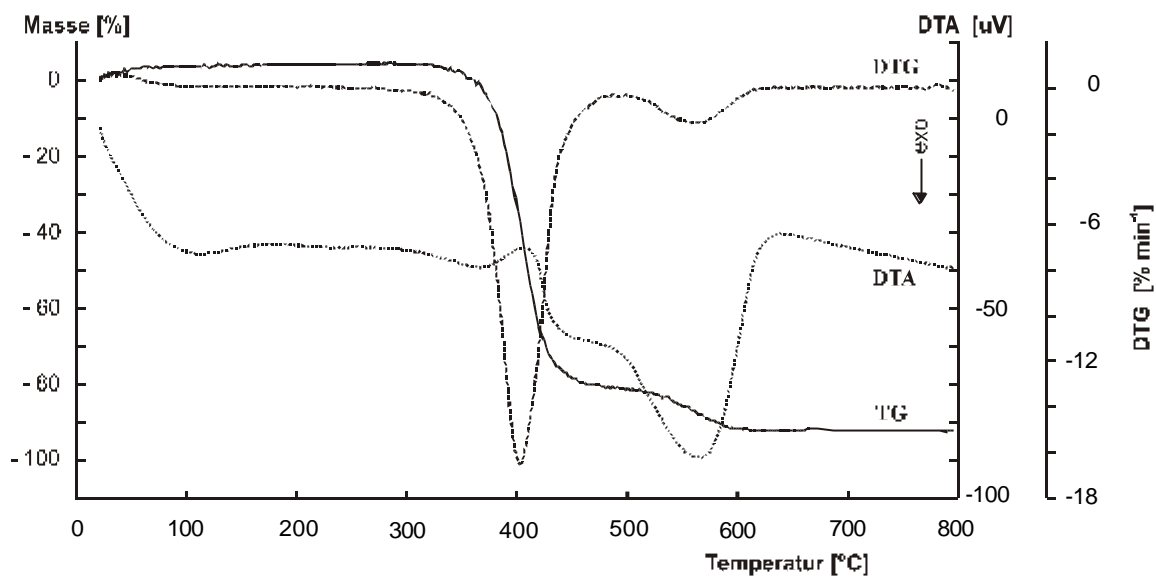


Abbildung 5.24: TA-Kurven von ABS in synthetischer Luft

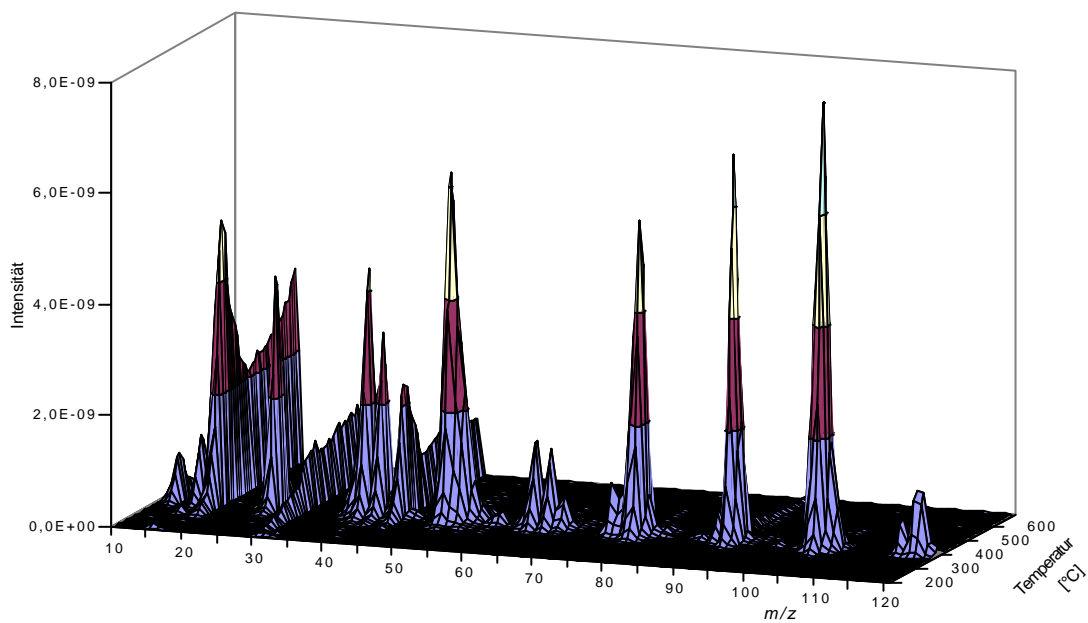


Abbildung 5.25: 3D-Massenspektrum von ABS in Stickstoff

Bei der Zersetzung in Luft treten im Massenspektrum der ersten Stufe zwei zusätzliche Massen auf:  $m/z$  18 und 44 ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ). Das Massenspektrum der zweiten Stufe zeigt lediglich die Massen 44 und 18, wie im Falle des SAN.

Das IR-Spektrum von ABS in Stickstoff bei 405 °C (Abbildung 5.26) ist dem von SAN sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass die Absorption der aliphatischen C-H-Schwingung (bei  $2935\text{ cm}^{-1}$ ) in stärkerem Maße auftritt.

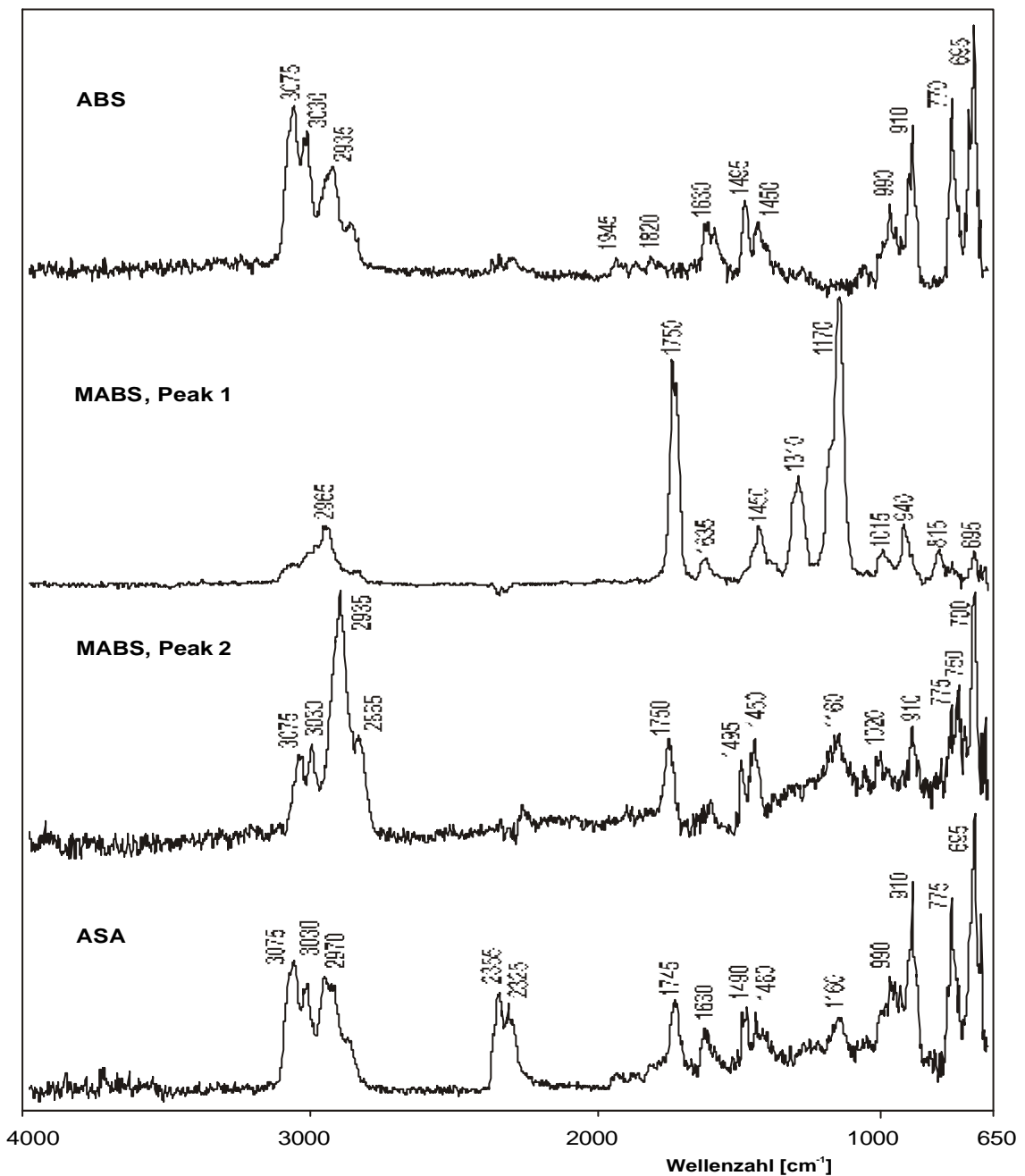


Abbildung 5.26: IR-Spektren von ABS, MABS und ASA in Stickstoff bei  $\text{DTG}_{\text{max}}$

### 5.2.4 Methylmethacrylat/Acrylnitril/Butadien/Styrol (MABS)

In den Abbildungen 5.27 und 5.28 sind die Verläufe der TA-Kurven von MABS in Stickstoff und synthetischer Luft zu sehen.

In Stickstoff zersetzt sich das MABS in einer Stufe, deren DTG-Maximum bei 397 °C liegt. Im Temperaturbereich zwischen 320 und 490 °C nimmt die Masse des Polymers um ca. 97 % ab. In der DTA-Kurve zeichnet sich ein endothermer Peak ab, mit einem Maximum bei 390 °C. Dieser DTA-Peak korrespondiert gut mit dem DTG-Maximum.

In Luft vollzieht sich die Zersetzung von MABS in zwei Stufen, deren DTG-Maxima bei 395 und 517 °C liegen. Der Gewichtsverlust der ersten Stufe beträgt 88 % im Temperaturbereich 285 – 450 °C und 9 % im Temperaturbereich 470 – 590 °C. In der DTA-Kurve spiegeln sich zwei Peaks wieder, der erste endotherm mit Maximum bei 387 °C und der zweite exotherm mit Maximum bei 520 °C.

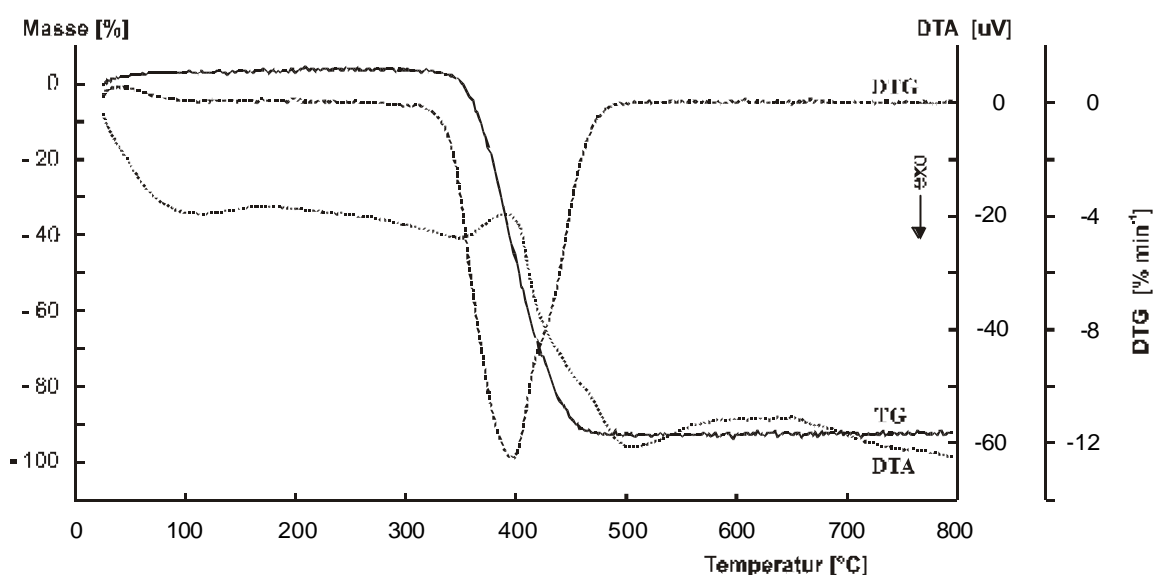


Abbildung 5.27: TA-Kurven von MABS in Stickstoff

Das bei 400 °C aufgenommene Massenspektrum von MABS ist in Abbildung 5.29 dargestellt. Im Spektrum spiegeln sich dieselben Ionen als beim ABS:  $m/z$  17, 27, 39, 41, 51, 63, 91, 78, 104 und 118. Außerdem werden die Massen  $m/z$  15 ( $\text{CH}_3^+$ ) und 41, 69 und 100 (aus

Methylmethacrylat,  $M^+ 100$ ) mit erfasst. Aufgrund des Sauerstoffatoms der MMA-Komponente ist die Entwicklung von Wasser und Kohlendioxid ( $m/z$  18 und 44) auch unter inerter Atmosphäre zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall, da aus der MMA-Komponente hauptsächlich das Monomer zurückgebildet wird.

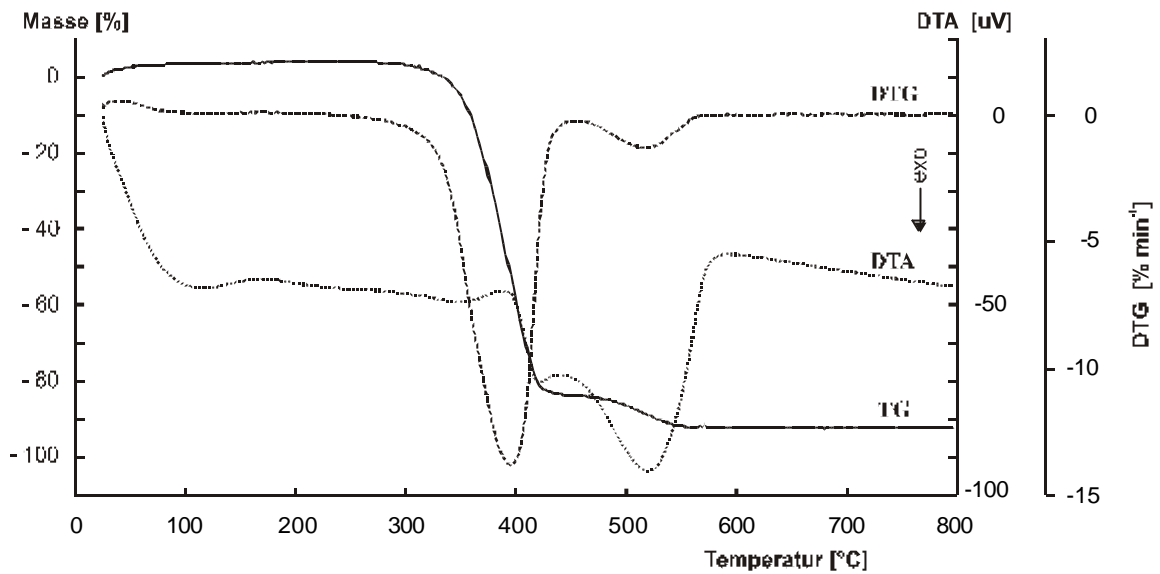


Abbildung 5.28: TA-Kurven von MABS in synthetischer Luft

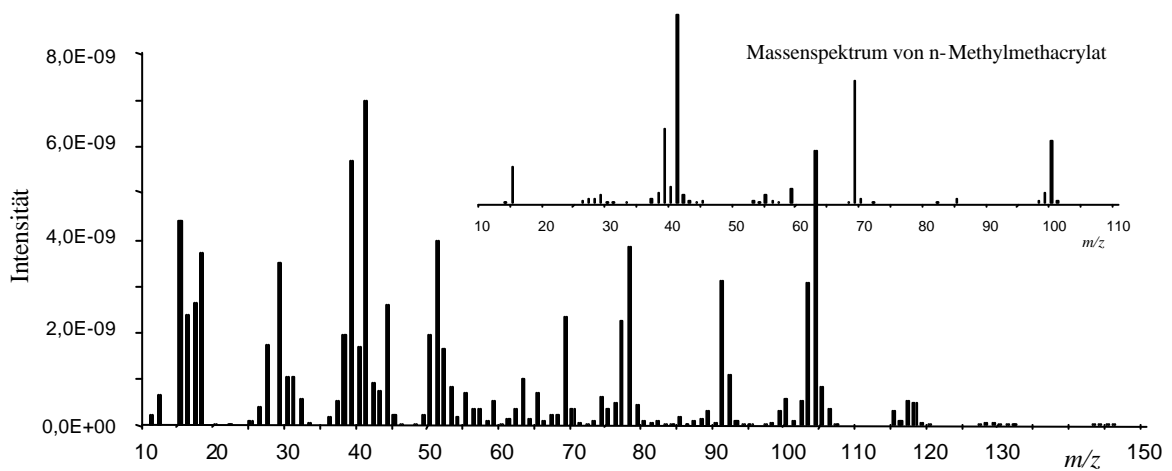
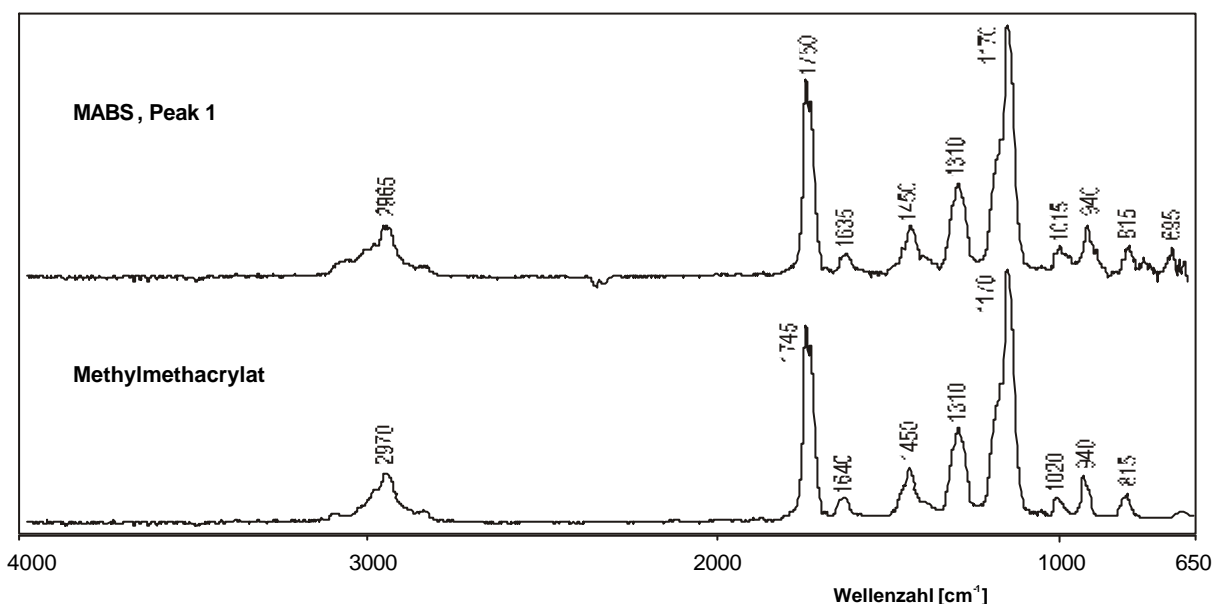


Abbildung 5.29: Massenspektren von MABS in Stickstoff bei 390 °C und Methylmethacrylat

Auch wenn die DTG-Kurve von MABS in Stickstoff nur eine Zersetzungstufe zeigt, weist die Gram-Schmidt-Kurve dagegen zwei Peaks auf (Abbildung 10.13, Anhang B). Die IR-Spektren beider Peaks sind in Abbildung 5.26 gezeigt. In keinem von beiden Spektren ist die Entwicklung von  $\text{CO}_2$  (bei  $2360\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten, obwohl dies wegen des Sauerstoffs des Methylmethacrylates zu erwarten wäre. In dem IR-Spektrum von MABS in Stickstoff bei  $390\text{ }^\circ\text{C}$  (Peak 1) spiegeln sich alle funktionelle Gruppen wider, die im IR-Spektrum von Methylmethacrylat vorkommen (Abbildung 5.30). Außerdem ist das IR-Spektrum von MABS in Stickstoff bei  $415\text{ }^\circ\text{C}$  (Peak 2) dem IR-Spektrum von ABS sehr ähnlich. Dies bekräftigt die These, dass bei dem Abbau von MABS zuerst die MMA-Komponente abgebaut wird (indem sich das Monomer rückbildet) und erst dann erfolgt die Zersetzung der ABS-Komponente.



**Abbildung 5.30:** IR-Spektrum der Abbauprodukte von MABS in Stickstoff bei  $395\text{ }^\circ\text{C}$  (Peak 1) im Vergleich zu dem IR-Spektrum von Methylmethacrylat

### 5.2.5 Acrylnitril/Styrol/Acrylester (ASA)

Die Zersetzung von ASA in Stickstoff erfolgt in nur einer Stufe zwischen  $325$  und  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 5.31). Die Masse nimmt um  $93\%$  ab und das DTG-Maximum liegt bei  $403\text{ }^\circ\text{C}$ . In der DTA-Kurve zeichnet sich einen endothermen Peak mit Maximum bei  $404\text{ }^\circ\text{C}$ .

In Luft erfolgt der Abbau des ASA zweistufig mit Gewichtsverlusten von 84 und 12 % (Abbildung 5.32). Im Temperaturbereich 280 – 425 °C zeichnet sich ein DTG-Maximum bei 385 °C, im Temperaturbereich 460 – 610 °C bei 524 °C. Die erste Stufe verläuft endotherm mit einem DTA-Maximum bei 380 °C; die zweite Stufe verläuft dagegen exotherm mit einem DTA-Maximum bei 523 °C.

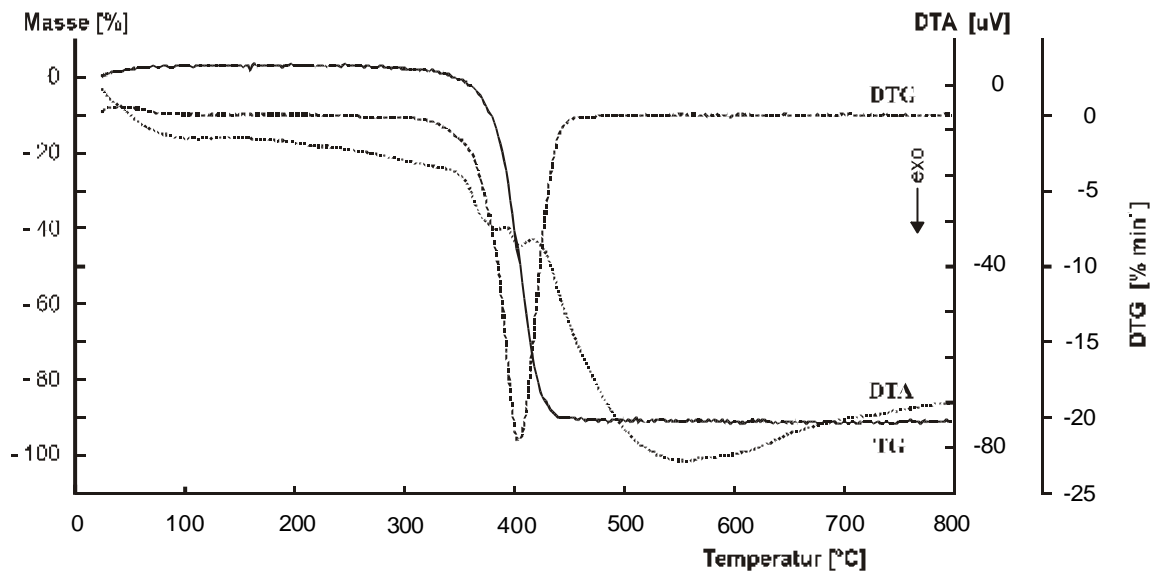


Abbildung 5.31: TA-Kurven von ASA in Stickstoff

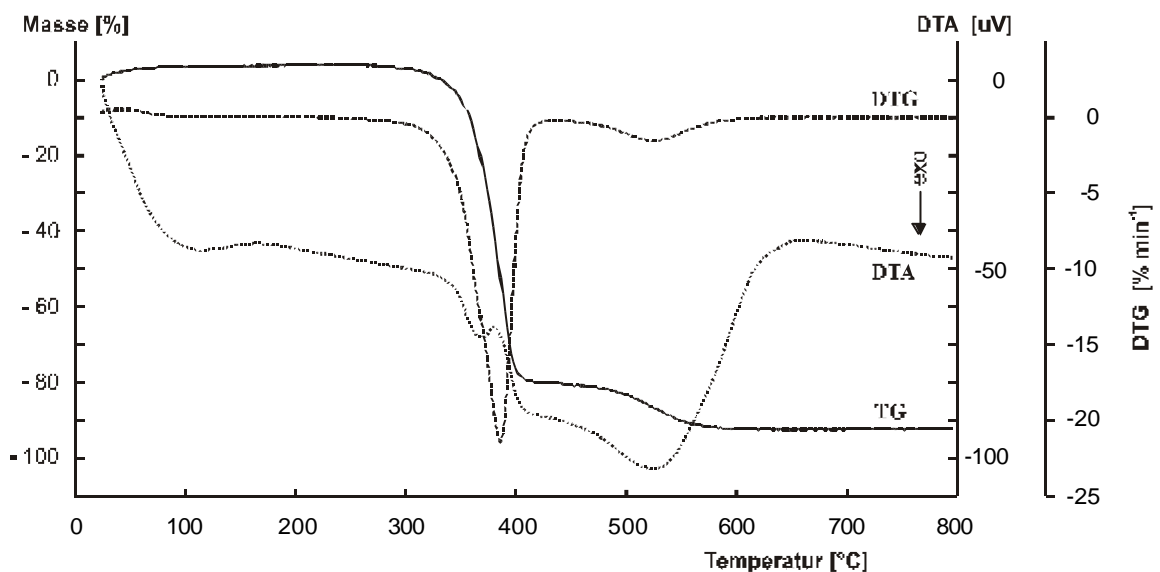
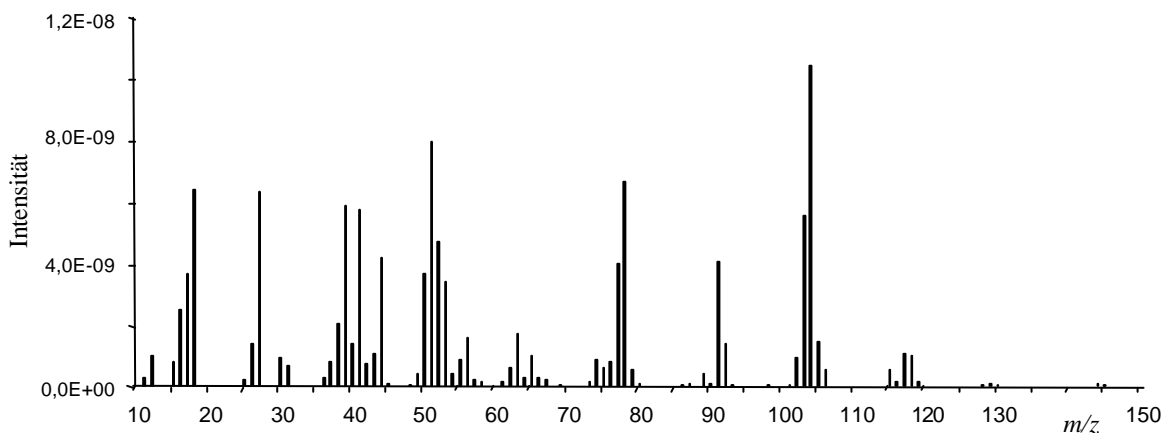


Abbildung 5.32: TA-Kurven von ASA in synthetischer Luft



Das Massenspektrum der Zersetzungsprodukte von ASA in Stickstoff bei 400 °C ist in Abbildung 5.33 zu sehen. Es kommen alle Massen vor, die bei der Zersetzungsprodukten von SAN entstehen. Außerdem sind die Massen 18, 41, 44 und 118 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\alpha$ -Methylstyrol) zu sehen. Im Gegensatz zu MABS bildet sich bei der ASA-Zersetzung das Butylacrylat ( $\text{M}^+$  128, charakteristische Fragmentierungionen bei  $m/z$  55 und 73) nicht zurück, sondern wird gleichzeitig abgebaut (was die Entstehung von  $\text{CO}_2$  in Stickstoff erklärt).

Das IR-Spektrum der Abbauprodukten von ASA in Stickstoff bei 401 °C ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Esthergruppe (bei 1750 und 1170  $\text{cm}^{-1}$ ) wird zwar registriert, aber ihre Intensität ist bei weitem nicht so hoch wie im Falle von MABS. Ansonsten ist das IR-Spektrum von ASA dem von SAN sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass die aliphatischen CH- sowie die  $\text{CO}_2$ -Banden (bei 2935 und 2360  $\text{cm}^{-1}$ ) auch vorhanden sind. Das Auftreten der  $\text{CO}_2$ -Bande und die niedrige Intensität der Ester-Banden bestätigen die Aussage, dass bei der Zersetzung von ASA kein Acrylat abgespalten wird, sondern dass die Acrylat-Komponente abgebaut wird, wobei  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird.



**Abbildung 5.33:** Massenspektrum von ASA in Stickstoff bei 400 °C

### 5.3 Thermische Zersetzung in Verbrennungsöfen

#### 5.3.1 BIS-Ofen

Ein Chromatogramm der Pyrolyseprodukte von PAN in Stickstoff bei 800 °C ist in Abbildung 5.34 dargestellt. Die Produkte A – D (Methacrylnitril, 2-Methylenpentandinitril, Pentandinitril und 2-Methylpentandinitril) sind durch den Vergleich mit Standardsubstanzen identifiziert und quantifiziert worden (Abbildung 5.35). Wegen ihrer Flüchtigkeit konnte das Methacrylnitril nicht quantifiziert werden. Die Produkte E und F (4-Cyanocyclohexen und 3-Methylen-4-Cyclohexen) wurden nur durch den Vergleich mit Bibliothekspektren identifiziert. Da keine kommerzielle Standards gefunden wurden, konnten sie nicht quantifiziert werden.

Die entstandenen Nitrile weisen die höchsten Konzentrationen in inerter Atmosphäre bei einer Pyrolysetemperatur von 800 °C auf. Die Bildung der Nitrile wird daher durch eine inerte Atmosphäre begünstigt. Die gebildeten Nitrile zeigen mit zunehmender Pyrolysetemperatur eine abnehmende Konzentration. 2-Methylenpentandinitril und Pentandinitril weisen Konzentrationen fast doppelt so groß wie die von 2-Methylpentandinitril auf.

Aufgrund der Massenspektren und der Befunde der gekoppelten Methoden TA-MS und TA-FTIR (s. Kapitel 5.2.1) wird ein Zersetzungsmechanismus vorgeschlagen, der den von Surianarayanan et al. <sup>[98]</sup> ergänzt (Abbildung 5.36). Außerdem werden die Abbauprodukte ihrer MS-Intensität nach charakterisiert, wie in Abbildung 5.37 gezeigt. Die aromatischen Verbindungen entstehen nur in geringeren Mengen.

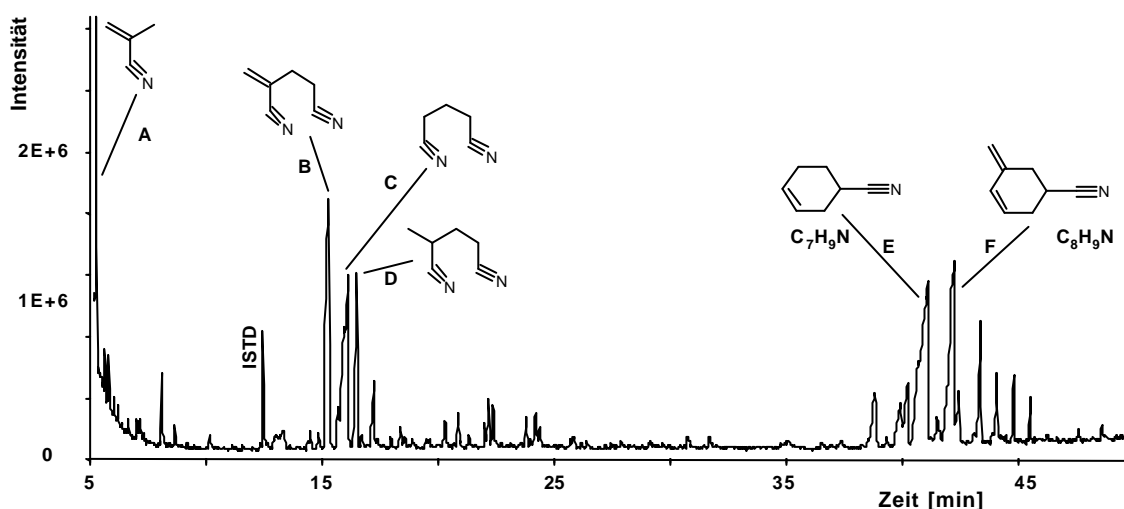


Abbildung 5.34: Chromatogramm der PAN-Zersetzungsprodukte in Stickstoff bei 800 °C, BIS-Ofen

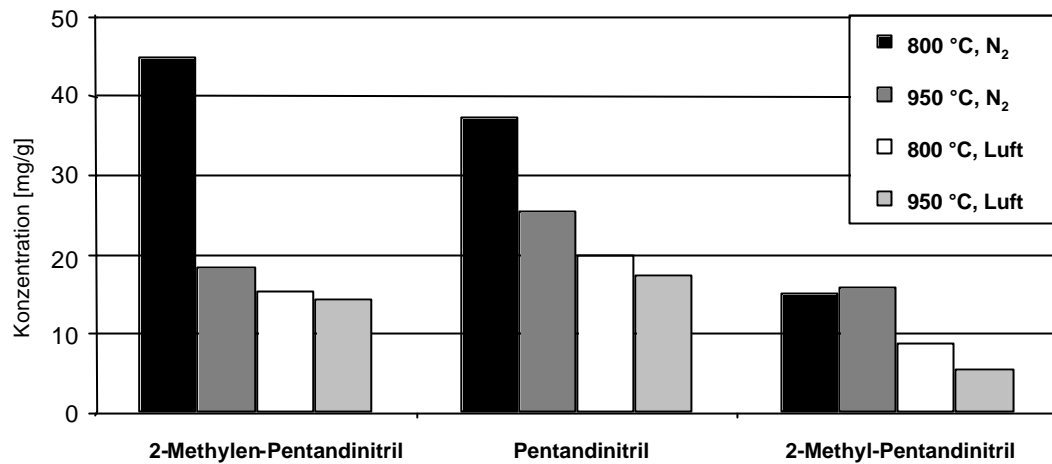


Abbildung 5.35: Hauptzersetzungsprodukte von PAN in BIS-Ofen

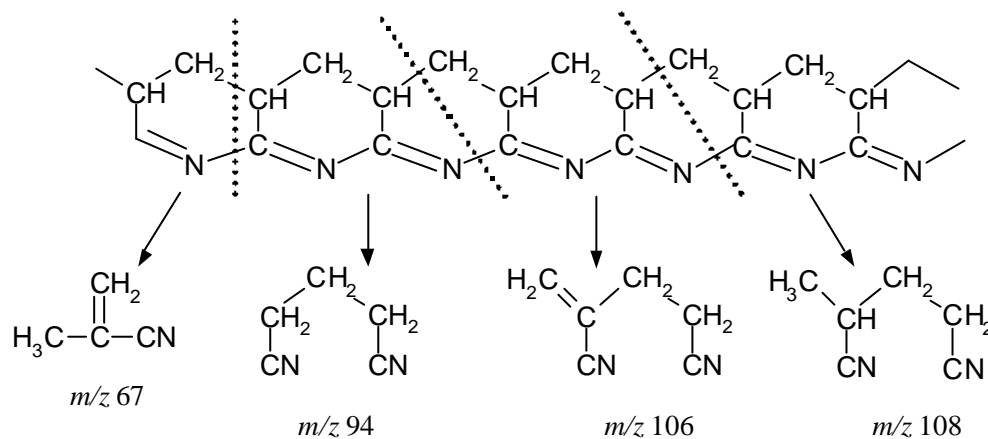
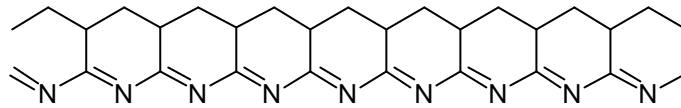


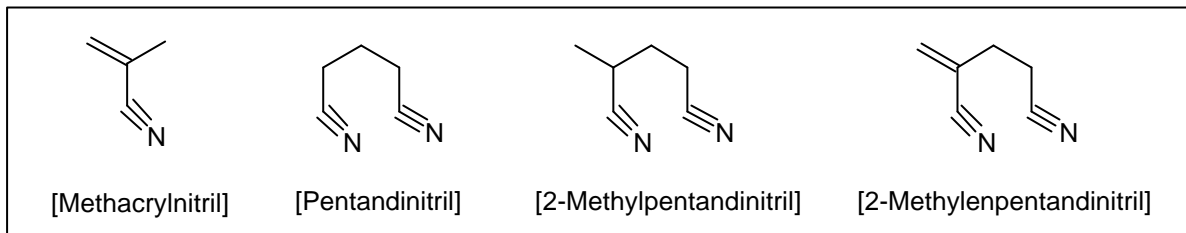
Abbildung 5.36: Vorgeschlagener Zeretzungsmechanismus für PAN

Die Konzentrationen der Hauptzersetzungsprodukte von SAN, ABS, MABS und ASA sind in der Abbildungen 5.38 – 5.41 dargestellt. Die Substanz, die bei allen Copolymeren die höchste Konzentration aufweist, ist das Styrol, mit ca. 155 mg/g Probe im Falle des SAN. Styrol und die anderen aromatischen Verbindungen entstehen aus der Styrolkomponente des Polymers; die Nitrile werden aus der Acrylnitrilkomponente gebildet. SAN zeigt die höchste Konzentration der Zersetzungsprodukte, gefolgt von ABS und ASA, die in der gleichen Größenordnung liegen. MABS ergibt die niedrigste Konzentration an Styrol, dafür aber zeigt die Bildung eines

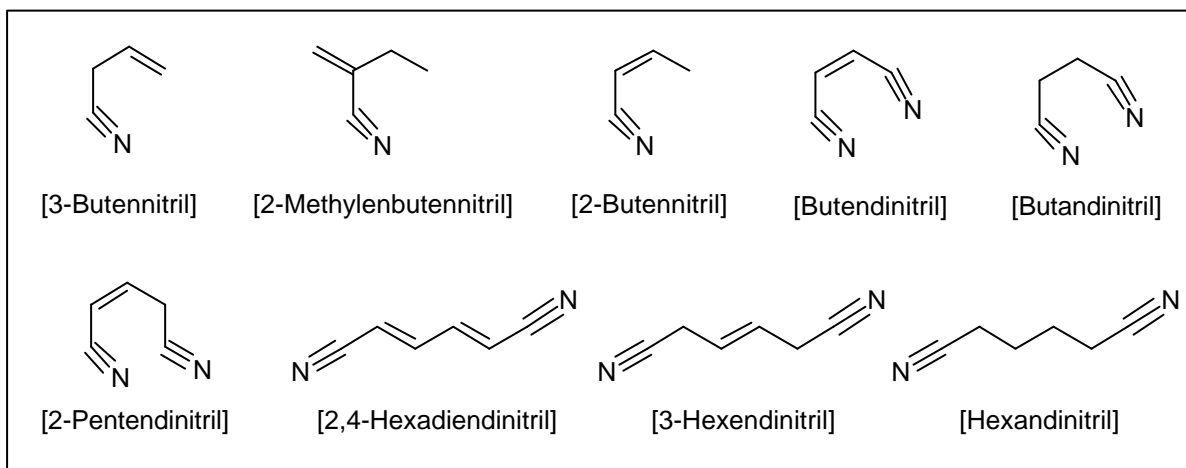
## Polyacrylnitril



## Primäre Produkte



## Sekundäre Produkte



## Tertiäre Produkte

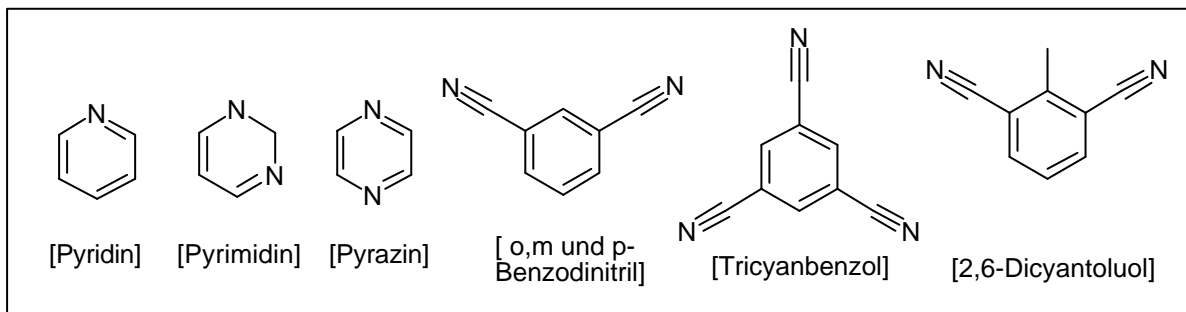


Abbildung 5.37: Zersetzungsprodukte von PAN aus dem BIS-Ofen

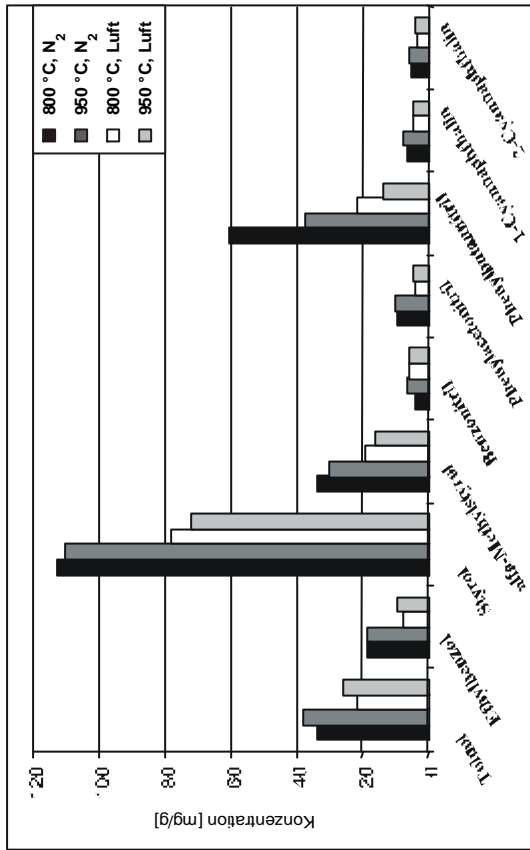


Abbildung 5.39: Hauptprodukte von ABS aus dem BIS-Ofen

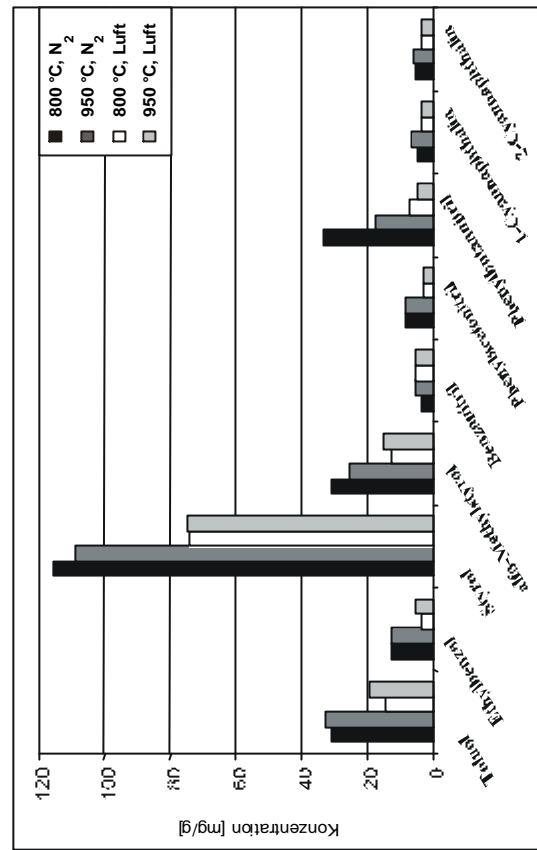


Abbildung 5.41: Hauptprodukte von ASA aus dem BIS-Ofen

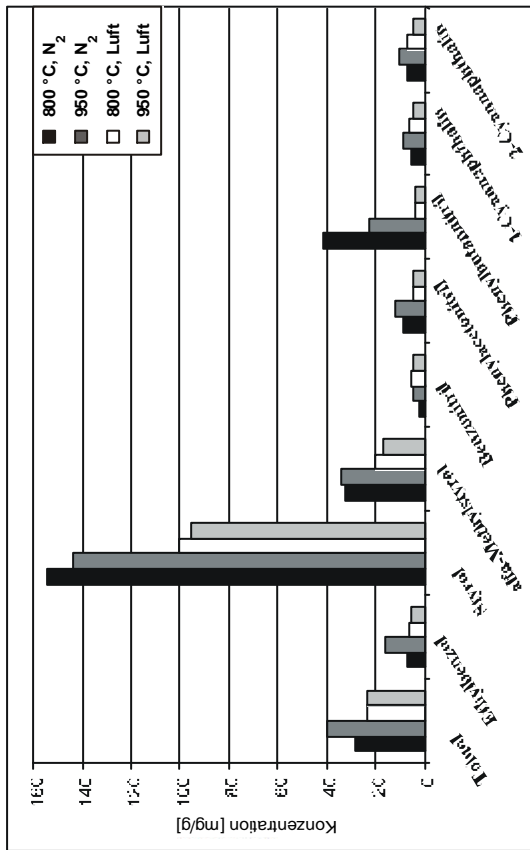


Abbildung 5.38: Hauptprodukte von SAN aus dem BIS-Ofen

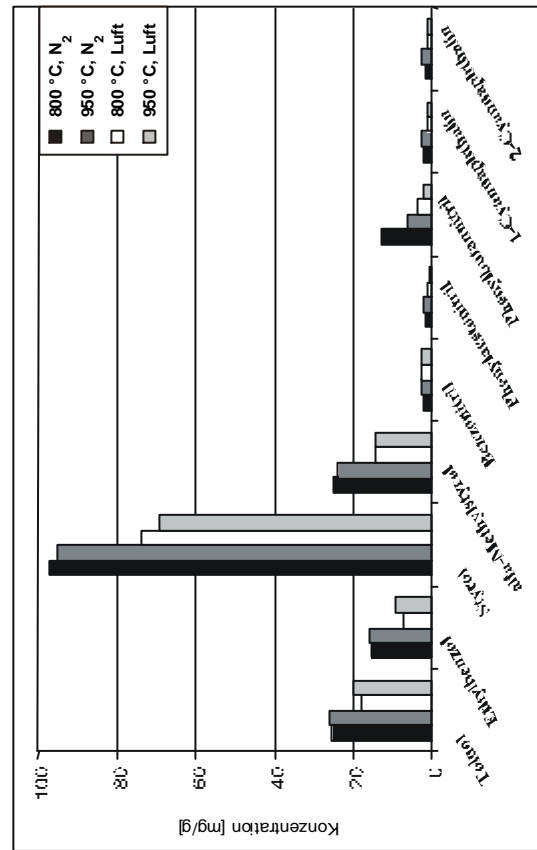


Abbildung 5.40: Hauptprodukte von MABS aus dem BIS-Ofen

Zersetzungserzeugnisses, welches den anderen Copolymeren fehlt: Methylmethacrylat. Abbildung 5.42 zeigt die Zersetzungserzeugnisse von MABS in Stickstoff bei 800 °C. Die Anwesenheit des Methylmethacrylats-Peak bestätigt die Befunde der TA-MS- und TA-FTIR-Untersuchungen (s. Kap. 5.2.4). Die Konzentration der Zersetzungserzeugnisse wird durch eine inerte Atmosphäre begünstigt, wobei die höchsten Konzentrationen bei niedrigen Temperaturen zu finden sind.

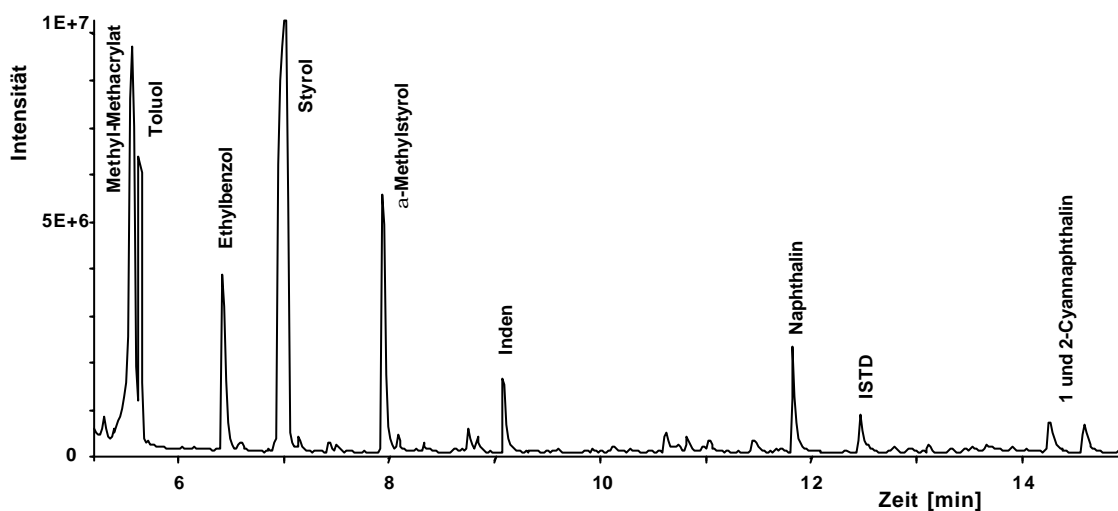


Abbildung 5.42: Chromatogramm der MABS-Zersetzungserzeugnisse in Stickstoff bei 800 °C, BIS-Ofen

### 5.3.2 VCI-Ofen

Abbildung 5.43 zeigt die PAH-Bildung von PAN im VCI-Ofen. Die PAH-Konzentration im Falle von PAN ist die niedrigste aller untersuchten Polymeren, und zwar um etwa den Faktor 5-7 niedriger als bei dem Rest der Kunststoffe. Dies korreliert gut mit den Ergebnissen von Morikawa<sup>[107]</sup>, der eine außergewöhnlich kleine Benzo[a]Pyren-Bildung beobachtet hat (obwohl die Rußbildung groß war). Dies deutet darauf hin, dass es im Falle des PAN kein direktes Verhältnis zwischen der Ruß- und der PAH-Bildung gibt.

Mit etwa 4,7 mg/g weist Naphthalin die größte Konzentration auf, gefolgt von Acenaphthen und Phenanthren. Die maximale PAH-Konzentration wird in Stickstoff bei 950 °C erreicht, gefolgt von der Zersetzung in Luft bei 950 °C. Daraus folgt, dass für PAN die PAH-Bildung durch die Temperatur beeinflusst wird, mit Maximum bei hohen Temperaturen (950 °C).

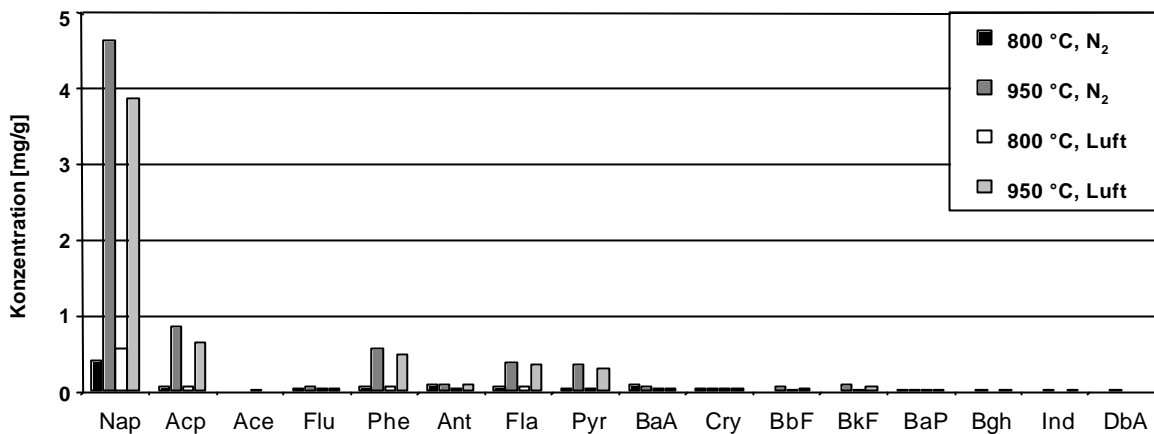


Abbildung 5.43: PAHs-Bildung von PAN in VCI-Ofen

Die gemessenen PAH-Konzentrationen bei der Verbrennung von SAN, ABS, MABS und ASA im VCI-Ofen sind in den Abbildungen 5.44 – 5.47 zusammengefasst.

Die PAH-Bildung ist Temperaturabhängig, da die Konzentration sämtlicher PAH höher bei niedrigeren Temperaturen (800 °C) ist. Die maximale Konzentration wird unter inerter Atmosphäre registriert. Dieser Effekt ist größtenteils auf die Styrolkomponente zurückzuführen, da ähnliche Beobachtungen bei der Pyrolyse von Polystyrol gemacht worden sind (die Pyrolyse bei 950 °C ergab viel weniger PAHs als bei 850 °C <sup>[118]</sup>). Unabhängig von dem Styrolgehalt werden ähnliche PAH-Konzentrationen für alle Styrol-Acrylnitril-Copolymere registriert. Die Konzentrationen von Phenanthren sind sehr hoch, mit bis zu ca. 29 mg/g. Die PAH-Konzentrationen der Styrol-Acrylnitril-Copolymere sind die höchsten von allen untersuchten Polymeren (incl. Polyamiden und Polyurethanen).

## 5.4 Kinetische Parameter

In der Tabelle 5.2 sind die in der Literatur gefundenen kinetischen Werte für die thermische Zersetzung von Polyacrylnitril und seine Copolymere aufgelistet. Auch wenn PAN in der Literatur intensiv studiert worden ist, sind die kinetischen Parameter eher unbekannt. Die kinetischen Untersuchungen von PAN sind vor allem in Luft durchgeführt worden, da die Stabilisierung von PAN unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt. Es konnten keine kinetische Parameter für SAN, MABS und ASA gefunden werden.

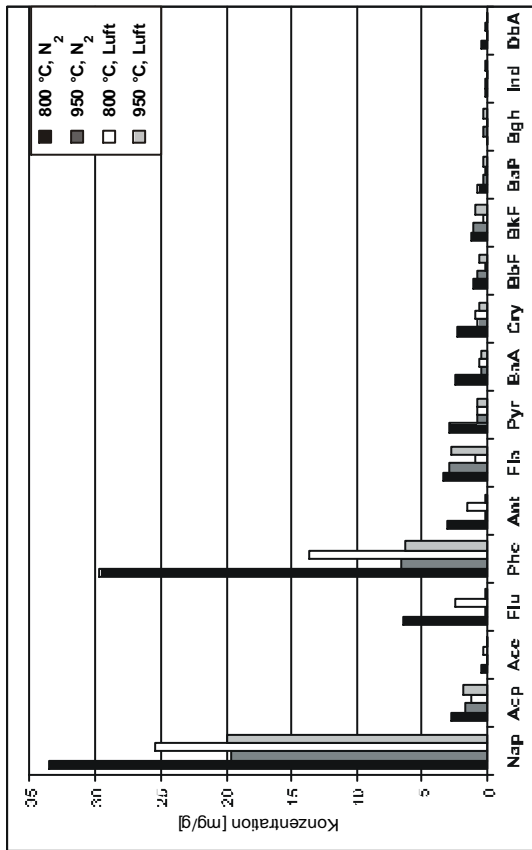


Abbildung 5.44: PAHs von SAN aus dem VCI-Ofen

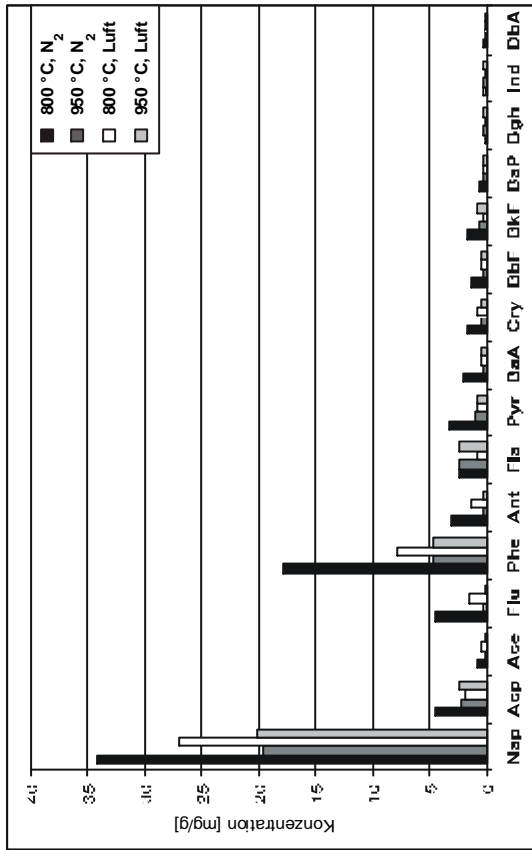


Abbildung 5.45: PAHs von ABS aus dem VCI-Ofen

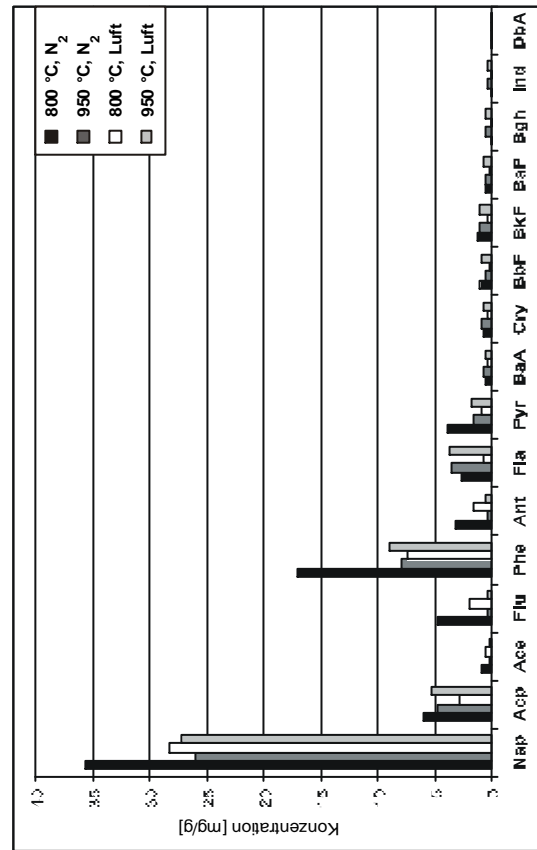


Abbildung 5.46: PAHs von MABS aus dem VCI-Ofen

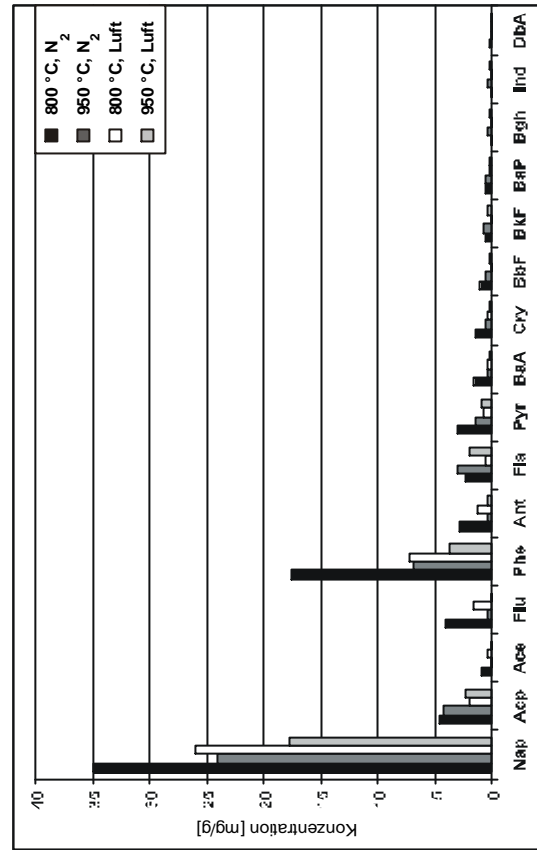


Abbildung 5.47: PAHs von ASA aus dem VCI-Ofen



Tabelle 5.2: Kinetische Parameter einiger AN-Copolymere in der Literatur

Referenz	Polymer	Methode	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log $K_0$ (s <sup>-1</sup> )	n
Kakida et al. <sup>[105]</sup>	PAN	Isokonversion	108		
Horroks et al. <sup>[102]</sup>	PAN	Broido			
		Stufe 1	193,03	16,26	
		Stufe 2	25,95	keine Angabe	
Ciutacu et al. <sup>[119]</sup>	ABS	Freeman-Carroll			
		Stufe 1	83,72	3,4	1
		Stufe 2	167,44	8,0	0
Fatu et al. <sup>[120]</sup>	ABS	Coats-Redfern			
		Stufe 1	102	2,30	0
		Stufe 2	180	5,69	2
Fatu et al. <sup>[120]</sup>	ABS	Flynn-Wall			
		Stufe 1	107	2,90	0
		Stufe 2	180	5,96	2
Day et al. <sup>[121]</sup>	ABS	Ozawa-Flynn-Wall	190,4	16,22	
Yang et al. <sup>[122]</sup>	PMAN	Ozawa	210 – 390		
Heitz et al. <sup>[123]</sup>	PS	Kinetik 1 <sup>ter</sup> Ordnung	170 – 180		1

Für Polyacrylnitril konnte kein kinetisches Modell angepasst werden, da seine Zersetzung sehr komplex abläuft. Stattdessen wurde die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich 250 – 500 °C mit der Ozawa-Flynn-Wall-Methode berechnet. Wie aus Tabelle 5.3 ersichtlich, sind zumindest 2 verschiedene Vorgänge anwesend: Der erste im Bereich  $0,02 < \alpha < 0,40$  und der zweite im Bereich  $0,80 < \alpha < 0,98$ , mit einem Minimum bei  $\alpha = 0,60$ .

Tabelle 5.3: Aktivierungsenergie von PAN in N<sub>2</sub> kalkuliert nach der Ozawa-Flynn-Wall-Methode

$\alpha$ (%)	0,02	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,98
$E_a$ (kJ/mol)	178	166	149	139	156	222	54	-79	3	484	540	524	448
lg $k_0$ (s <sup>-1</sup> )	13,7	12,6	11,2	10,2	11,6	17,4	1,84	4,08	-3,24	36,2	39,29	36,9	30,4

Tabelle 5.4 fasst die berechneten kinetischen Parameter von SAN, ABS, MABS und ASA zusammen. Die der Parameter zu Grunde liegende Formalkinetik wird in Kapitel 2.3 beschrieben. Das SAN-Modell zeigt zwei Parallelreaktionen, ABS und MABS haben aufeinanderfolgende Reaktionen und bei ASA erscheint nur eine Zersetzungsreaktion. Die  $E_a$ -Werte von ABS, MABS und ASA liegen in der gleichen Größenordnung. Bei SAN zeigen die Teilreaktionen einen niedrigen und einen hohen  $E_a$ -Wert. Die Reaktion mit den niedrigsten  $E_a$ - und  $K_0$ -Werten verläuft viel schneller als die andere bei niedrigen Temperaturen; erst bei hohen Temperaturen ( $> 450\text{ °C}$ ) beginnt die andere Teilreaktion zu dominieren.

**Tabelle 5.4:** Kinetische Parameter der Zersetzung von SAN, ABS, MABS und ASA

Polymer	Modell	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log $K_0$ (s <sup>-1</sup> )	n
SAN	$\begin{array}{c} \text{A} \longrightarrow \text{B} \\ \quad \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \text{B} \end{array}$	116,62	5,18	1,28
		367,80	26,44	1,35
ABS	$\text{A} \longrightarrow \text{B} \longrightarrow \text{C}$	211,56	13,84	1,63
		187,60	12,59	1,15
MABS	$\text{A} \longrightarrow \text{B} \longrightarrow \text{C}$	223,48	14,99	1,67
		198,18	13,91	1,17
ASA	$\text{A} \longrightarrow \text{B}$	212,20	14,16	1,36

## 6. THERMOPLASTISCHE POLYURETHANE

### 6.1 Überblick über die Zersetzung des Polyurethanes

Der thermische Abbau der Polyurethane wurde aufmerksam in der Vergangenheit verfolgt. Schon im Jahre 1972 gelang es *W. Woolley* ein allgemeines Schema für die PU-Zersetzung zu postulieren (Abbildung 6.1) <sup>[124]</sup>. Er beobachtete die Entwicklung eines „gelben Rauches“ und eines stickstofffreien Polyol-Rückstandes bei niedrigen Temperaturen. Bei mittleren und hohen Temperaturen erfolgte der Abbau dieser Stoffe, wobei die N-haltigen Produkte nur aus dem „gelben Rauch“ zu stammen schienen. Diese Befunde wurden Jahre später bestätigt <sup>[125-127]</sup>. Chambers et al. arbeiteten mit einem <sup>13</sup>C-markierten MDI-Polyurethan und fanden bei seiner thermischen Zersetzung heraus, dass sowohl bei der HCN als auch bei dem Rest der gebildeten Nitrile das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe aus der 2.-, 4.- oder 6.-Position des Kohlenstoffatoms im aromatischen MDI-Ring entstammte <sup>[126]</sup>.

In der Literatur wird angegeben, dass die anorganischen Gase HCN, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> bei der thermischen Belastung von Polyurethanen freigesetzt werden <sup>[117, 126-131]</sup>. Eine breite Palette organischer, N-haltiger Verbindungen wurde durch Py-GC/MS und Verbrennung in standardisierten Öfen identifiziert: Acetonitril, Acrylnitril, Propionitril, Pyrrol, Pyridin, Anilin, Benzonitril, Chinolin und Phenylisocyanat u.a. <sup>[132-135]</sup>. Verschiedene Autoren untersuchten einige Polyurethane mittels TA-MS <sup>[136-139]</sup> und TA-FTIR <sup>[140-141]</sup>.

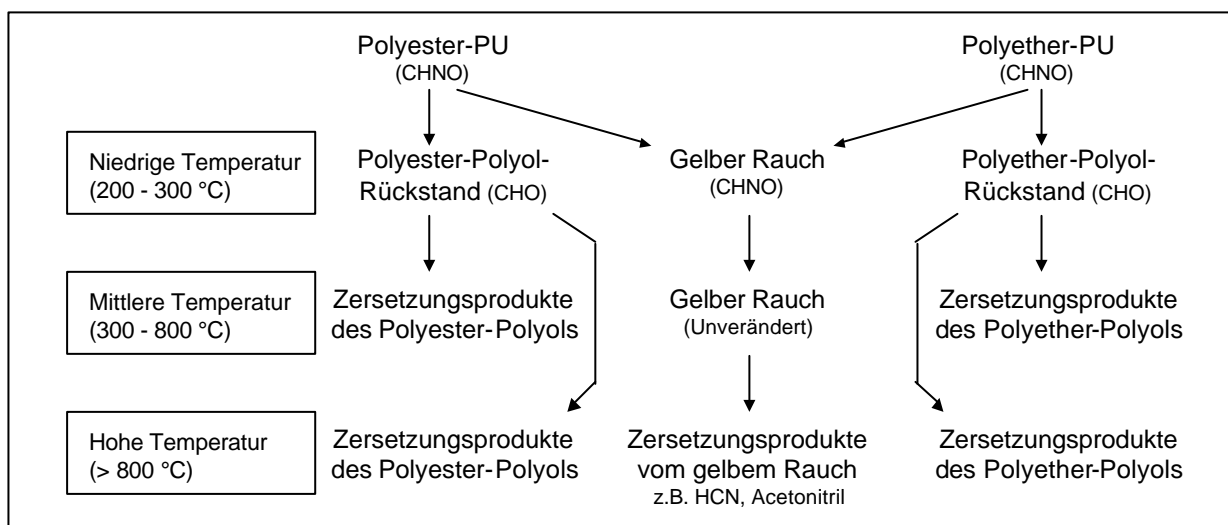
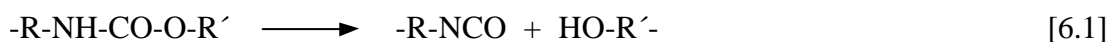


Abbildung 6.1: Schema der PU-Zersetzung zwischen 200 und 1000 °C nach Woolley <sup>[124]</sup>

Es wird von mehreren Autoren postuliert, dass der Abbau der Polyurethane hauptsächlich über drei Zersetzungswege erfolgt <sup>[129, 134, 142-145]</sup>.

- Wasserstoffumlagerung zum Isocyanat und Alkohol (Depolymerisation)



- Zersetzung zu primären Aminen, Olefinen und Kohlendioxid



- Bildung sekundärer Amine mit Abspaltung von Kohlendioxid



In unterschiedlichen Arbeiten wurde das toxische Potenzial der Produkte der thermischen Zersetzung von Polyurethanen untersucht. Tierversuche haben gezeigt, dass die Toxizität der PU-Zersetzungsprodukte in der gleichen Größenordnung wie die von natürlichen Materialien (z.B. Holz) bzw. von Polyacrylnitril lag <sup>[117, 134, 146-150]</sup>. Dennoch stellte man fest, dass bei Zugabe von phosphonathaltigen Flammschutzmitteln ein sehr toxisches Potenzial auftrat <sup>[146-148]</sup>. Es wird vermutet, dass dieser Effekt sowohl auf die Bildung toxischer, phosphorhaltiger Verbindungen als auch auf die hohe HCN- und Rauchfreisetzung zurückzuführen ist, da die Konzentration an HCN aus einem Polyurethan mit einer phosphorhaltigen flammhemmenden Komponente doppelt so hoch war wie die aus nicht flammgeschützten Polyurethanen <sup>[127]</sup>. Außerdem führte der Großversuch von Polyurethanbränden zu dem Ergebnis, dass die Zersetzungsprodukte von Schwelbränden zwei bis drei mal toxischer als die von normalen Bränden waren <sup>[149, 151]</sup>. Dabei wurde aber darauf hingewiesen, dass die HCN-Konzentration nicht den Grenzwert der akuten Toxizität überschritt, welche zu akuten Schädigungen führt <sup>[149, 152]</sup>. Bei einer Untersuchung an Arbeitern einer Polyurethanfabrik, die den PU-Zersetzungsprodukten ausgesetzt waren, konnten Isocyanat-Adukte in Plasma und Urin festgestellt werden <sup>[153]</sup>.

In letzter Zeit gab es auch Bemühungen in Richtung Polyurethanrecycling. Das allgemeine Ziel dabei ist ein rohstoffliches Recycling, d.h. die Wiedergewinnung der Polyol- bzw. der Aminkomponente durch chemische Methoden. Diese können dann wieder als Ausgangskomponenten für neue Polyurethane dienen <sup>[154]</sup>. Allerdings erweist sich das Recycling wegen der Anwesenheit zahlreicher Flammschutzmittel als eine schwer umzusetzende Aufgabe.

## 6.2 Thermische Analyse

In früheren PU-Untersuchungen wurde festgestellt, dass Polyurethane mit verschiedenen Ausgangsstoffen unterschiedliche thermische Stabilität und Massenverluste aufweisen <sup>[155]</sup>.

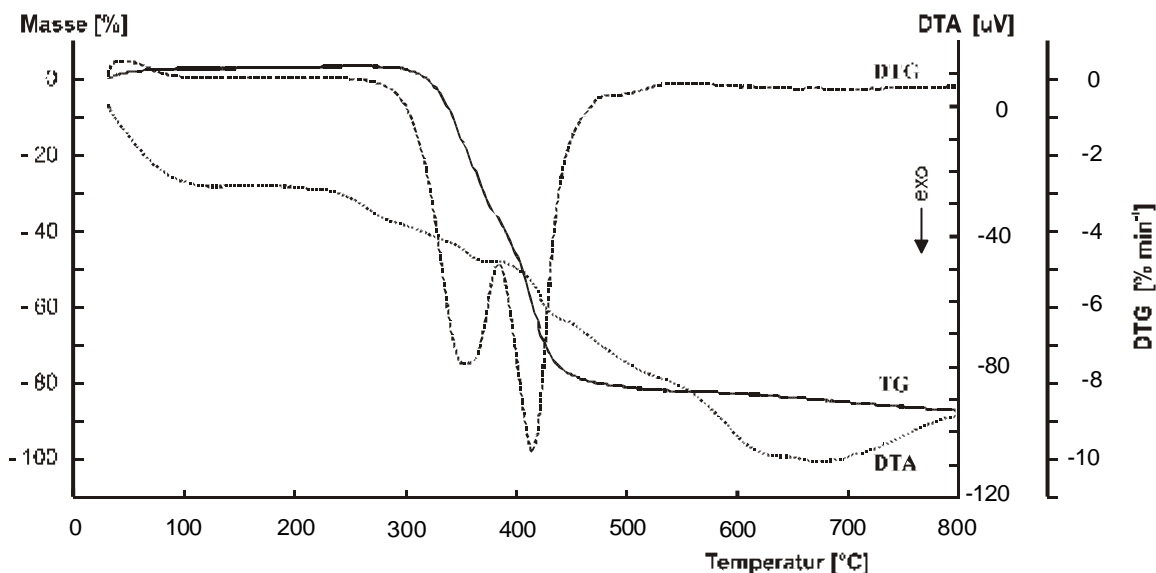
Dies wurde in den durchgeführten Untersuchungen bestätigt, denn der Massenverlust der Polyester-Polyurethane ist in inerter Atmosphäre um mehr als 5 % größer als der von Polyether-Polyurethanen. Daneben weisen die verschiedenen DTG-Maxima auf Unterschiede im thermischen Verhalten hin. Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse der TA-Messungen für alle Polyurethane zusammen. Der strukturelle PU-Aufbau ist in Kapitel 3.3.3.2 geschildert.

**Tabelle 6.1:** TA-Daten der Polyurethane in Stickstoff und synthetischer Luft

Polyurethan	DTG <sub>Maximum</sub> [°C]	DTA <sub>Maximum</sub> [°C]	Dm [%]
PU 1 in N <sub>2</sub>	353	373	41,1
	414	---	44,2
			<b>Dm = 85,3</b>
PU 1 in Luft	336	344	34,0
	396	407	36,9
	597	566	27,3
			<b>Dm = 98,2</b>
PU 2 in N <sub>2</sub>	335	371	59,4
	405	---	25,6
			<b>Dm = 85,0</b>
PU 2 in Luft	330	---	43,0
	395	356	20,1
	545	547	34,4
			<b>Dm = 97,5</b>
PU 3 in N <sub>2</sub>	400	397	<b>Dm = 92,6</b>
PU 3 in Luft	393	404	82,2
	582	550	15,8
			<b>Dm = 98,0</b>
PU 4 in N <sub>2</sub>	341	---	37,0
	382	384	53,8
			<b>Dm = 90,8</b>
PU 4 in Luft	335	---	35,0
	376	377	24,0
	426	---	10,8
	562	555	28,4
			<b>Dm = 98,2</b>

### 6.2.1 Polyurethan 1

Abbildungen 6.2 und 6.3 zeigen den Verlauf des Massenverlustes von PU 1 bei kontinuierlicher Aufheizung in Stickstoff und synthetischer Luft.



**Abbildung 6.2:** TA-Kurven von PU 1 in Stickstoff

In Stickstoff zersetzt sich das Polyurethan 1 in zwei Stufen, die sich über die Temperaturbereiche 245 – 385 °C und 385 – 535 °C erstrecken. Die Maxima der dazugehörigen DTG-Peaks befinden sich bei 353 und 414 °C. In der ersten Stufe nimmt die Masse des PU 1 um etwa 41 % ab, in der zweiten ca. 44 %. Es verbleiben 15 % als verkohlter Rest im Tiegel. Die DTA-Kurve zeigt nur einen schwachen Peak bei 373 °C, der eher zu dem Grenzpunkt zwischen den Abbaustufen zuzuordnen sein dürfte.

In Luft vollzieht sich die thermische Zersetzung des PU 1 in drei Stufen, deren DTG-Maxima bei 336, 396 und 597 °C liegen. Die ersten zwei Peaks werden offenbar nicht vollständig separiert, da die DTG-Kurve nicht bis zur Nulllinie zurückgeht. Der Massenverlust der Abbaustufen beträgt im Temperaturbereich 230 – 370 °C 34 %, im Temperaturbereich 370 – 470 °C 37 % und im Temperaturbereich 485 – 680 °C 27 %. Nach Beendigung der Messung verbleibt kein Rückstand im Tiegel. In der DTA-Kurve sind drei exotherme Peaks bei 344, 407 und 566 °C zu beobachten, die mehr oder weniger gut mit den DTG-Peaks korrelieren.

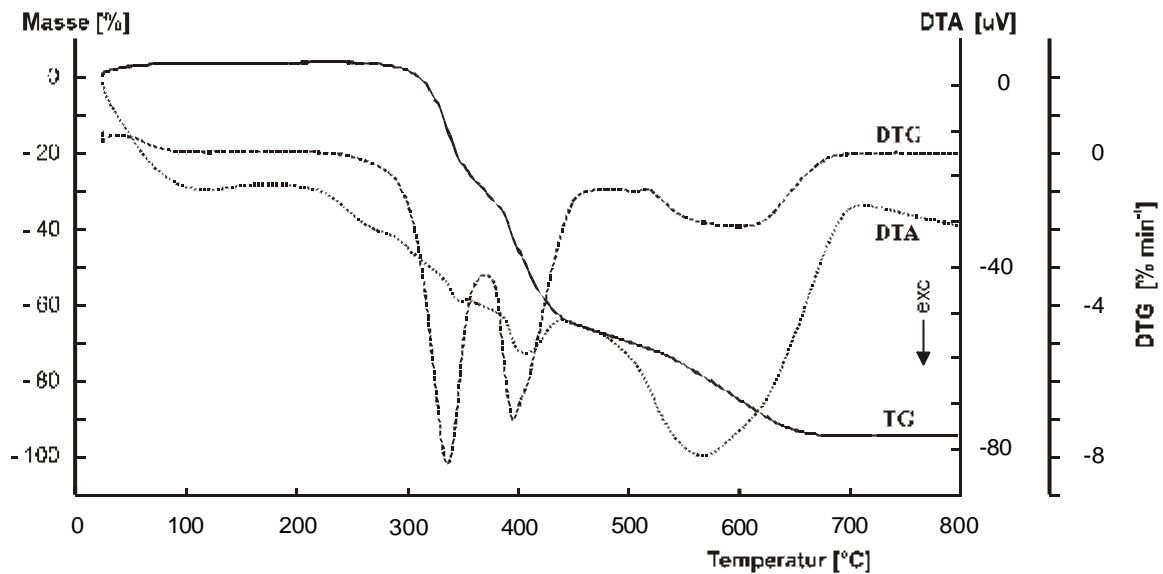


Abbildung 6.3: TA-Kurven von PU 1 in synthetischer Luft

Abbildung 6.4 zeigt das Massenspektrum der Zersetzungsprodukte von PU 1 in Stickstoff bei 351 °C. Die Masse  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2$ ) weist bei weitem die größte Intensität auf. In der Abbildung 6.5 sind die Massenspektren von PU 1 bei 421 °C und Tetrahydrofuran nebeneinander dargestellt. Bei dieser Temperatur bildet sich vor allem Wasser ( $m/z$  18), gefolgt von HCN ( $m/z$  27), Acetonitril ( $m/z$  41) und einer Mischung aus Butandiol-1,4 ( $m/z$  31, 42, 57 und 71) und Verbindungen mit dem Basispeak  $m/z$  71 (aus Tetrahydrofuran und anderen Polyether-Produkten, s. Kapitel 6.3).

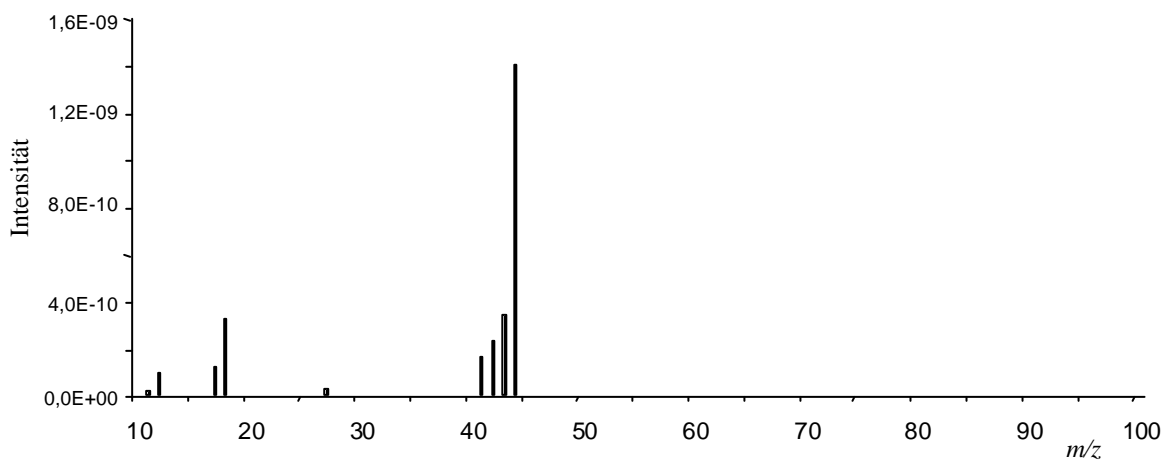


Abbildung 6.4: Massenspektrum von PU 1 in Stickstoff bei 351 °C

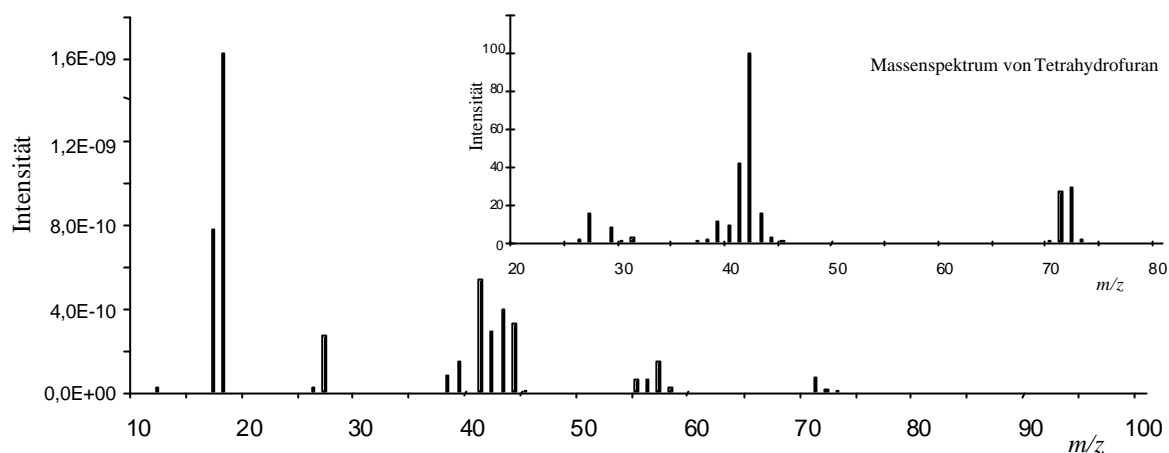


Abbildung 6.5: Massenspektren von PU 1 in Stickstoff bei 421 °C und Tetrahydrofuran

Der Verlauf der Ionenströme der Massen  $m/z$  18 und 44 ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ) in Stickstoff ist in Abbildung 6.6 wiedergegeben. Die maximale Emission der Masse  $m/z$  18 wird bei etwa 415 °C beobachtet und korrespondiert gut mit der zweiten Abbaustufe. Die Masse  $m/z$  44 erreicht ihr Maximum bei ca. 350 °C, was mit der ersten Abbaustufe gut korreliert. Die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung erfolgt gemäß der Reaktion [6.2] und die Wasserabspaltung stammt aus der Dehydratation von Butandiol-1,4 zu Tetrahydrofuran <sup>[141]</sup>.

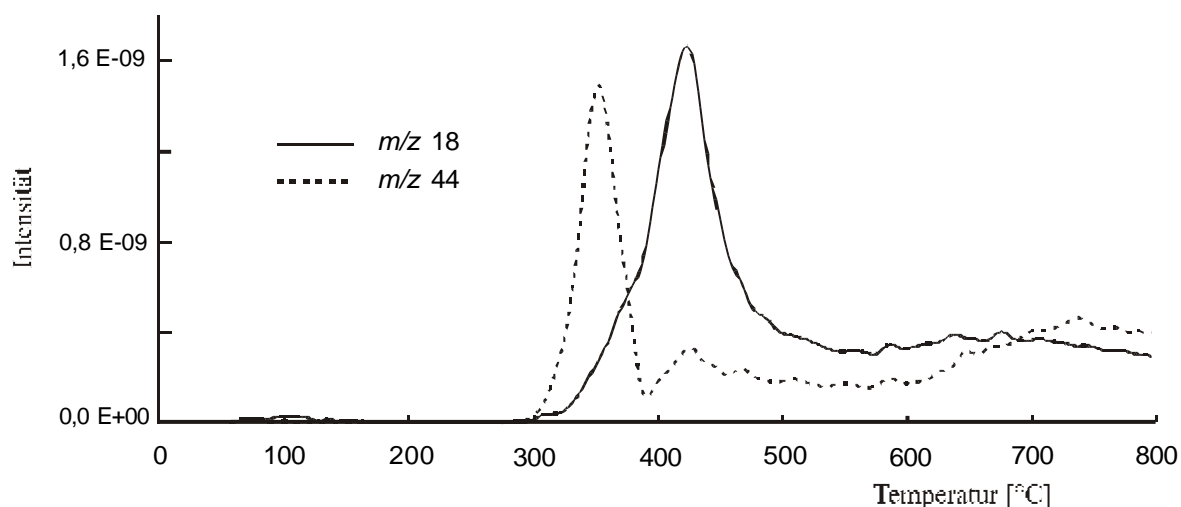
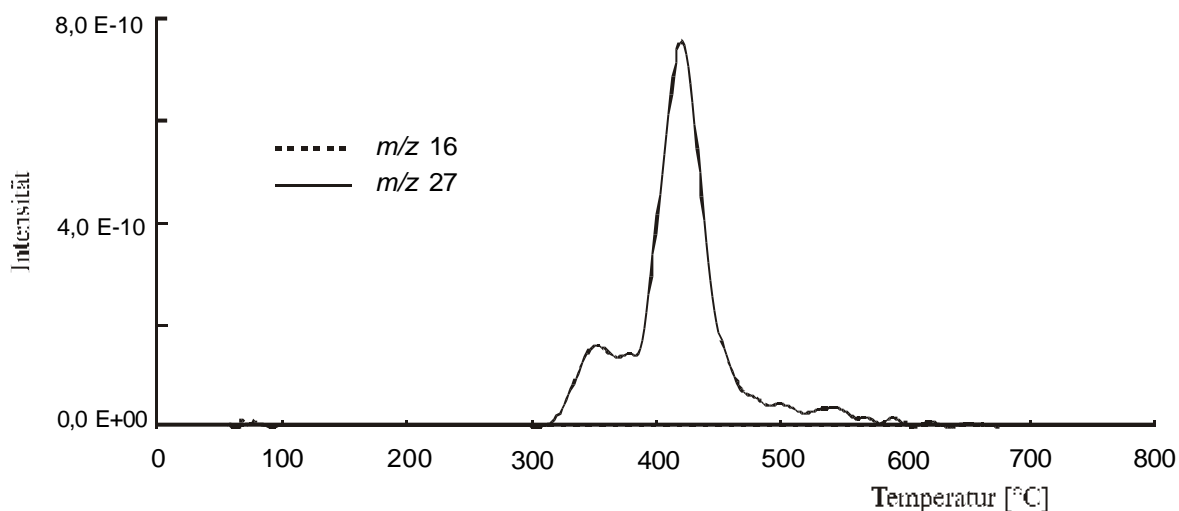


Abbildung 6.6: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  18 und 44 von PU 1 in  $\text{N}_2$



Wie sich aus Abbildung 6.7 ergibt, wird die Masse  $m/z$  16 ( $\text{CH}_4^+$  bzw.  $\text{NH}_2^+$ ) überhaupt nicht registriert. Dies bedeutet, dass im Falle des PU 1 kein Ammoniak freigesetzt wird (oder zumindest nicht in hohen Konzentrationen). Der Verlauf des Ionenstromes der Masse  $m/z$  27 (aus HCN bzw. Nitrilgruppen) zeigt einen kleinen Peak bei 350 °C und einen Hauptpeak bei 410 °C. Daraus folgt, dass die Freisetzung der Nitrile hauptsächlich in der zweiten Abbaustufe stattfindet (s. Kapitel 6.2.2).



**Abbildung 6.7:** Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  16 und 27 von PU 1 in  $\text{N}_2$

Die Emission organischer Zersetzungsprodukte mit Massen  $m/z$  31, 39, 41 und 43 ( $\text{CH}_3\text{O}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CN}^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ) ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Mit Ausnahme der Masse  $m/z$  31, die die gleiche Intensität in beiden Abbaustufen zeigt, findet sich das Maximum aller Massen in der zweiten Abbaustufe bei etwa 415 °C.

Der Verlauf der Ionenströme der Massen  $m/z$  55, 57 und 71 (aus Butandiol-1,4 und Polyethern) ist in Abbildung 6.9 wiedergegeben. Diese Signale zeigen nur einen Peak, der mit der zweiten Zersetzungsstufe korreliert. Somit verursacht die Abspaltung dieser Ionen ebenfalls die zweite Abbaustufe mit.

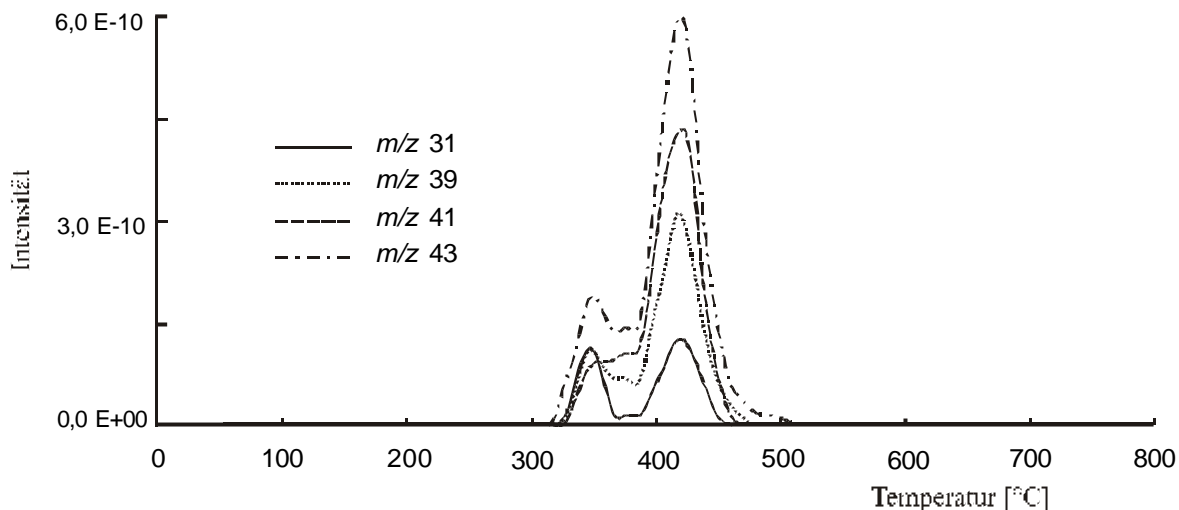


Abbildung 6.8: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  31, 39, 41 und 43 von PU 1 in  $N_2$

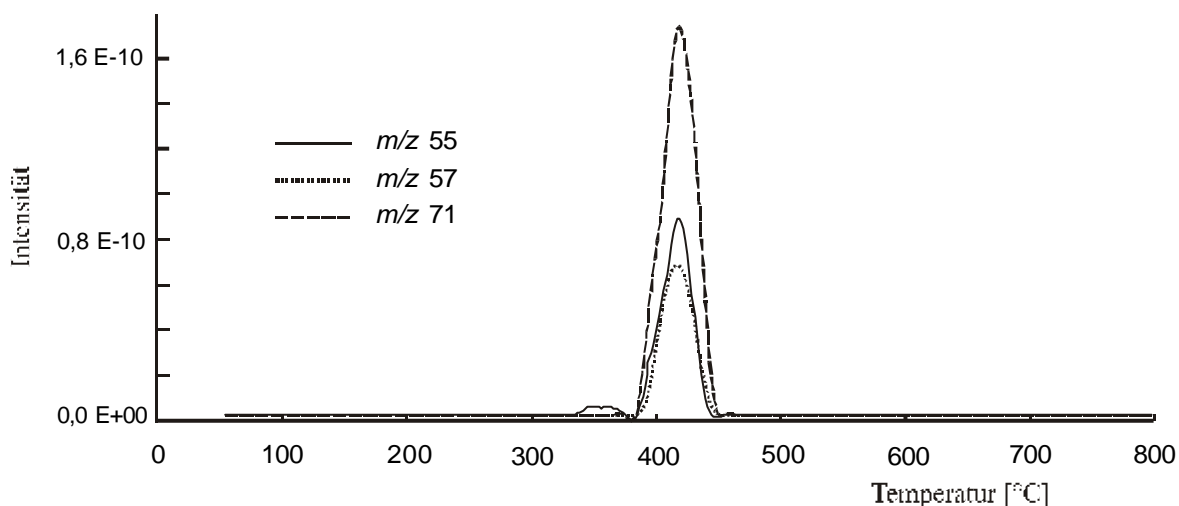


Abbildung 6.9: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  55, 57 und 71 von PU 1 in  $N_2$

Die Massenspektren der ersten zwei Peaks in Luft unterscheiden sich nicht wesentlich von den anderen beiden in Stickstoff. Der Unterschied besteht in der höheren Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid. Das Massenspektrum des dritten Peaks bei 601  $^{\circ}C$  (Abbildung 6.10) zeigt, dass die Entstehung der dritten Stufe fast ausschließlich auf die Freisetzung von Kohlendioxid ( $m/z$  44) zurückzuführen ist. Dabei handelt es sich um oxidativen Abbau der verbliebenen Polymermatrix, wie im Falle der Polyamide gezeigt werden konnte (s. Kapitel 4).

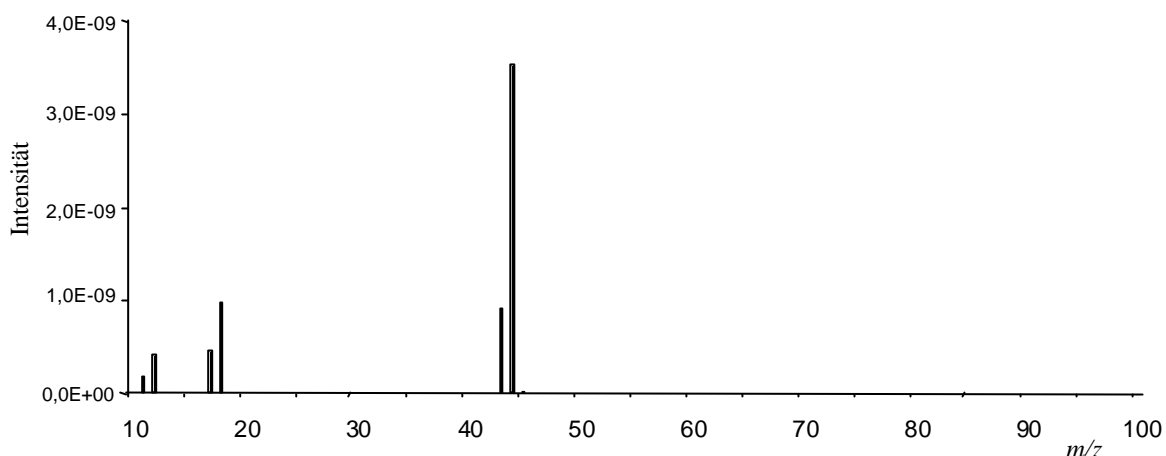


Abbildung 6.10: Massenspektrum von PU 1 in synthetischer Luft bei 601 °C

Bei der Untersuchung in Luft werden  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  18 und 44) im Verlauf der ersten Zersetzungsstufe mit gleicher Intensität emittiert, in der zweiten Abbaustufe dominiert die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  und in der letzten Stufe überwiegt hingegen die Entstehung von  $\text{CO}_2$  (Abbildung 6.11). Der Hauptunterschied zu der Zersetzung in Stickstoff (abgesehen von dem Auftreten der dritten Abbaustufe wegen der  $\text{CO}_2$ -Freisetzung) besteht darin, dass Wasser schon in der ersten Stufe abgespalten wird.

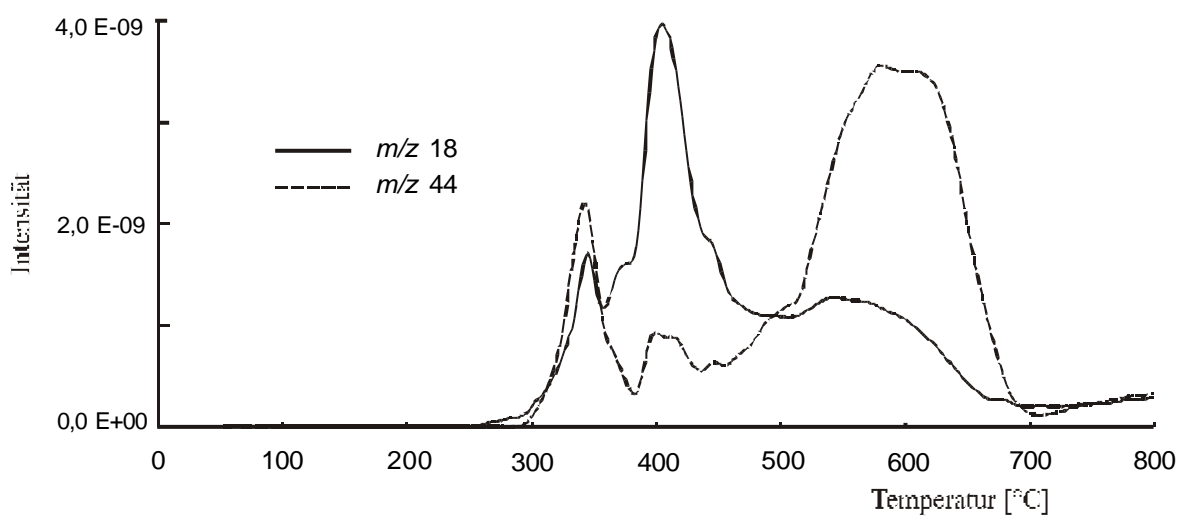


Abbildung 6.11: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  18 und 44 von PU 1 in Luft

### 6.2.2 Polyurethan 2

Der Abbau von PU 2 in Stickstoff verläuft in zwei Stufen (Abb. 6.12). Die Maxima der DTG-Peaks sind bei 335 °C und 405 °C zu finden, wobei die dabei auftretenden Massenverluste 59 % bzw. 26 % betragen. Der erste Stufe erstreckt sich von 260 bis 385 °C, der zweite von 385 bis 540 °C. Im Tiegel verbleibt etwa 15 % Rückstand. In der DTA-Kurve ergibt sich wie beim PU 1 nur ein schwacher Peak bei 371 °C, der auch an der Grenze der Abbaustufen liegt.

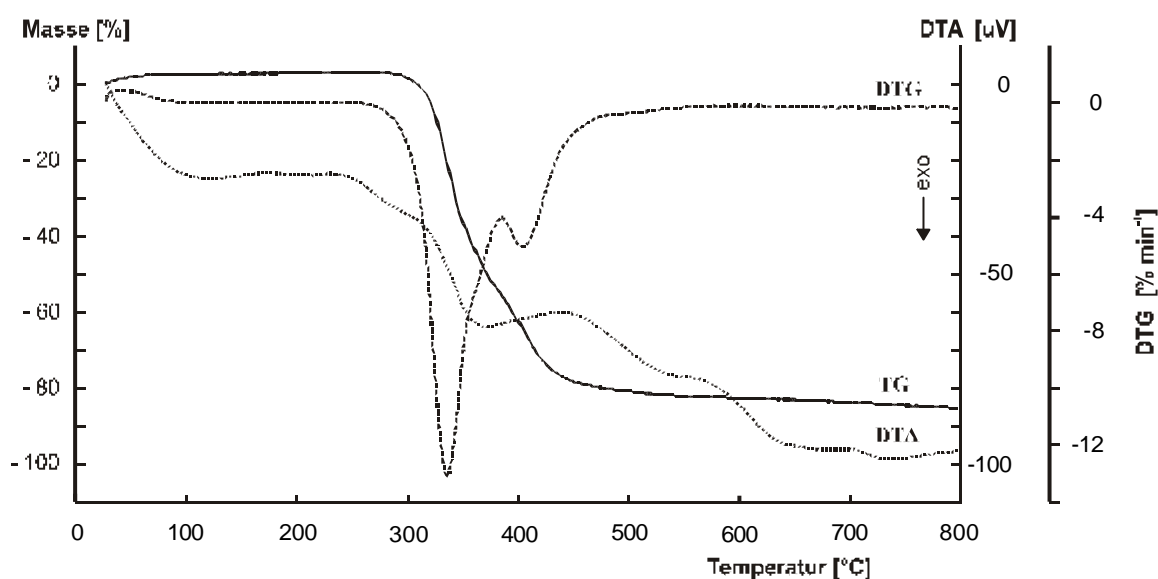


Abbildung 6.12: TA-Kurven von PU 2 in Stickstoff

Bei dem Abbau in Luft zeigen sich drei Zersetzungsstufen in den Temperaturbereichen 235 – 365 °C, 365 – 465 °C und 465 – 685 °C (Abbildung 6.13). Die dazugehörigen Massenverluste betragen ca. 43 %, 20 % und 34 %. Die DTG-Maxima sind bei 330, 395 und 545 °C zu finden. Das zeigt an, dass der thermische Abbau in Luft bei niedrigeren Temperaturen als in inerter Atmosphäre beginnt. Die DTA-Kurve zeigt nur zwei exotherme Peaks bei 356 und 547 °C. Der ersten Peak liegt wieder an der Grenze der ersten Abbaustufen und der zweiten korreliert gut mit dem dritten DTG-Peak.

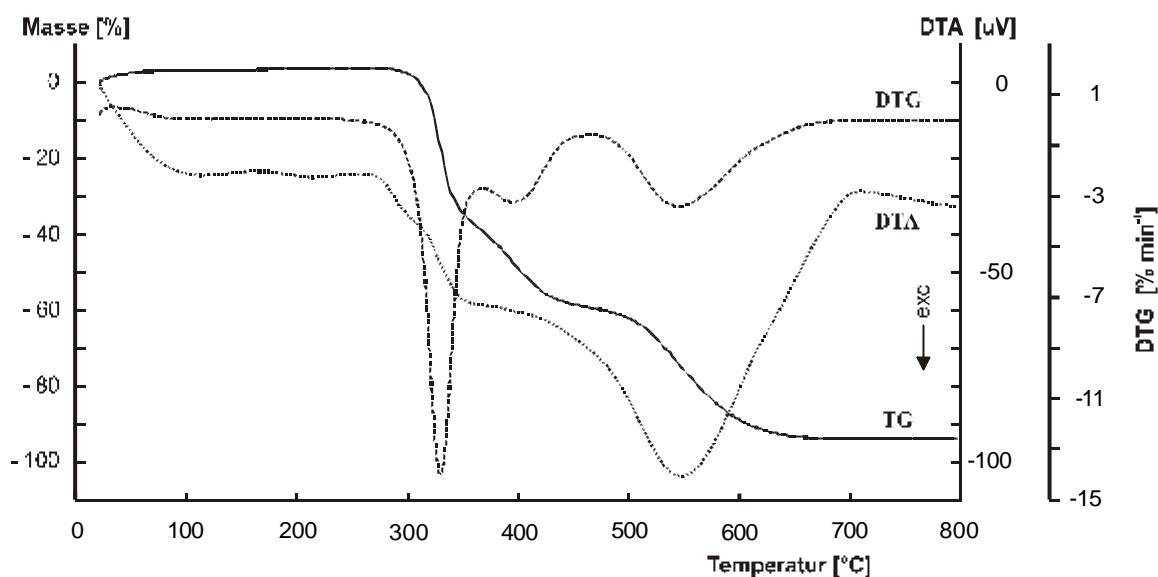


Abbildung 6.13: TA-Kurven von PU 2 in synthetischer Luft

In der Abbildung 6.14 kann man die Bildung der Ionen mit Masse  $m/z$  16, 17 und 27 ( $\text{CH}_4^+$  bzw.  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{OH}^+$  bzw.  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{HCN}^+$ ) als Funktion der Temperatur verfolgen. Im Gegensatz zu PU 1 wird bei PU 2 die Masse  $m/z$  16 registriert, mit einem Maximum bei 330 °C. In diesem Fall dürfte die Masse  $m/z$  16 dem  $\text{CH}_4^+$ -Ion zuzuordnen sein, denn wenn es sich um das  $\text{NH}_2^+$ -Ion handeln würde, wäre die Intensität der Masse  $m/z$  17 (aus  $\text{NH}_3^+$ ) höher als die Intensität der Masse  $m/z$  16, was nicht der Fall ist. Aus demselben Grunde sollte die Masse  $m/z$  17 dem  $\text{OH}^+$ -Ion zuzuordnen sein. Die Masse  $m/z$  27 ( $\text{HCN}^+$ ) wird in beiden Abbaustufen freigesetzt. Das  $\text{HCN}^+$ -Ion kann sowohl aus HCN als auch aus Nitrilverbindungen entstammen.

Abbildung 6.15 zeigt die berechneten IR-Traces für  $\text{NH}_3$  und HCN (bei 966 und 713  $\text{cm}^{-1}$ ). Auch wenn die Intensität der Signale sehr niedrig ist, kann beobachtet werden, dass  $\text{NH}_3$  tatsächlich entsteht (im MS-Spektrum wurde  $\text{NH}_3$  nicht genügend detektiert, s. oben), und zwar in beiden Zersetzungsstufen. HCN wird nur in den ersten Stufe gebildet. Daraus folgt, dass die Freisetzung der Ionen mit Masse  $m/z$  27 in der zweiten Zersetzungsstufe aus Nitrilgruppen stammen soll.

In dem IR-Spektrum von Polyurethan 2 in Stickstoff bei 335 °C dominieren vor allem die Absorptionsbanden von  $\text{CO}_2$  bei 2360 und 670  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 6.16). Außerdem sind andere Produkte, die bei 2940 und 1385  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ -Gruppen) sowie bei 1045 und 920  $\text{cm}^{-1}$  (evtl. Ester-Gruppen aus Tetrahydrofuran) absorbieren, auch anwesend.

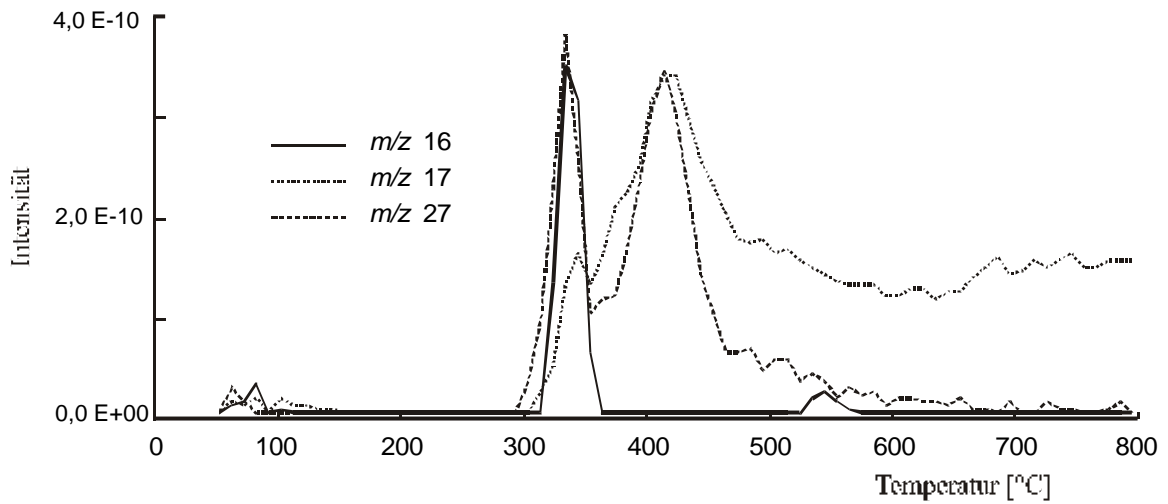


Abbildung 6.14: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  16, 17 und 27 von PU 2 in  $N_2$

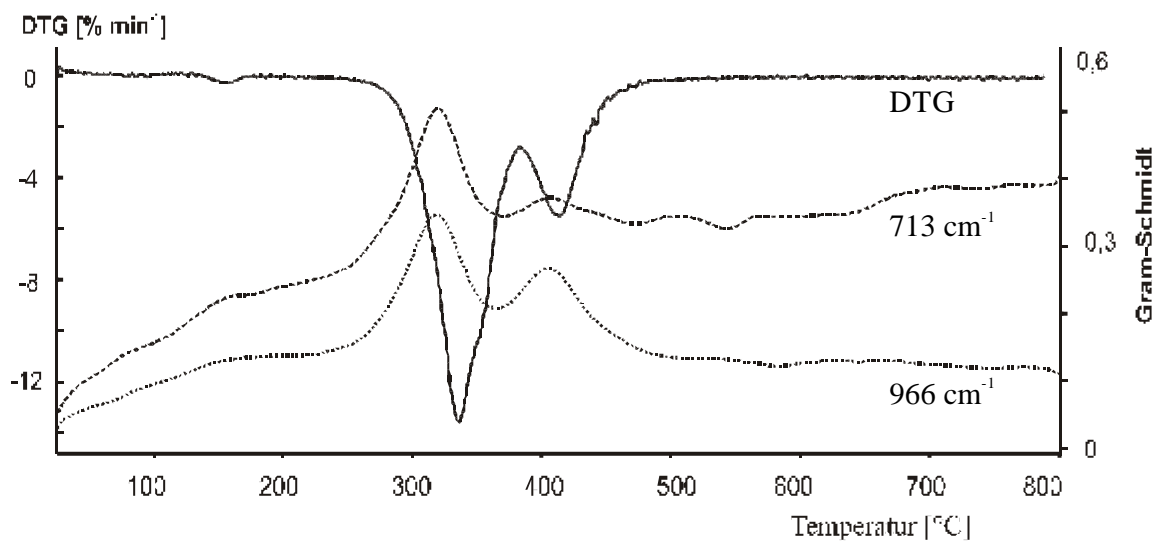


Abbildung 6.15: IR-Traces der Banden um  $966$  und  $713\text{ cm}^{-1}$  ( $NH_3$  und  $HCN$ ) von PU 2 in Stickstoff

Das bei  $405\text{ °C}$  aufgenommene IR-Spektrum (Abbildung 6.17) zeigt die Absorptionsbanden, die für Butylether typisch sind:  $CH_2$ -Gruppen bei  $2940$ ,  $2870$  und  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $CH_3$ -Gruppen bei  $1370\text{ cm}^{-1}$  und die Etherbande bei  $1120\text{ cm}^{-1}$ . Daneben werden Banden bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  (Carbonyl-Gruppe) und  $1270\text{ cm}^{-1}$  (CH-Schwingung) detektiert.

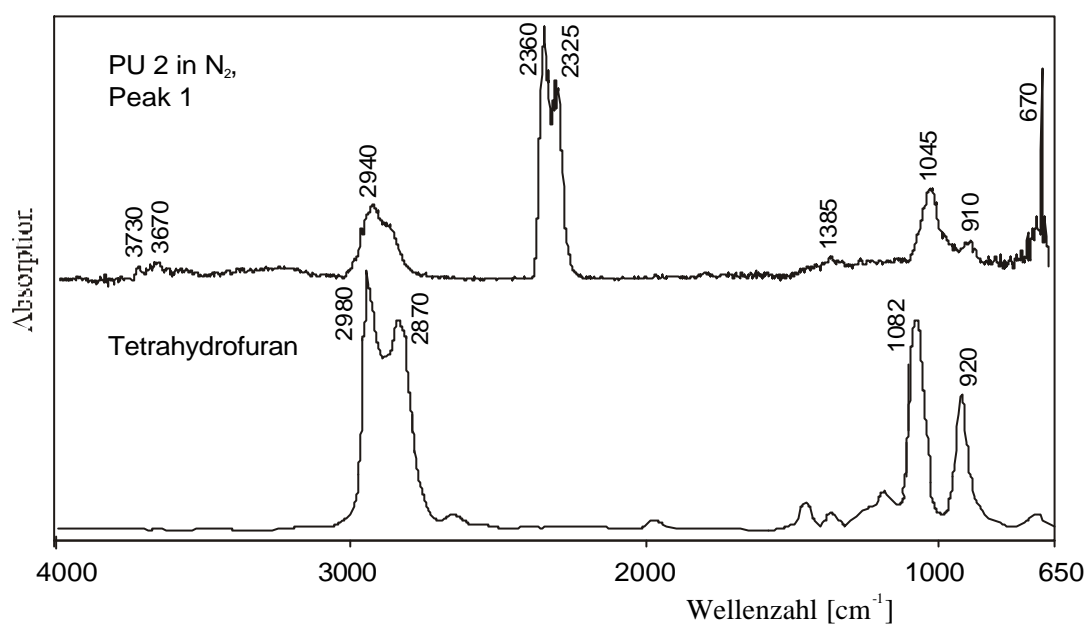


Abbildung 6.16: IR-Spektrum der flüchtigen Abbauprodukte von PU 2 in Stickstoff (Peak 1) im Vergleich zum Tetrahydrofuran-Spektrum

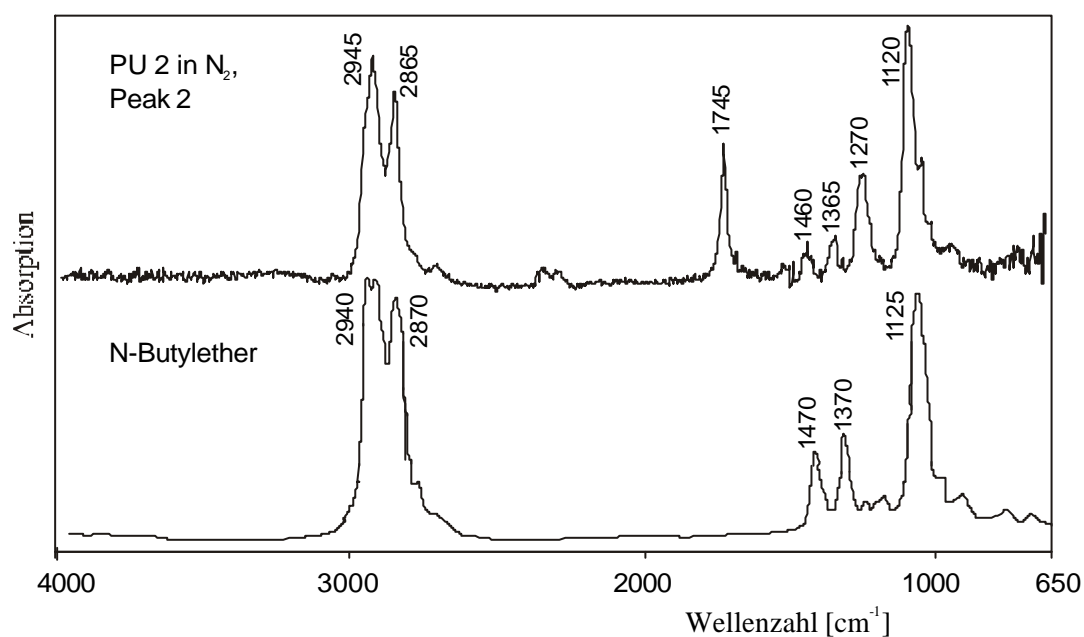


Abbildung 6.17: IR-Spektrum der flüchtigen Abbauprodukte von PU 2 in Stickstoff (Peak 2) im Vergleich zum n-Butylether-Spektrum

Im Falle der Polyurethane PU 1 und PU 2 konnte gezeigt werden, dass die Aussagen aus der IR-Analyse die Befunde aus den MS-Untersuchungen ergänzen bzw. bestätigen.

### 6.2.3 Polyurethan 3

Bei der Zersetzung in Stickstoff ergibt sich nur eine einzige Zersetzungsstufe, die sich zwischen 270 und 500 °C erstreckt (Abbildung 6.18). Das DTG-Maximum liegt bei 400 °C, der auftretende Massenverlust beträgt etwa 93 %. In der DTA-Kurve zeichnet sich einen exothermen Effekt bei 397 °C, der mit dem DTG-Maximum sehr gut korrespondiert.

Die Zersetzung in Luft ergibt hingegen zwei Stufen, die in den Temperaturbereichen 260 – 485 °C und 485 – 660 °C liegen (Abbildung 6.19). Die DTG-Kurve zeigt zwei Maxima bei 393 und 582 °C, mit Massenverlusten von jeweils 82 % und 16 %. Das DTG-Maximum der ersten Stufe erfolgt bei einer um 7 °C niedrigeren Temperatur als in Stickstoff. Die DTA-Kurve zeigt zwei Peaks bei 391 und 550 °C, die mit den Abbaustufen gut korrelieren.

In Abbildung 6.20 ist die dreidimensionale Darstellung der Massenspektren der Zersetzungsprodukte von PU 3 in Stickstoff gezeigt. Außer der Massen  $m/z$  18 und 44 ( $H_2O$  und  $CO_2$ ) sind die Massen  $m/z$  55 und 84 (aus Cyclopentanon,  $M^+$  84) sowie 42 und 72 (aus Tetrahydrofuran bzw. Butandiol) zu sehen. Aufgrund der gleichartigen Zusammensetzung zwischen PU 3 und PU 4 erfolgt die Analyse der Zersetzung der Polyether-Polyurethane anhand von PU 4.

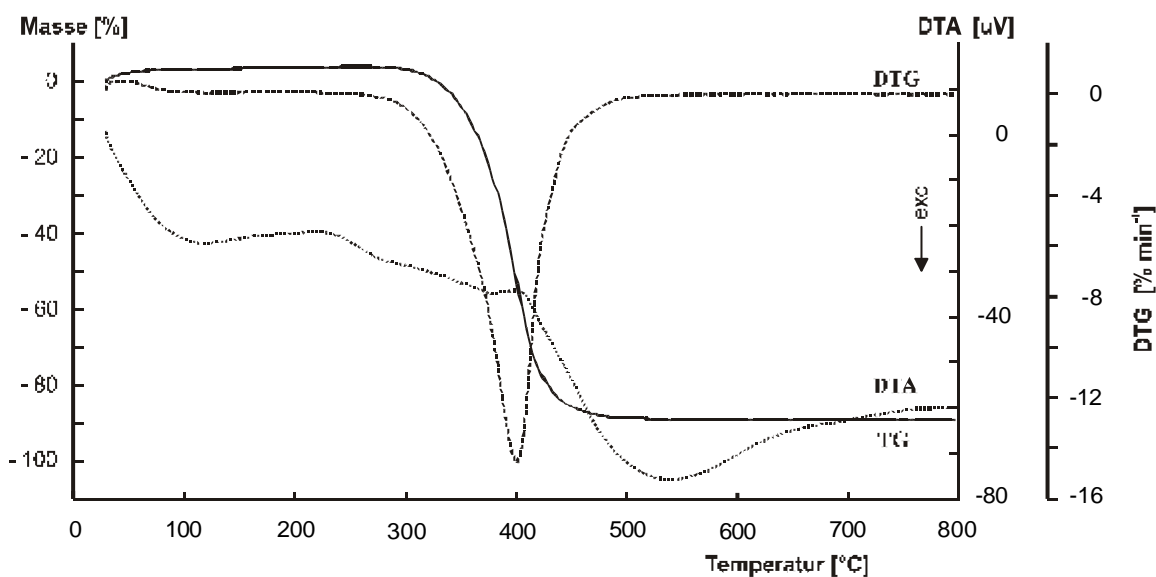


Abbildung 6.18: TA-Kurven von PU 3 in Stickstoff



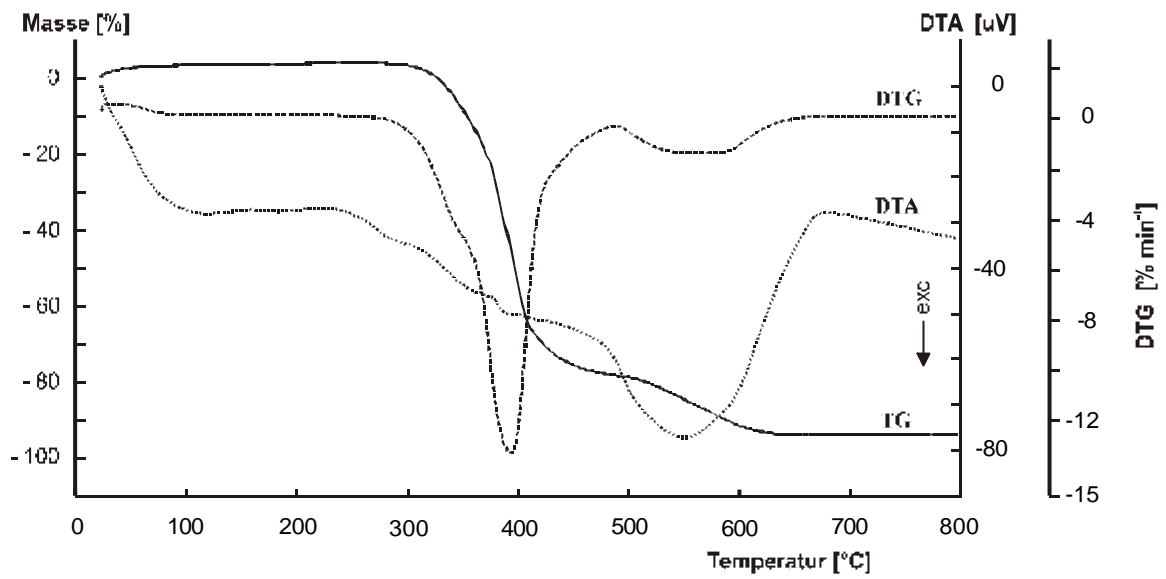


Abbildung 6.19: TA-Kurven von PU 3 in synthetischer Luft

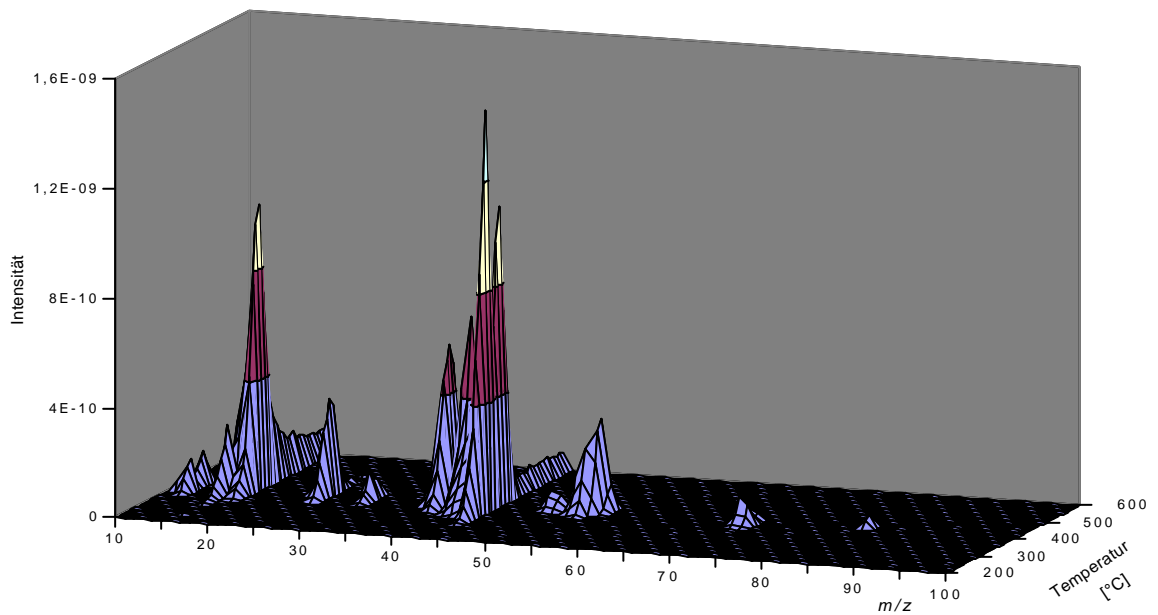


Abbildung 6.20: 3D-Massenspektrum von PU 3 in Stickstoff

### 6.2.4 Polyurethan 4

Der thermische Abbau von PU 4 in Stickstoff ergibt zwei Zersetzungsstufen (Abbildung 6.21). Die erste Stufe beginnt bei 265 °C und endet bei 365 °C. Das DTG-Maximum liegt bei 341 °C und die dabei auftretende Massenabnahme beträgt ca. 37 %. Die zweite Abbaustufe erstreckt sich über den Temperaturbereich 365 – 530 °C mit einem DTG-Maximum bei 382 °C. Der Massenverlust beläuft sich auf etwa 54 %. Die DTA-Kurve zeigt nur einen exothermen Peak bei 384 °C. Dies deckt sich mit dem DTG-Maximum bei 382 °C.

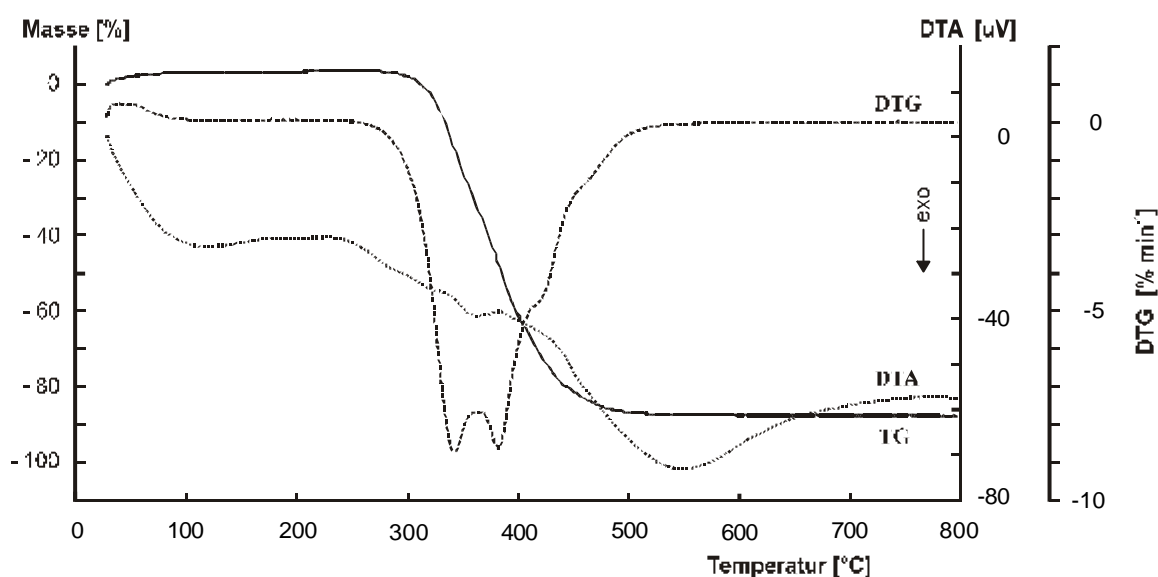


Abbildung 6.21: TA-Kurven von PU 4 in Stickstoff

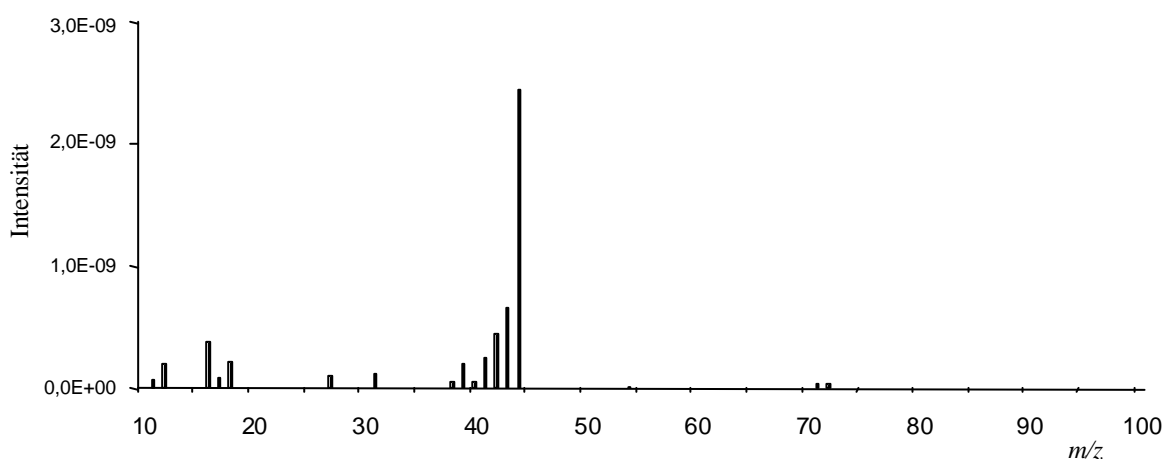


Abbildung 6.22: Massenspektrum von PU 4 in Stickstoff bei 341 °C

Das Massenspektrum von PU 4 bei  $\text{DTG}_{\text{max}1}$  ( $341^\circ\text{C}$ ) zeigt, wie beim PU 1, dass die erste Stufe mit der Entstehung von Kohlendioxid ( $m/z$  44) zusammenhängt (Abbildung 6.22). Im Gegensatz dazu zeigt das Massenspektrum bei  $\text{DTG}_{\text{max}2}$  (Abbildung 6.23) eine viel breitere Palette von Signalen:  $m/z$  16 ( $\text{CH}_4$ ), 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 27 ( $\text{HCN}$ ), 41, 55 und 84 (aus Cyclopentanon,  $M^+$  84), 31, 42, 44, 57, 71 und 72 (aus Butandiol-1,4).

Abbildung 6.24 zeigt die Ionenstromintensitätskurven von  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z$  18) und  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44) in Stickstoff. Das Maximum der Wasserfreisetzung ist in der zweiten Abbaustufe zu finden, mit einem kleinen Peak in der ersten Stufe. Die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  erreicht ihr Maximum schon in der ersten Abbaustufe, mit höherer Intensität als die von der Masse  $m/z$  18.

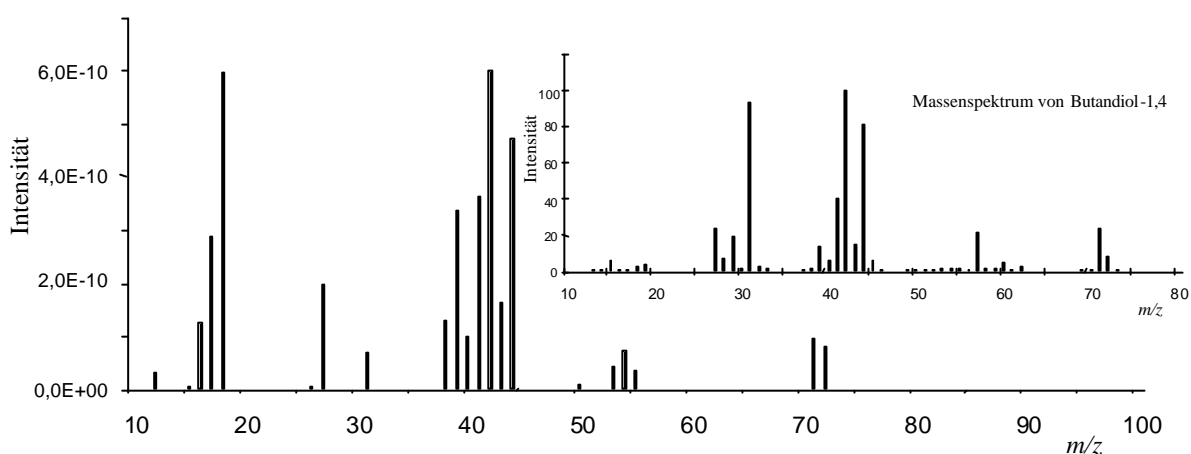


Abbildung 6.23: Massenspektren von PU 4 in Stickstoff bei  $381^\circ\text{C}$  und Butandiol-1,4

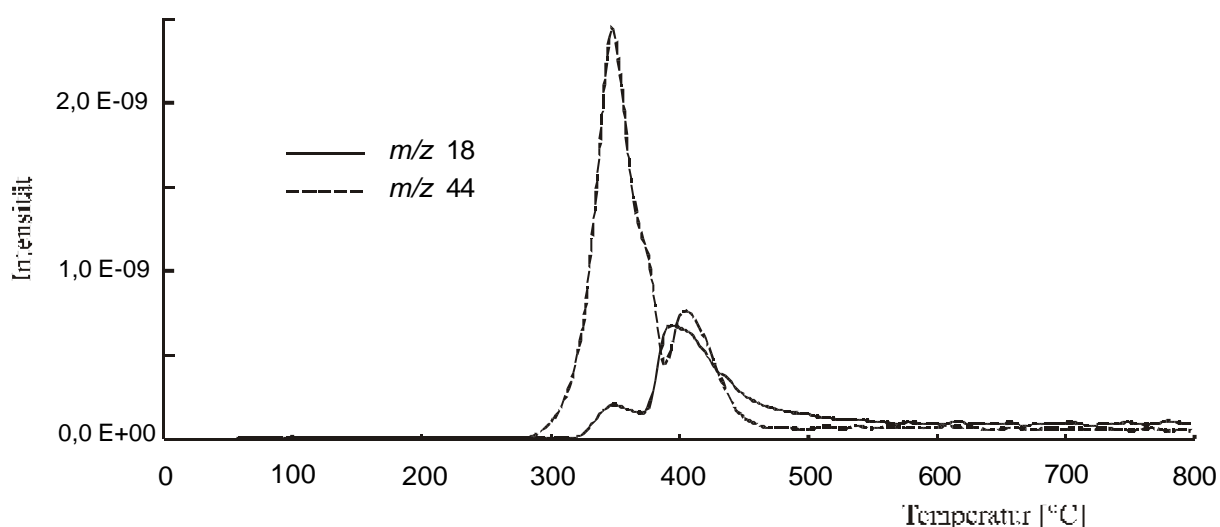


Abbildung 6.24: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  18 und 44 von PU 4 in Stickstoff

Die Ionenströme der Massen  $m/z$  16 ( $\text{CH}_4$ ) und 27 ( $\text{HCN}$ ) sind in Abbildung 6.25 dargestellt. Im Gegensatz zu den Polyester-Polyurethane wird hier die Masse  $m/z$  16 registriert, und zwar in beiden Stufen mit einem Maximum in der ersten Stufe. Die Masse  $m/z$  27 erreicht ihr Maximum erst in der zweiten Stufe, auch wenn sie schon in der ersten Stufe abgespalten wird.

Wie bei PU 1 werden die Ionen mit der Masse  $m/z$  39, 41 und 42 freigesetzt. Sie werden in beiden Abbaustufen registriert, mit Maxima in der zweiten Stufe (Abbildung 6.26).

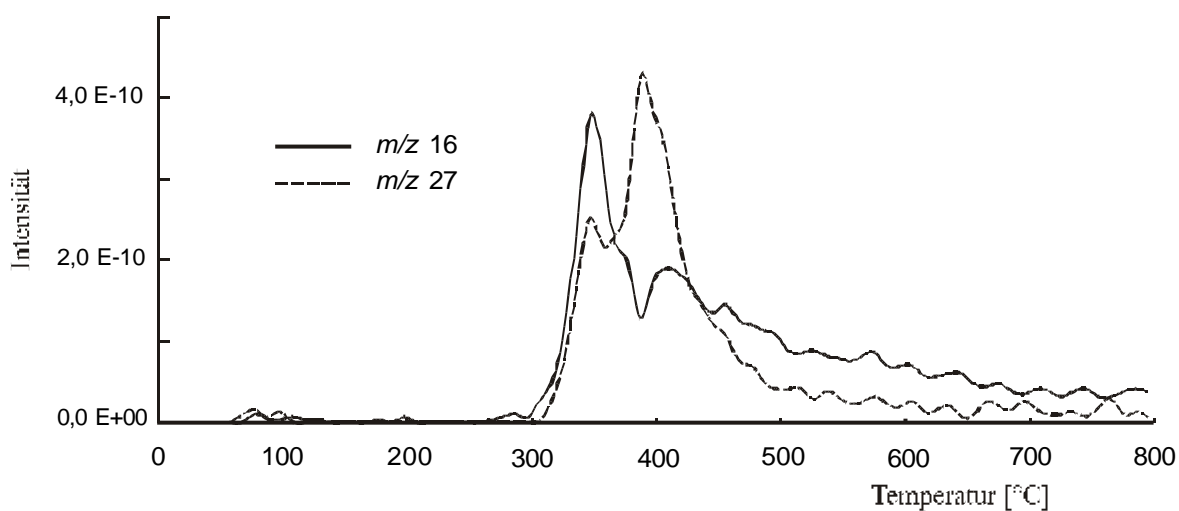


Abbildung 6.25: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  16 und 27 von PU 4 in  $\text{N}_2$

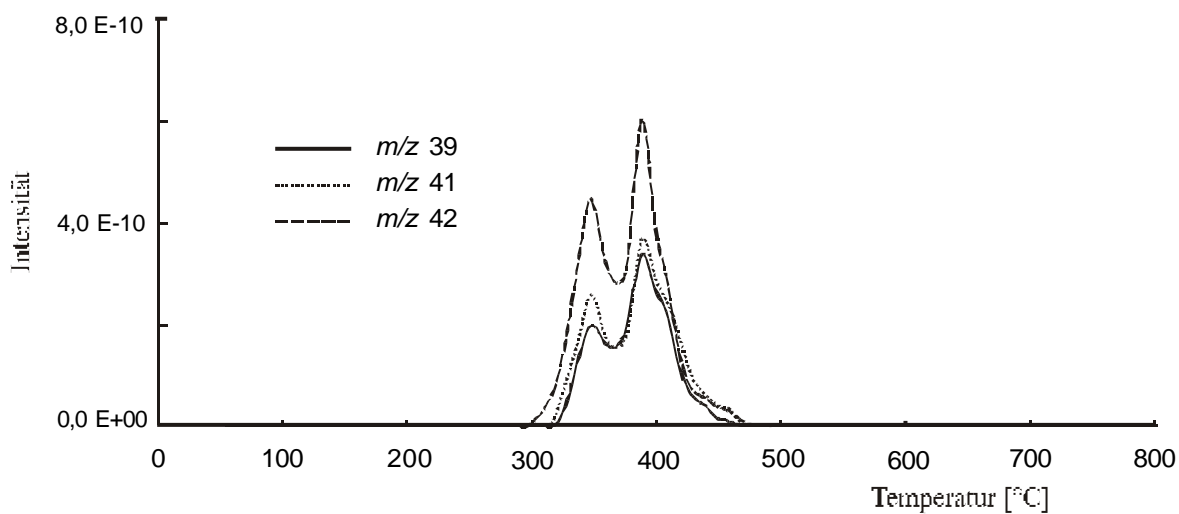


Abbildung 6.26: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  39, 41 und 42 von PU 4 in  $\text{N}_2$

Der Verlauf der Ionenströme der Massen  $m/z$  31, 54, 55 und 71 ( $\text{CH}_3\text{O}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$ ) ist in Abbildung 6.27 wiedergegeben. Die Massen  $m/z$  31 und 55 zeigen zwei Peaks, wobei die Masse  $m/z$  31 ihr Maximum in der ersten Stufe erreicht und die Masse  $m/z$  55 erst in der zweiten. Die Massen  $m/z$  54 und 71 zeigen nur einen Peak, der mit der zweiten Zersetzungsstufe korrespondiert.

Die Bildung von Cyclopentanon ( $\text{M}^+$  84) konnte nur in der zweiten Stufe und mit niedriger Intensität nachgewiesen werden (Abbildung 6.28).

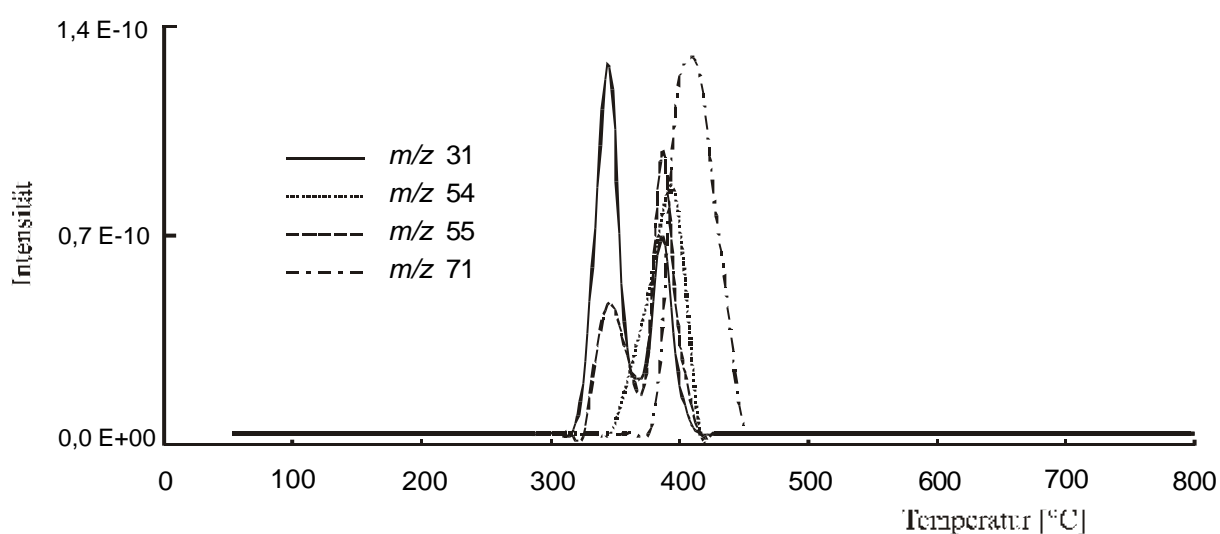


Abbildung 6.27: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  31,54, 55 und 71 von PU 4 in  $\text{N}_2$

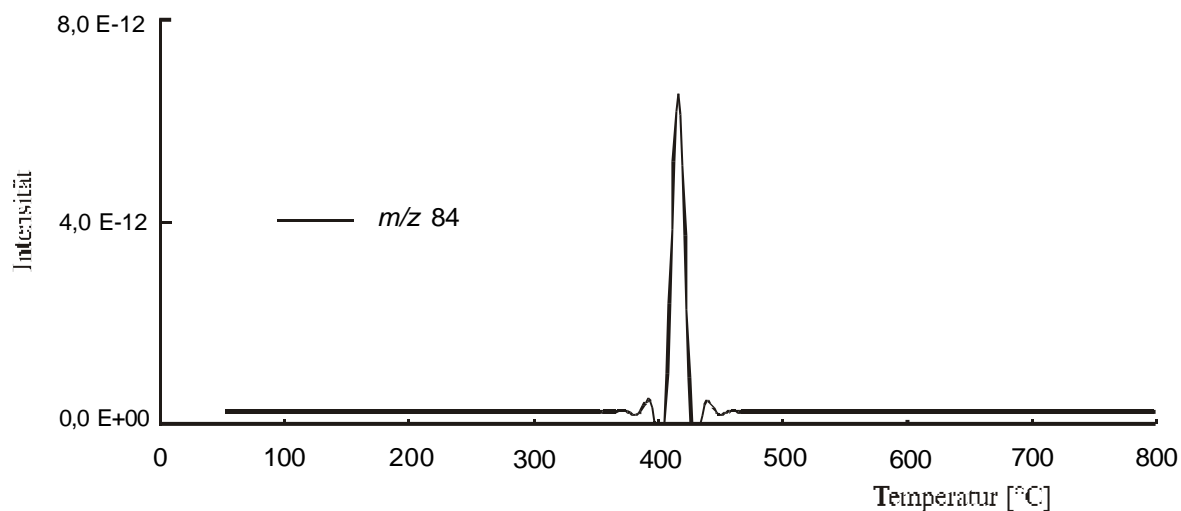


Abbildung 6.28: Ionenstromintensitätskurven der Masse  $m/z$  84 (Cyclopentanon) von PU 4 in  $\text{N}_2$

Bei dem Abbau in synthetischer Luft ergeben sich vier Zersetzungsstufen (Abbildung 6.29). Die ersten drei Stufen vollziehen sich in den Temperaturbereichen 260 – 360 °C, 360 – 415 °C und 415 – 470 °C. Die entsprechenden Massenverluste betragen 35 %, 24 % und 11 %. Die DTG-Maxima liegen bei 335, 376 und 426 °C. Die vierte Stufe erfolgt im Temperaturbereich 485 – 690 °C mit einem DTG-Maximum bei 562 °C und einer Massenabnahme von 28 %. In der DTA-Kurve zeichnen sich lediglich zwei exotherme Peaks bei 377 und 555 °C, die mit den DTG-Maxima der zweiten und vierten Abbaustufen korrelieren.

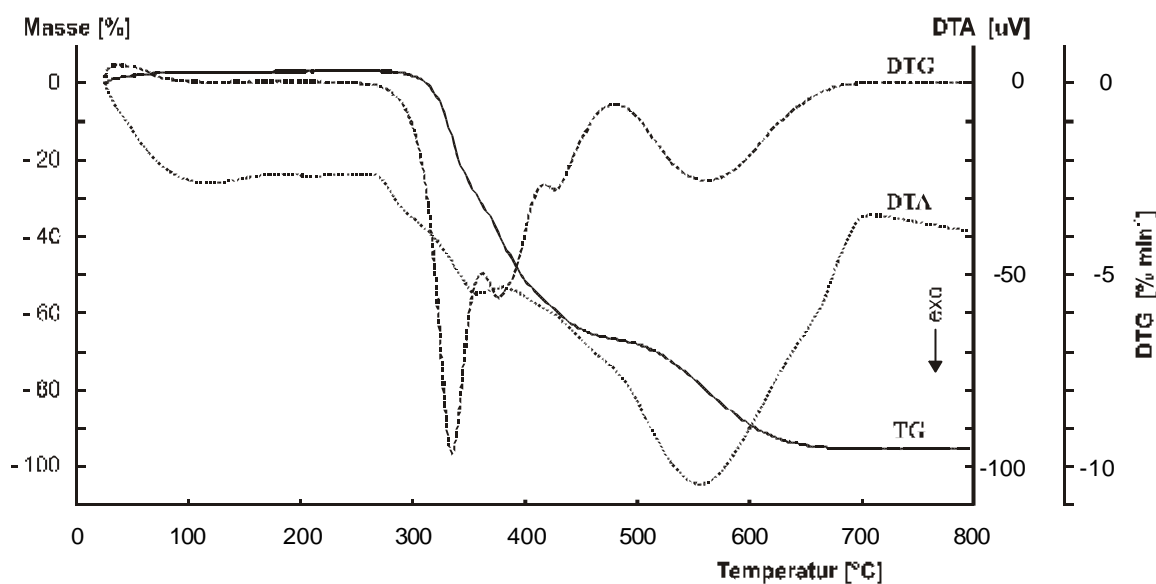


Abbildung 6.29: TA-Kurven von PU 4 in synthetischer Luft

Die in synthetischer Luft aufgenommenen Massenspektren unterscheiden sich nicht wesentlich von den Spektren in Stickstoff. Der Hauptunterschied besteht in dem Verlauf der Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid (Abbildung 6.30). Die Masse  $m/z$  18 wird in den zweiten, dritten und vierten Zersetzungsstufen registriert, mit einem Maximum in der ersten Stufe. Die Masse  $m/z$  44 wird in den ersten, zweiten und vierten Abbaustufen erfasst, mit Maxima in den ersten und vierten Stufen. Die letzte Stufe in Luft ist wiederum auf eine Rußbildung mit anschließender Zersetzung zurückzuführen.

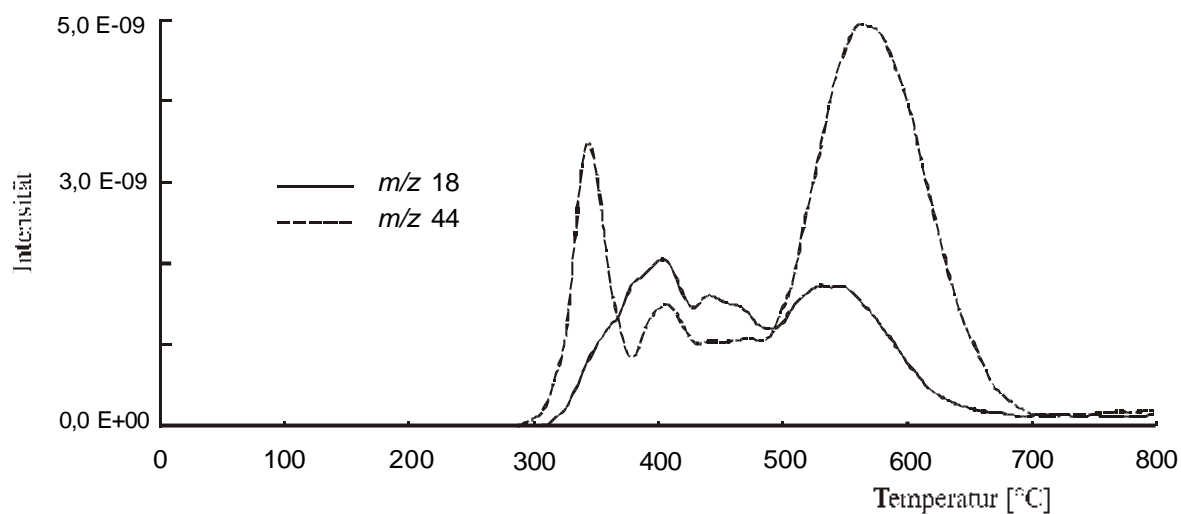


Abbildung 6.30: Ionenstromintensitätskurven der Massen  $m/z$  18 und 44 von PU 4 in Luft

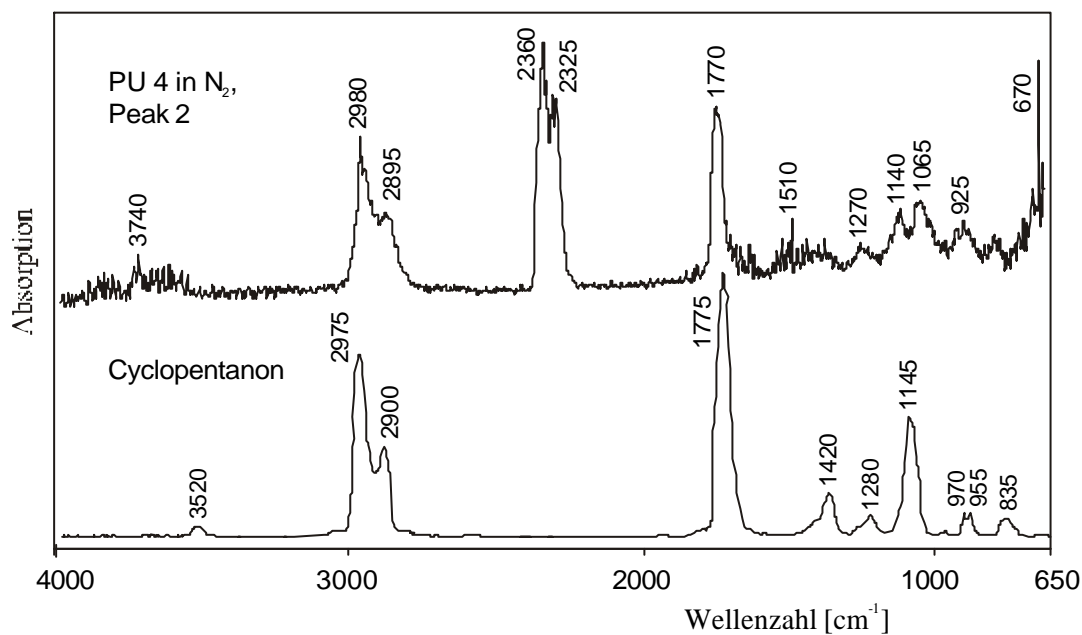


Abbildung 6.31: IR-Spektrenvergleich zwischen den Zersetzungsprodukten aus PU 4 in  $N_2$  (Peak 2) und Cyclopentanon

Das IR-Spektrum von PU 4 in Stickstoff bei 341 °C (Peak 1) ist mit dem IR-Spektrum von PU 2 bei 335 °C identisch. Das IR-Spektrum von PU 4 in Stickstoff bei 381 °C (Peak 2) zeigt dagegen andere Absorptionsbanden: CO<sub>2</sub> bei 2360, 2325 und 670 cm<sup>-1</sup> sowie Absorptionsbanden, die aus Cyclopentanon stammen dürfen, bei 2980, 2895 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-Gruppen), 1770 cm<sup>-1</sup> (Fünfring-Ketone) und 1140 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 6.31). Zwei Esterbanden im Bereich von 1270 bis 1065 cm<sup>-1</sup> sowie Banden bei 3740 cm<sup>-1</sup> (OH-Gruppen) und 1510 cm<sup>-1</sup> (aus Aromaten) sind auch zu sehen. Die IR-Spektren von PU 4 in Luft zeigen vor allem starke CO<sub>2</sub>-Absorptionsbanden.

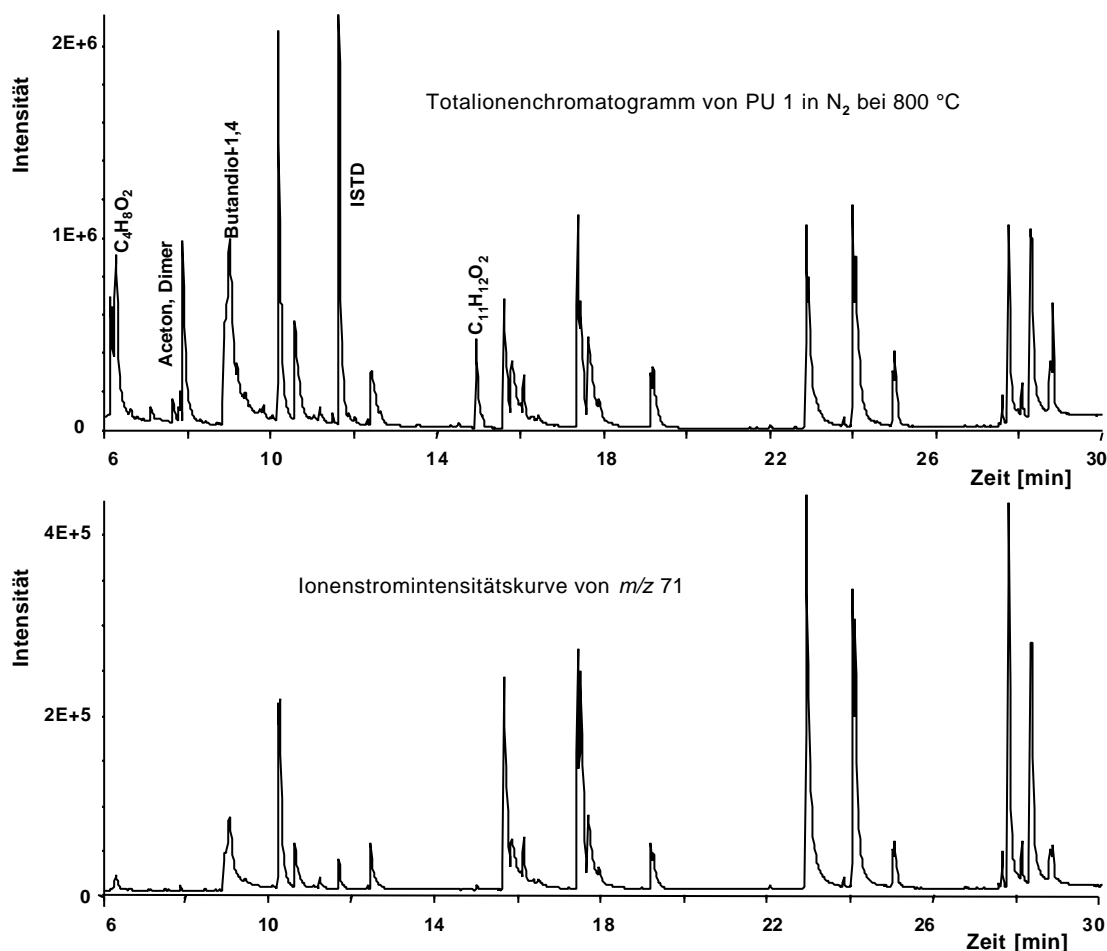


Abbildung 6.32: Chromatogramm der Zersetzungsprodukte von PU 1 in Stickstoff bei 800 °C in Vergleich zur Ionenspur  $m/z$  71 (aus Polyether-Verbindungen)



### 6.3 Thermische Zersetzung in Verbrennungsöfen

#### 6.3.1 BIS-Ofen

Im Folgenden wird PU 1 als Model für die Polyether-Polyurethane (PU 1 und PU 2) dienen. Die Hauptprodukte, die bei 800 °C nachgewiesen werden konnten, sind vor allem Butandiol-1,4 und eine Serie von aliphatischen Polyethern mit dem Basispeak  $m/z$  71. Wie aus Abbildung 6.32 ersichtlich, sind die meisten Peaks den Polyether-Verbindungen zuzuschreiben. Außerdem wird ein kurioser Effekt beobachtet: In 7 von 32 Proben wurden große Mengen von p-Aminodiphenylmethan (ADM) registriert (entsprechend der Reaktion [6.2]); im Rest der Messungen war diese Verbindung nicht vorhanden (Abbildung 6.33). Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei der Analyse der Standard-ADM-Lösung nur bei sehr hohen Konzentrationen ( $> 1000 \text{ ng}/\mu\text{l}$ ) ein deutlicher Peak beobachtet werden konnte.

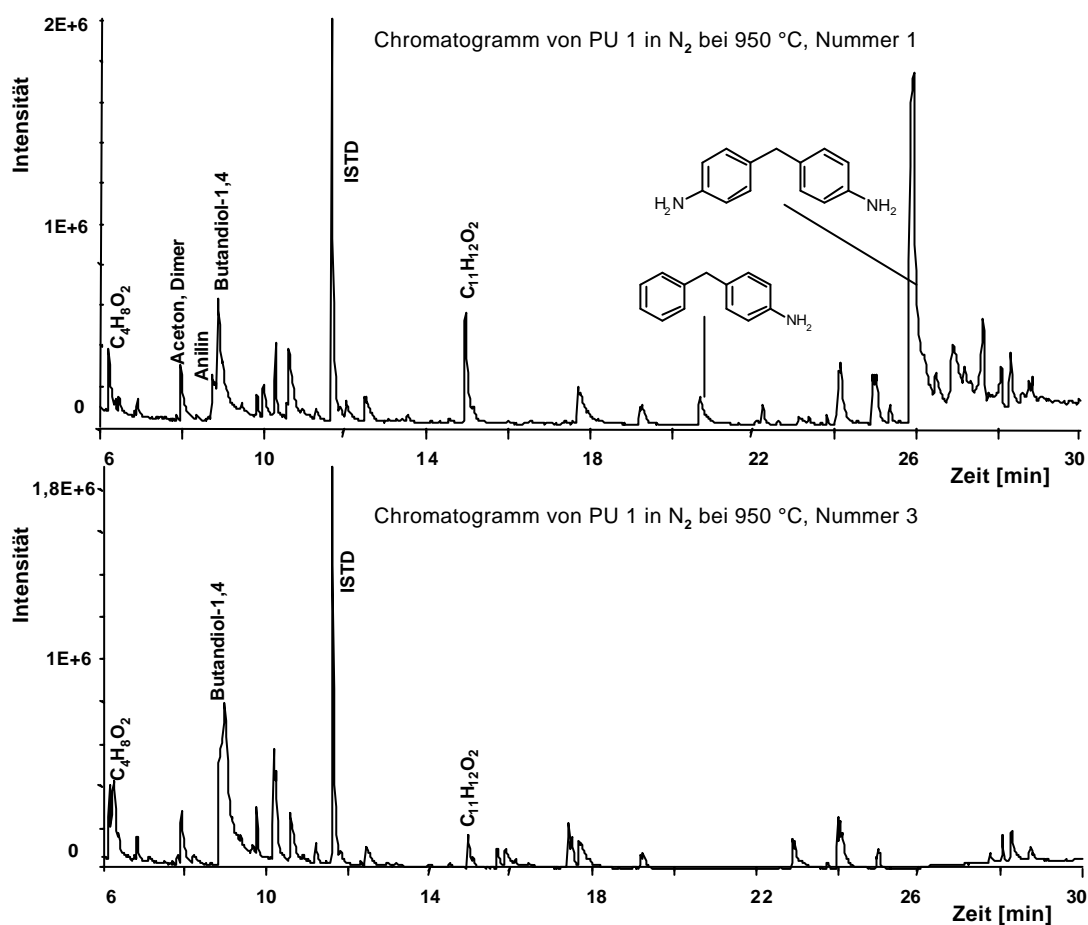


Abbildung 6.33: Chromatogramme der Zersetzungsprodukte von PU 1 in Stickstoff bei 950 °C

In den Abbildungen 6.34 und 6.35 sind die Hauptprodukte, die bei der thermischen Belastung von PU 1 und PU 2 quantifiziert wurden, dargestellt.

Butandiol-1,4 (B14) ist das Produkt, welches die größte Konzentration aufweist. Die Bildung von B14 ist im Falle von PU 2 fast doppelt so groß wie bei PU 1. Dies korreliert gut mit der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe beider Polyurethane, denn bei PU 2 ist der B14-Anteil doppelt so groß wie bei PU 1. Die maximale Konzentration von B14 wird bei der Zersetzung in Stickstoff bei 800 °C registriert, gefolgt von der Zersetzung in Stickstoff bei 950 °C. In synthetischer Luft ist die Konzentration von B14 bei PU 2 etwa die Hälfte als die von der Zersetzung in Stickstoff. Das bedeutet, dass die Bildung von B14 mehr von der Atmosphäre als von der Temperatur abhängt.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen Phenylisocyanat und Benzotrinitril wurden auch nachgewiesen. Für diese aromatische Verbindungen werden dagegen die größten Konzentrationen bei der Zersetzung in synthetischer Luft registriert, wobei die Entstehung von Benzotrinitril bei 950 °C begünstigt wird. Wie bei B14 korreliert gut die Bildung von Phenylisocyanat mit dem MDI-Verhältnis der Ausgangskomponenten.

Die thermische Zersetzung der Polyester-Polyurethane (PU 3 und PU 4) ergibt als Hauptprodukte Cyclopentanon und Butandiol-1,4. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Polyether-Polyurethane und den Literaturbefunden <sup>[145]</sup> konnten hier keine Polyester-Verbindungen detektiert werden, wie im Abbildung 6.38 gezeigt. Außerdem wurde bei einigen Proben das Isocyanat MDI ( $m/z$  250) registriert. Da dies alle Polyurethane betraf, wurde angenommen, dass es sich dabei um zurückgebildetes Isocyanat handelt (was wiederum durch die Anwesenheit von B14 bestätigt wird, gemäß der Reaktion [6.1]).

Die quantifizierten Produkte der thermischen Belastung von PU 3 und PU 4 sind in den Abbildungen 6.36 und 6.37 dargestellt. Wegen der Polyester-Komponente werden Produkte detektiert, welche bei PU 1 und PU 2 nicht vorhanden waren. Es handelt sich um Cyclopentanon und sein Derivat 2-Cyclopentenon. Ihre Entstehung ist auf das Polybutandiol-1,4-Adipat zurückzuführen und ein Bildungsmechanismus für diese Verbindungen wird analog dem aus PA 66 vorgeschlagen (Abbildung 6.39). Wie bei Butandiol-1,4 wird die Bildung von Cyclopentanon durch eine inerte Atmosphäre und niedrige Temperaturen begünstigt. Die erfasste Konzentration korreliert mit dem Verhältnis des Polyesters im Polymer, so dass im Falle von PU 3 sie größer ist als bei PU 4.

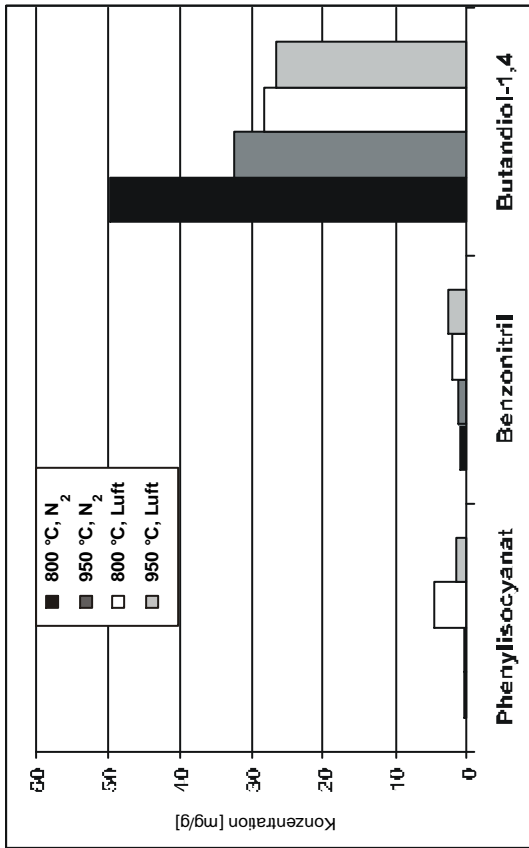


Abbildung 6.34: Hauptprodukte von PU 1 aus dem BIS-Ofen

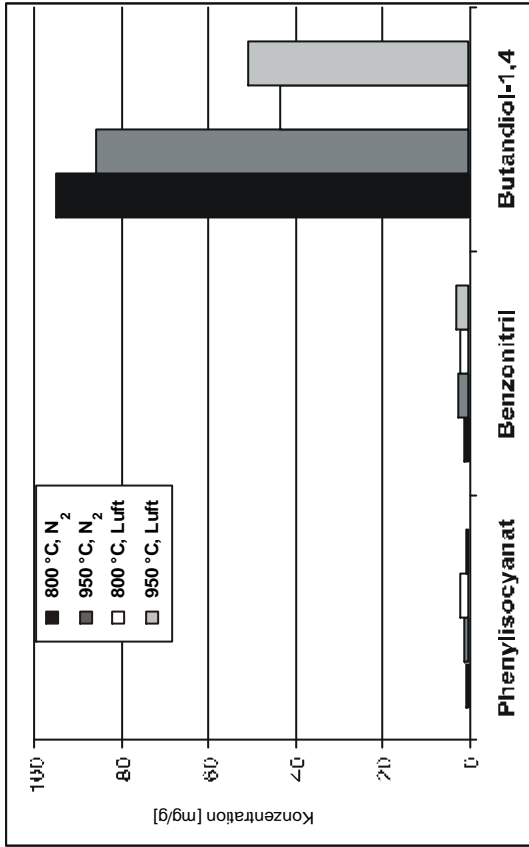


Abbildung 6.35: Hauptprodukte von PU 2 aus dem BIS-Ofen

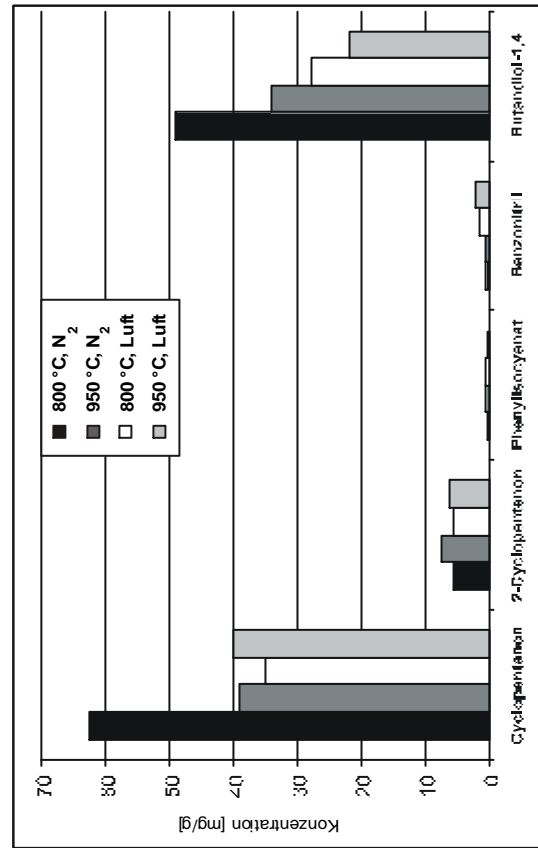


Abbildung 6.36: Hauptprodukte von PU 3 aus dem BIS-Ofen

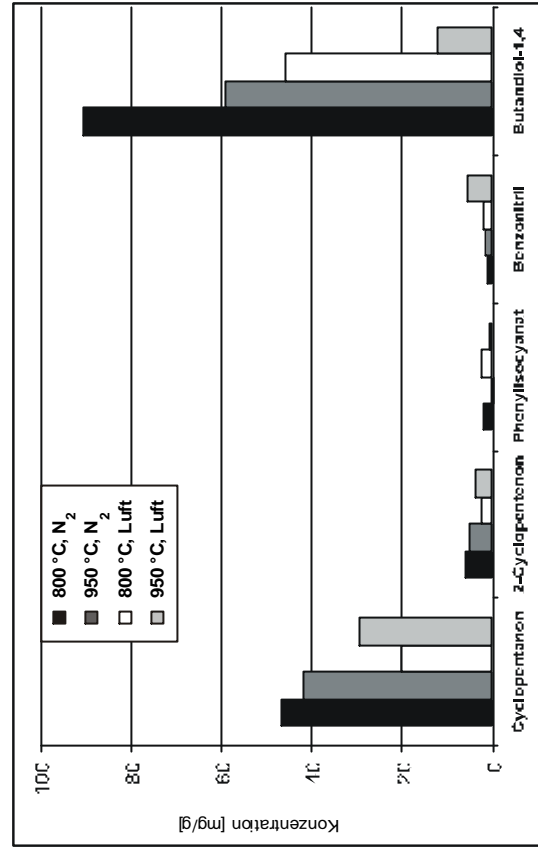


Abbildung 6.37: Hauptprodukte von PU 4 aus dem BIS-Ofen



### 6.3.2 VCI-Ofen

Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der PAHs bei der Verbrennung im VCI-Ofen sind in den Abbildungen 6.40 – 6.43 zusammengefasst.

Generell ist bei den PAHs folgender Trend zu erkennen:

Die Konzentration fast aller PAHs ist in Luft höher als in inerter Atmosphäre unter analogen Bedingungen, unabhängig von der Verbrennungstemperatur. Zwei Substanzen weisen ein anderes Verhalten auf: Acenapthen und Fluoranthen. Ihre Konzentration hängt von der Atmosphäre ab, so dass ihre Bildung in Stickstoff größer ist als in Luft unter ähnlichen Bedingungen. Alle vier Polyurethane ergeben ein ähnliches PAH-Muster: Die Bildung der PAHs ist direkt proportional zu der Anzahl der aromatischen Ringe. So weist z.B. Naphthalin eine höhere Konzentration als Phenanthren auf, das wiederum eine höhere Konzentration als Pyren aufzeigt.

Alle vier Polyurethane ergeben ähnliche Konzentrationen an PAHs unabhängig davon, ob die Polyolkomponente ein Polyester oder ein Polyether ist.

Im allgemeinen kann man feststellen, dass für die untersuchten Polyurethane die Bildung von PAHs durch eine Luft-Atmosphäre begünstigt wird.

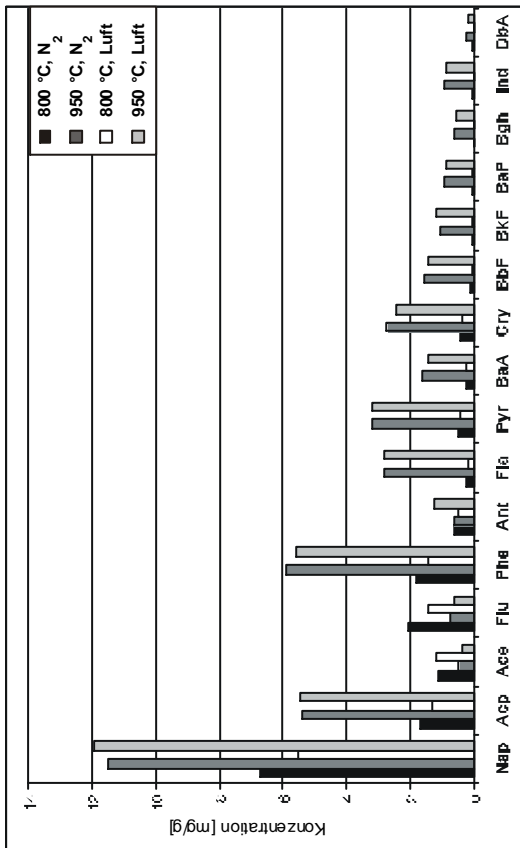


Abbildung 6.40: PAHs von PU 1 aus dem VCI-Ofen

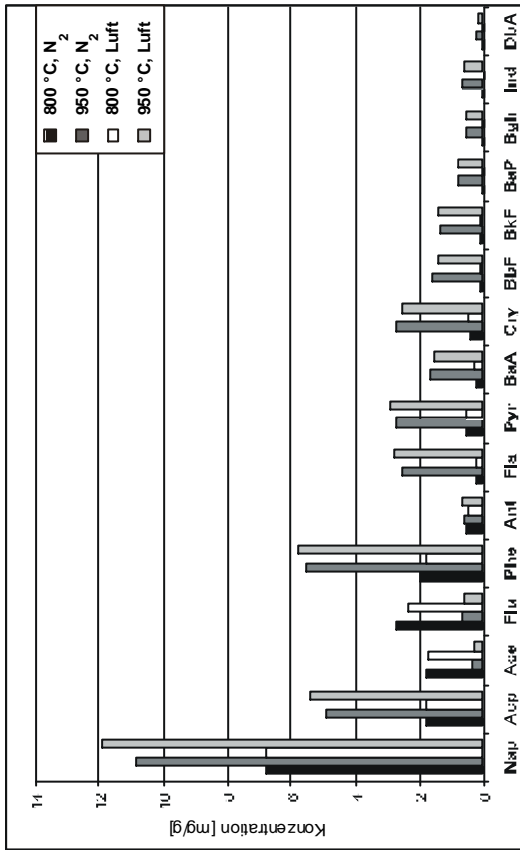


Abbildung 6.41: PAHs von PU 2 aus dem VCI-Ofen

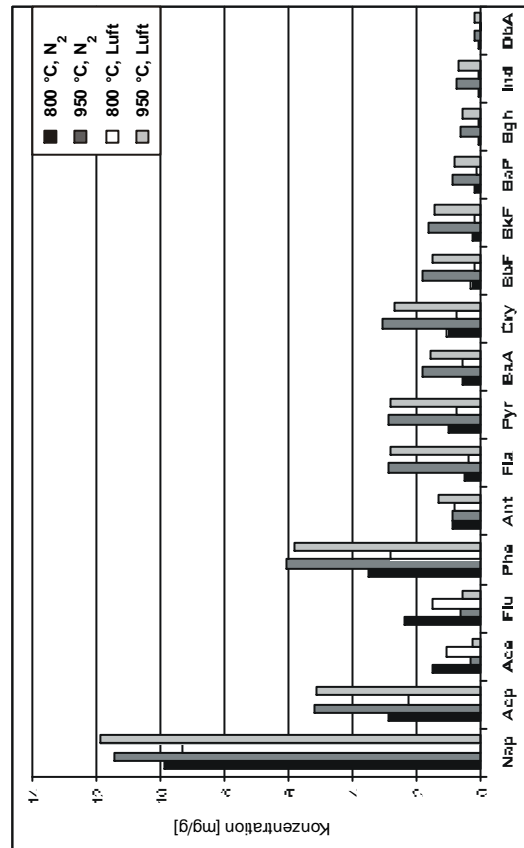


Abbildung 6.42: PAHs von PU 3 aus dem VCI-Ofen

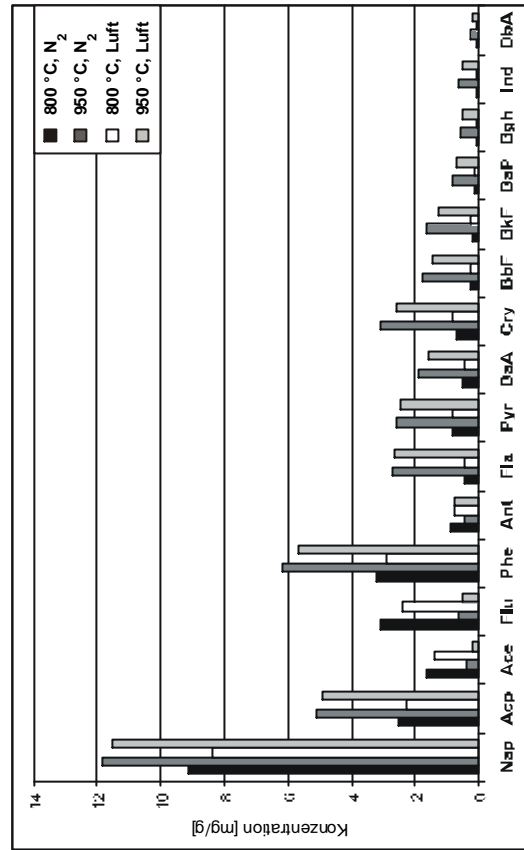


Abbildung 6.43: PAHs von PU 4 aus dem VCI-Ofen

## 6.4 Kinetische Parameter

Es ist bekannt, dass die kinetischen Parameter der Polymerzerersetzung basierend auf TG-Daten sehr stark von der angewendeten Methode abhängen <sup>[155]</sup>. In der Tabelle 6.2 wird dies widergespiegelt, denn die angegebenen kinetischen Parameter für Polyurethane in der Literatur variieren sehr stark je nach eingesetzter Methode und Zusammensetzung. Auch wenn viele Autoren über einstufige Reaktionen erster Ordnung berichten, werden auch mehrstufige Reaktionen angegeben <sup>[121, 135]</sup>. Die Aktivierungsenergiewerte gehen von 50 bis 340 kJ mol<sup>-1</sup> und der Präexponentialfaktor (Log K<sub>0</sub>) variiert zwischen -3 und 25 s<sup>-1</sup>. Die starke Variation der Literaturangaben erschwert ein Vergleich zwischen den berechneten Parametern und den Literaturwerten. Aus diesem Grunde werden auch teilweise die Werte aus der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse mitberücksichtigt, so dass ein Vergleich zwischen der modellfreien und der formalen Kinetik möglich wird.

**Tabelle 6.2:** Kinetische Parameter der Polyurethane in der Literatur

Referenz	Methode	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>0</sub> (s <sup>-1</sup> )	n
Bilbao et al. <sup>[156]</sup>	Isotherme Messung	Keine Angabe	-3,51	1
Bilbao et al. <sup>[156]</sup>	Dynamische Messung	Keine Angabe	-3,08	1
Chang et al. <sup>[155]</sup>	Ozawa	134 - 212	Keine Angabe	
Correa et al. <sup>[157]</sup>	Freeman-Carroll	50,4	Keine Angabe	1
Day et al. <sup>[121]</sup>	Ozawa-Flynn-Wall			
	Stufe 1	122	13	
	Stufe 2	182	16,9	
Esperanza et al. <sup>[135]</sup>	3 Unabhängige Reaktionen			
	Reaktion 1	89,5	7,59	2,54
	Reaktion 2	186,6	15,11	0,82
	Reaktion 3	340,9	25,50	1,49
Suhara et al. <sup>[158]</sup>	Freeman-Carroll	Keine Angabe	Keine Angabe	1
Zhu et al. <sup>[159]</sup>	Coats-Redfern	258,63	16,32	1,9

Die Abbildungen 6.44 und 6.45 zeigen die nach der Ozawa-Flynn-Wall-Methode berechneten Aktivierungsenergiekurven von PU 2 und PU 4.

Wie aus Abbildungen 6.12 und 6.21 ersichtlich, erfolgt der thermische Abbau von PU 2 und PU 4 in Stickstoff jeweils in zwei Stufen. PU 2 zeigt den größten Massenverlust in der ersten Stufe (ca. 60 %), PU 4 dagegen in der zweiten Stufe (ca. 54 %). Die  $E_a$ -Kurve von PU 2 deutet auf zwei verschiedene Vorgänge hin: Einen mit einer  $E_a$  von ca. 200 kJ mol<sup>-1</sup> (für  $\alpha < 55$  %) und einen anderen mit einer  $E_a$  von etwa 340 kJ mol<sup>-1</sup> (für  $\alpha > 65$  %). Bei  $\alpha \sim 60$  % (der Übergangspunkt zwischen beiden Stufen) erreicht die Aktivierungsenergie ein Maximum: 800 kJ mol<sup>-1</sup>. Im Falle von PU 4 deutet der Verlauf der  $E_a$ -Kurve wiederum auf zwei unterschiedliche Vorgänge hin, nur dass diesmal an dem Übergangspunkt sich ein Minimum zeichnet (bei  $\alpha \sim 45$  % mit  $E_a = 140$  kJ mol<sup>-1</sup>).

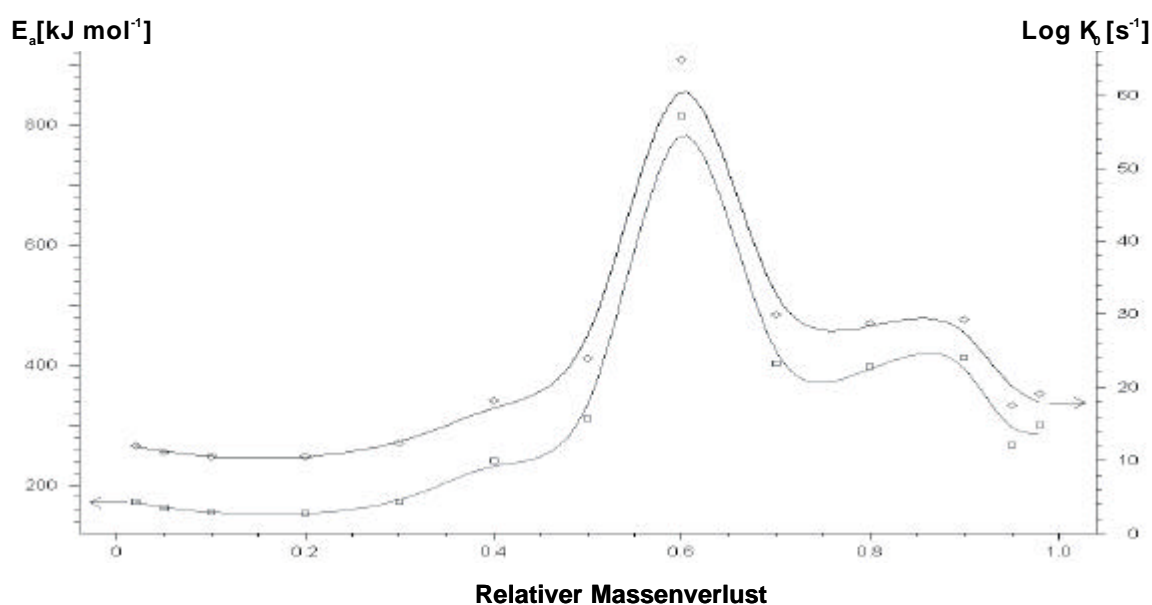


Abbildung 6.43: Aktivierungsenergie-Plot der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse für PU 2

Tabelle 6.3 fasst die mit der Netzsch-Thermokinetics-Software berechneten kinetischen Parameter der Polyurethane 1 bis 4 zusammen. PU 2 scheint einen komplexeren Zersetzungsmechanismus als PU 1 zu haben, denn das kinetische Modell zeigt mehr Teilreaktionen auf. Für beide Polyether-Polyurethane ist prinzipiell die  $E_a$  der ersten Stufe um etwa 100 kJ mol<sup>-1</sup> niedriger als die der zweiten Stufe, was mit den Ergebnissen der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse in Einklang steht. Die Zersetzung von PU 3 und PU 4 scheint etwas unkomplizierter zu verlaufen und für jede Abbaustufe zeichnet sich jeweils eine Teilreaktion ab.



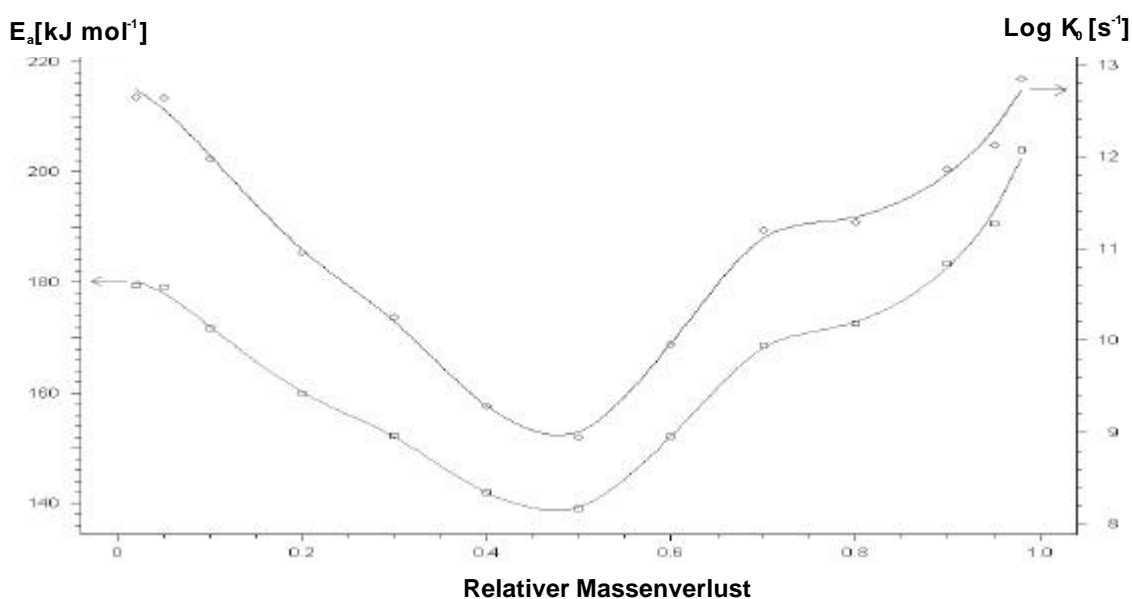


Abbildung 6.45: Aktivierungsenergie-Plot der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse für PU 4

Tabelle 6.3: Kinetische Parameter der PU-Zersetzung

Polyurethan	Modell	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Log $K_0$ (s <sup>-1</sup> )	n
Polyether-PU 1	Stufe 1			
	$  \begin{array}{c}  \text{A} \longrightarrow \text{B} \\  \quad \quad \quad \searrow \\  \quad \quad \quad \text{C}  \end{array}  $	80,69	3,83	0,47
		317,160	24,55	2,94
	Stufe 2			
	$  \text{A} \longrightarrow \text{B}  $	256,92	17,42	2,83
Polyether-PU 2	Stufe 1			
	$  \begin{array}{c}  \text{A} \longrightarrow \text{B} \\  \quad \quad \quad \searrow \\  \quad \quad \quad \text{C} \\  \quad \quad \quad \searrow \\  \quad \quad \quad \text{D}  \end{array}  $	136,71	9,91	0,78
		182,20	13,09	1,24
		135,53	9,90	0,64
	Stufe 2			
	$  \text{A} \longrightarrow \text{B}  $	294,95	20,70	2,24
	$  \text{C} \longrightarrow \text{D}  $	228,82	213,49	1,45
Polyester-PU 3	Gesamtreaktion			
	$  \begin{array}{c}  \text{A} \longrightarrow \text{B} \\  \text{C} \longrightarrow \text{D}  \end{array}  $	159,10	10,77	1,55
		239,11	16,97	2,36
Polyester-PU 4	Gesamtreaktion			
	$  \text{A} \longrightarrow \text{B}  $	155,24	10,76	1,40
	$  \text{C} \longrightarrow \text{D}  $	195,13	12,77	1,96

Wie für PU 1 und PU 2 weisen die Polyester-Polyurethane in der ersten Abbaustufe eine niedrigere Aktivierungsenergie als in der zweiten Abbaustufe auf, was in der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse nicht so deutlich wird.

Für die untersuchten Polyurethane kann man formulieren, dass die thermische Zersetzung zumindest in zwei Stufen verläuft, wobei die Aktivierungsenergie der ersten Stufe um etwa 50 – 100 kJ mol<sup>-1</sup> niedriger ist als die der zweiten Stufe.

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das thermische Verhalten stickstoffhaltiger Kunststoffe untersucht. Hierbei kamen zwei gekoppelte Methoden der Thermischen Analyse (TA-MS und TA-FTIR) sowie zwei verschiedene Verbrennungsapparaturen (BIS- und VCI-Ofen) zum Einsatz.

Die Aussagen der unterschiedlichen gekoppelten Methoden ergänzen bzw. bestätigen sich, was das Auffinden von Zersetzungsmechanismen möglich macht. Die Hauptabbaumechanismen, die in der vorliegenden Arbeit gefunden wurden, sind:

- Rückbildung von Monomeren durch die Depolymerisation von Kettenenden.
- Statistischer Abspaltung der Polymerkette, gefolgt von:
  - Depolymerisation von den radikalischen Kettenenden her.
  - Radikalkettenübertragung und Disproportionierung.
  - Stabilisierung der Fragmente, z.B. durch Cyclisierung.
- Seitenkettenabspaltung, gefolgt von Fragmentierung und Cyclisierung der Hauptkette.
- Intramolekulare Kondensationsreaktionen mit Bildung eines carbonisierten Rückstandes.

Mittels der thermischen Analyse wurde für alle Polymere festgestellt, dass die letzte Abbaustufe in Luft auf die oxidative Zersetzung des in den ersten Stufen gebildeten Verkokungsrestes zurückzuführen ist.

Der BIS-Ofen simuliert durch seine Bauweise die Bedingungen eines Schmelbrandes. Aus den Zersetzungsprodukten lassen sich wichtige Informationen über die Polymerstruktur gewinnen. Im Gegensatz dazu erfolgt die Verbrennung im VCI-Ofen so vollständig, dass die Zersetzungsprodukte prinzipiell keine Rückschlüsse auf die Polymermatrix zulassen. Auf eine Offline-Analytik kann in der Regel nicht verzichtet werden, da die Online-Methoden keine eindeutig positive Identifizierung und Quantifizierung zulassen.

Die Berechnung und Analyse der kinetischen Daten, die auf einer kinetischen Software basieren, müssen sorgfältig durchgeführt werden, um zusammenhanglose Resultate und Interpretationen zu vermeiden. Eine statistisch gute Anpassung des Modells stellt nicht notwendigerweise sicher,

dass das gefundene Modell die wirklich stattfindenden Reaktionen darstellt. Bei der Berechnung eines *formalkinetischen* Modells werden alle Reaktionen eines reagierenden Systems konstanter Zusammensetzung durch die Bruttokinetik adäquat erfasst. Für jeden Reaktionsschritt sind  $K_0$  und  $E_a$  ebenso konstant. Die Aktivierungsenergie repräsentiert die energetische Barriere für das Auftreten des Zersetzungsprozesses.

Die thermische Stabilität der Kunststoffe ist von der chemischen Struktur, dem molekularen Gewicht und der Mikrostruktur (Taktizität) abhängig. Bisher gibt es aber keine Studien, die die thermischen Eigenschaften und die chemischen Strukturen zueinander in Beziehung gesetzt hätten. Die thermische Stabilität der untersuchten Kunststoffe ist im Allgemeinen gereiht:

Polyamide > Copolymere des AN > Polyurethane > PAN

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei der thermischen Zersetzung stickstoffhaltiger Kunststoffe eine breite Palette stickstoffhaltiger Verbindungen, wie z.B.  $\text{NH}_3$ , HCN, Acetonitril, Acrylnitril, Benzonitril, u.a., entsteht. TA-MS und TA-FTIR erlaubten ihre Erfassung in Abhängigkeit von Zeit oder Temperatur. Die Hauptzersetzungsprodukte der Verbrennung wurden offline identifiziert und quantifiziert. Neue Zersetzungsmechanismen aus der Verbrennung von stickstoffhaltigen Kunststoffen (wie z.B. der Wasserstoff-Transfer gefolgt von Cyclisierung und Bildung von Cyclopentanon aus der Polyester-Komponente des PU sowie die Fragmentierung der cyclisierten Hauptkette im Falle des PAN) konnten somit aufgezeigt werden.

### Polyamide

Bei den Polyamiden zeigt die Thermogravimetrie eine einzige Abbaustufe in Stickstoff und zwei Abbaustufen in synthetischer Luft. Die Freisetzung von Ammoniak und Cyanwasserstoff wurde nachgewiesen. Im Falle des PA 66 wird viel mehr Ammoniak freigesetzt als bei PA 6, obwohl beide das gleiche  $\text{CH}_2:\text{CONH}$ -Verhältnis aufweisen. Dies bedeutet, dass bei den Polyamiden die  $\text{NH}_3$ -Abspaltung über zwei verschiedene Reaktionswege erfolgt.

Die Polylactame werden bei der thermischen Zersetzung vor allem durch Verschiebung des Ring-Kettengleichgewichtes zu cyclischen Oligomeren. So bilden z.B. PA 6 und PA 12 die Ausgangsmonomere  $\epsilon$ -Caprolactam und Lauryllactam. Die Polyamide der Nylon-Reihe (aus Dicarbonsäuren und Diaminen) werden im Allgemeinen durch Cis-Eliminierung und Spaltung

der Amidbindung abgebaut. Dementsprechend bilden PA 66 und PA 612 das  $\epsilon$ -Caprolactam aus der HMDA-Komponente heraus. Das Hauptprodukt der PA 66-Zersetzung ist Cyclopentanon; bei PA 612 bilden sich vor allem die aliphatischen Nitrile.

Bei der Polyamidzerersetzung im BIS-Ofen kann man drei verschiedene Produktgruppen unterscheiden: Aliphatische Nitrile, Ketone und Aromaten. Die Nitril- und die Keto-Gruppe nehmen mit steigender Temperatur ab; ihre Entstehung wird in Stickstoff begünstigt. Die Bildung der Aromaten wird dagegen durch höhere Temperaturen und inerte Atmosphäre begünstigt.

Im VCI-Ofen ergibt PA 12 die höchste PAH-Konzentration, gefolgt von PA 612. PA 6 und PA 66 weisen die niedrigsten PAH-Konzentrationen auf. Daraus folgt für die untersuchten aliphatischen Polyamide, je höher das  $\text{CH}_2:\text{CONH}$ -Verhältnis ist, desto größer ist die PAH-Bildung.

Die kinetischen Parameter der Polyamidzerersetzung werden durch ein zweistufiges Modell mit Parallelreaktionen beschrieben.

### Polyacrylnitril

Der thermische Abbau von Polyacrylnitril ist sehr komplex und zeigt mehr Zersetzungsstufen in Stickstoff als in Luft. Somit ist PAN der einzige untersuchte Kunststoff, der solches Verhalten aufweist. Der Rückstand in Stickstoff beträgt 30 – 40 % der eingewogenen Probe. Die Hauptprodukte der PAN-Zersetzung sind aliphatische Nitrile und Dinitrile. Aromatische Verbindungen werden nur in geringeren Konzentrationen registriert.

Bei der PAN-Zersetzung bilden sich zunächst cyclische Strukturen, aus denen alle andere Verbindungen entstehen. Die im BIS-Ofen entstandenen Nitrile zeigen mit zunehmender Pyrolysetemperatur eine abnehmende Konzentration. Der Abbau von PAN ergibt im VCI-Ofen die niedrigste PAH-Konzentration aller untersuchten Polymere, und zwar um etwa den Faktor 5-7 niedriger als bei dem Rest der Kunststoffe. Dies deutet darauf hin, dass es im Falle des PAN kein direktes Verhältnis zwischen der Ruß- und der PAH-Bildung gibt. Dem PAN konnte kein kinetisches Modell angepasst werden, da seine Zersetzung sehr komplex abläuft.

Aufgrund der Offline-Untersuchungen und der Befunde der gekoppelten Methoden TA-MS und TA-FTIR wird für PAN ein Zersetzungsmechanismus vorgeschlagen, der den von Surianarayanan et al. <sup>[98]</sup> ergänzt.

### Copolymere des Acrylnitrils

Die Copolymere des Acrylnitrils zersetzen sich einstufig in Stickstoff und in zwei Stufen in Luft. Die untersuchten styrolhaltigen Polymere weisen sehr charakteristische endotherme Peaks bei etwa 380 °C auf. Die Hauptprodukte der Zersetzung der Copolymere des Acrylnitrils sind aromatische Verbindungen, deren Entstehung durch die Styrolkomponente begünstigt wird. Im Falle des MABS wird zunächst aus der Methylmethacrylat-Komponente das Ausgangsmonomer zurückgebildet und erst dann zersetzt sich den Rest der Polymermatrix.

Der thermische Abbau der Copolymeren des Acrylnitrils erfolgt hauptsächlich über die Depolymerisation der Styrolbausteine. Damit steigt, wie zu erwarten, die Ausbeute an Styrol mit dem Styrolanteil des Copolymeren.

Im BIS-Ofen wird die Konzentration der Zersetzungsprodukte durch eine inerte Atmosphäre begünstigt, wobei die höchsten Konzentrationen bei niedrigeren Temperaturen zu finden sind. Unabhängig von dem Styrolgehalt werden ähnliche PAH-Konzentrationen im VCI-Ofen für alle Styrol-Acrylnitril-Copolymere registriert. Die erfassten PAH-Konzentrationen sind die höchsten von allen untersuchten Polymeren (incl. Polyamiden und Polyurethanen).

Die Kinetik von SAN wird durch zwei Parallelreaktionen beschrieben; ABS und MABS zeigen aufeinanderfolgende Reaktionen und ASA ergibt nur eine einstufige Zersetzungsreaktion.

### Polyurethane

In Stickstoff vollzieht sich die thermische Zersetzung der Polyurethane in zwei Stufen; in synthetischer Luft hingegen zeigt die Zersetzung drei Abbaustufen. Der Massenverlust der Polyester-Polyurethane ist in inerter Atmosphäre um mehr als 5 % größer als der von Polyether-Polyurethanen. Das Hauptabbauprodukt der Polyurethane in der ersten Zersetzungsstufe in Stickstoff ist Kohlendioxid, das aus der Isocyanat-Komponente gebildet wird. In der zweiten Abbaustufe zeigen Polyether- und Polyester-Polyurethane signifikante Unterschiede in der Produktzusammensetzung. Bei der Polyether-PU bilden sich vor allem Wasser, Cyanwasserstoff, Acetonitril und eine Mischung aus Butandiol-1,4 und Polyether-Verbindungen (aus der Polyether-Komponente). Bei dem Polyester-PU entsteht eine breite Palette von Produkten, vor allem aber Methan, Wasser, Nitrile, Butandiol-1,4 (B14) und Cyclopentanon.

Die Offline-Erfassung von Aminodiphenylmethan weist darauf hin, dass sich zunächst die Isocyanat-Komponente zu primären Aminen und Olefinen zersetzt, mit Abspaltung von Kohlendioxid. Ebenso deutet die Offline-Erfassung von MDI darauf hin, dass sich bei der Polyurethanzerersetzung Isocyanat zurückbildet (durch Depolymerisation zum Isocyanat und Alkohol, was wiederum durch die Bildung von B14 bestätigt wird).

Butandiol-1,4 ist das Produkt, welches die größte Konzentration bei der Polyether-PU im BIS-Ofen aufweist. Seine Bildung ist direkt proportional dem Butandiol-1,4-Anteil des PU. Die thermische Zersetzung der Polyester-Polyurethane ergibt als Hauptprodukte Cyclopentanon und B14. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Polyether-PU und den Literaturbefunden konnten hier keine Polyester-Verbindungen erfasst werden. Die Bildung von Cyclopentanon ist direkt proportional dem B14-Adipat-Anteil des Polyurethanes.

Die Entstehung von Cyclopentanon und 2-Cyclopentenon ist auf das Polybutandiol-1,4-Adipat zurückzuführen. Ein Bildungsmechanismus für diese Verbindungen wird vorgeschlagen.

Im VCI-Ofen ergeben alle untersuchte Polyurethane ein ähnliches PAH-Muster: Die Bildung der PAHs ist direkt proportional zu der Anzahl der aromatischen Ringe. So weist z.B. Naphthalin eine höhere Konzentration als Phenanthren auf, das wiederum eine höhere Konzentration als Pyren aufzeigt. Unabhängig von der Verbrennungstemperatur ist die Konzentration fast aller PAHs in Luft höher als in inerter Atmosphäre unter analogen Bedingungen.

Die Polyether-Polyurethane scheinen eine komplexere Kinetik als die Polyester-Polyurethane zu haben, da die Polyether-PU ein zweistufiges Modell aufzeigen während den Polyester-PU ein einstufiges Modell angepasst werden konnte.

## 8. AUSBLICK

Mit der Untersuchung der stickstoffhaltigen Polymere ist ein wichtiger Schritt in Richtung der Interpretation der Polymerzerersetzung gelungen. Der Einfluss von verschiedenen Additiven, wie z.B. Weichmachern, UV-Stabilisatoren, Metalloxiden und Flammenschutzmitteln, auf die Brandgaszusammensetzung könnte interessante Ergebnisse liefern und würde zu einem besseren Verständnis der Polymerzerersetzung beitragen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich bei der thermischen Zersetzung mancher stickstoffhaltiger Kunststoffe einige Verbindungen sehr gut wiedergewinnen lassen (wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolactam aus PA 6 oder Styrol aus SAN). Untersuchungen in Richtung Recycling von Polymeren mittels selektiver Pyrolyse wären erstrebenswert.

Die Ausführung der Offline-Analytik mit einer Methode zur Trennung der verschiedenen stickstoffhaltigen Fraktionen (Azaarene, Amino-PAHs, Cyano-PAHs, Nitro-PAHs) wäre wünschenswert, um direkte Vergleiche bei gleichen Substanzklassen aber unterschiedlichen Polymeren anstellen zu können.

Das thermische Verhalten der stickstoffhaltigen Kunststoffe ließe sich durch den Einsatz eines Pyrolysators (gekoppelt mit einem GC/MS-System) ohne dazwischenliegende Stufen (Adsorption, Desorption, Einengung) besser untersuchen. Somit wäre es möglich, die Freisetzung der Zersetzungsprodukte mit einer hohen Auflösung zu erfassen.

Zur weiteren Überprüfung und Ergänzung der vorgeschlagenen Reaktionswege dieser Arbeit wäre es wichtig, Elementaranalysen der Verkokungsreste durchzuführen. Dadurch könnte man nähere Hinweise zu technischen Anwendungen, zum Beispiel zur Herstellung von Kohlenstofffasern aus Polyacrylnitril, gewinnen.

Eine ökotoxikologische Bewertung der Verbrennungsprodukte (anhand von biologischen Toxizitätstests) wäre wünschenswert, da es keine einheitliche Information über das Toxizitätspotenzial von stickstoffhaltigen Kunststoffen gibt. Natürlich sollte dabei der Einfluss verschiedener Additive auf das Toxizitätspotenzial berücksichtigt werden.



## 9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Niedersächsisches Umweltministerium: Expertenkommission „Kunststoffindustrie in Niedersachsen am Leitbild einer nachhaltigen Entwicklung“. Abschlussbericht. Hrsg. Niedersächsisches Umweltministerium. Hannover, 1999
- [2] B. Ondruschka, H.-G. Struppe, J. Hofmann, U. Luther, H. Ahlheim, M. Gebauer, D. Timm: Konversion von Gemischen aus Pyrolyse-Feedstocks und thermisch vorbehandelten Altkunststoffen: Eine Alternative des rohstofflichen Kunststoffrecyclings. *Chemische Technik* **47**, Heft 4 (1995) 171-179
- [3] G. Scott: „Green“ polymers. *Polym. Deg. Stab.*, **68** (2000) 1-7
- [4] W. Kaminsky: Pyrolysis with respect to recycling of polymer. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **232** (1995) 151 – 165
- [5] J. Singer: Does the UK Government's target to recycle 25% of household waste represent an economic approach to recycling? Plastic as case study. *Res. Cons. Recyc.* **14** (1995) 133-155
- [6] C. Mølgaard: Environmental impacts by disposal of plastic from municipal solid waste. *Res. Cons. Recyc.* **15** (1995) 51-63
- [7] S.J. Huang: Polymer waste management –biodegradation, incineration and recycling. *Pure Appl. Chem.* **A32**(4), (1995) 593-397
- [8] K. Hungerbühler, J. Ranke, T. Mettier: *Chemische Produkte und Prozesse*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, 1999
- [9] H. Brauer (Hrsg.): *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik*. Band 2: Produktions- und Produktintegrierter Umweltschutz. Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [10] C. J. Pereira, Environmentally friendly processes. *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 1959-1973
- [11] Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V. (VKE): *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen*. Stand: 10.2000. Karlstr. 21, D-60329 Frankfurt a.M., 2000
- [12] S.C. Gad, R. Anderson: *Combustion Toxicology*. CRC Press. Boca Raton (Fl), USA, 1990
- [13] G.E. Hartzell: Overview of combustion toxicology. *Toxicology* **115** (1996) 7-23
- [14] A.H. Landrock: *Handbook of plastics flammability and combustion toxicology*. Noyes publications. Park Ridge (NJ), USA, 1983

- [15] B.C. Levin: A summary of the NBS literature reviews on the chemical nature and toxicity of the pyrolysis and combustion products from seven plastics: acrylonitrile-butadiene-styrenes (ABS), nylons, polyesters, polyethylenes, polystyrenes, polyvinyl chlorides and rigid polyurethane foams. *Fire Mater.*, **11**, (1987) 143-157
- [16] A. Hauk: Analytische und toxikologische Charakterisierung von Verbrennungsprodukten technischer und natürlicher Polymere. Dissertation, Universität Bayreuth, 1994
- [17] D. Lenoir, K. Kampke-Thiel, A. Kettrup: Evaluation of the ecotoxicological properties in incineration of halogenfree flame retarded duroplastic materials. In: Recent advances in flame retardancy of polymeric materials. M. Lewin, Editor. Vol. **6**, 316-325, Standford, USA 1995
- [18] A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann, O. Hutzinger: Analytik und Toxizitätstests an Verbrennungsprodukten von Kunststoffen. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **7** (1995) 68-73
- [19] A. Kettrup, D. Lenoir, W. Thumm, K. Kampke-Thiel, B. Beck: Evaluation of ecotoxicological properties of new duroplastic materials without halogen as flame retardant. *Polym. Deg. Stab.*, **54** (1996) 175-180
- [20] G. Schmaus: Identifizierung, Quantifizierung und ökotoxikologische Bewertung flüchtiger Emissionen bei thermischer Belastung polymerer Werkstoffe (Noryl GTX, Polyethylen-vinylacetat). Dissertation, Technische Universität München, 1997
- [21] A.S. Pimenta, J.M. Bayona, M.T. Garcia, A.M. Solanas: Evaluation of acute toxicity and genotoxicity of liquid products from pyrolysis of Eucalyptus grandis wood. *Arch. Environ. Cont. Tox.* **38**(2), (2000) 169-175
- [22] A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann, O. Hutzinger: Analysis and toxicity testing of combustion gases. 2 Characterisation of combustion products from halogen-free flame retardant duroplastic polymers for electronics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **31** (1995) 141-156
- [23] G. Schmaus, B. Beck, G. Matuscek, A. Kettrup: Thermolyse neuartiger Kunststoffe und ökotoxikologische Bewertung. *J. Therm. Anal.*, **47** (1996) 485-491
- [24] K. Kampke-Thiel: Untersuchung phosphorhaltiger Verbrennungsprodukte von halogenfrei flammwidrigen duroplastischen Werkstoffen für Elektronikbauteile. Dissertation, Technische Universität München, 1997
- [25] L. Becker: Emissionen bei thermischer Belastung von natürlichen und künstlichen Werkstoffen. Dissertation, Technische Universität München, 1997

- [26] M. Wilhelm, G. Matuschek, A. Kettrup: Determination of basic nitrogen-containing polynuclear aromatic hydrocarbons formed during thermal degradation of polymers by HPLC with fluorescence detection. *J. of Chrom. A*, **878** (2000) 171-181
- [27] M. Wilhelm: Methodenentwicklung zur Bestimmung N-heterozyklischer und N-substituierter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Brandgasen polymerer Materialien. Dissertation, Technische Universität München, 2000
- [28] C.J. Hilado: Flammability Handbook for Plastics. Technomic Verlag, Connecticut, 1982
- [29] J. Troitzsch: Int. Plastics Flammability Handbook. Carl Hanser Verlag, München, 1990
- [30] P.G. Seeger: Chemie und Physik des Brandes. In Brände und ihre Vermeidung. VCI, 1987
- [31] D.O. Hummel, H.-J. Düssel, G. Czybulka, N. Wenzel, G. Holl: Analytical pyrolysis of copolymers. *Spectrochim. Acta* **41a** (1985) 279
- [32] S. Richter, J. Howard: Formation of PAH and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy and Comb. Sci.* **26** (2000) 565 - 608
- [33] M. Suzuki, C.A. Wilkie: The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR. *Polym. Deg. Stab.*, **47** (1995) 217-221
- [34] DIN 51 005: Thermische Analyse (TA), Begriffe. Beuth Verlag, Berlin, 1983
- [35] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1989
- [36] V.B.F. Mathot: Calorimetry and thermal analysis of polymers. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1994
- [37] G. Schwedt: Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis. Kapitel 5: Thermische Analysenmethoden. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- [38] T.R. Manley: Thermal analysis of polymers. *Pure & Appl. Chem.* **61** (1989) 1353-1360
- [39] H.J. Flammersheim, J. Opfermann: Formal kinetic evaluation of reactions with partial diffusion control. *Thermochim. Acta* **337** (1999) 141-148
- [40] B. Dickens, J.-H. Flynn: Thermogravimetry applied to polymer degradation kinetics. In C.D. Craver, *Polymer Characterization*, Kap. 12, Am. Chem. Soc. Washington, D.C., 1983
- [41] Netzsch Thermokinetiks: Ein Software-Modul zur kinetischen Analyse von thermoanalytischen Messungen. Hrsg. Netzsch-Gerätebau GmbH. D-95100 Selb

- [42] S. Vyazovkin: Welche Hinweise gibt die modellfreie Kinetik auf den Reaktionsmechanismus? *User Com* **2** (1999) 9-10. Hrsg. Mettler-Toledo GmbH. CH-8603 Schwerzenbach
- [43] J.H. Flynn: Early papers by Takeo Ozawa and their continuing relevance. *Thermochim. Acta* **282/283** (1996) 35-42
- [44] J. Opfermann, W. Hädrich: Prediction of the thermal response of hazardous materials during storage using an improved technique. *Thermochim. Acta*, **263** (1995) 29-50
- [45] J. Opfermann, J. Blumm, W.D. Emmerich: Simulation of the sintering behavior of a ceramic green body using advanced thermokinetic analysis. *Thermochim. Acta*, **318** (1998) 213-220
- [46] W. Klusmeier, K.H. Ohrbach, A. Kettrup: Combustion experiments of polystyrene by use of a modified Bayer-ICI-Shell apparatus. *Thermochim. Acta*, **103** (1986) 231-237
- [47] W. Merz, H.-J. Neu, M. Kuck, K. Winkler, S. Gorbach, H. Müffler: Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **325** (1986) 449-460
- [48] G. Matuschek, M. Wilhelm, A. Kettrup, G. Kaiser: Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Azaarenen in den Brandgasen von Polyamid. *GIT Laborfachzeitschrift*, **44/6** (2000) 740-745
- [49] A. Kettrup, K.-H. Ohrbach, G. Matuschek, W. Klusmeier: Thermal degradation of polymers and flame retardants. *J. Thermal Anal.*, **35** (1989) 291-303
- [50] A. Kettrup, K.-H. Ohrbach, G. Matuschek, A. Joachim: Thermal analysis-mass spectrometry and thermogravimetric adsorption on fire retardants. *Thermochim. Acta*, **166** (1990) 41-52
- [51] K.-H. Ohrbach, G. Matuschek, A. Kettrup, A. Joachim: Simultaneous thermal analysis-mass spectrometry on lubricant systems and additives. *Thermochim. Acta*, **166** (1990) 277-289
- [52] J. Cyrus: Zur Anwendung simultaner Thermoanalyse/Massenspektrometrie, Gaschromatographie/Massenspektrometrie auf Flammenschutzmittel und flammgeschützte Polymere. Dissertation, Technische Universität München, 1993
- [53] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup: Comparative studies of polymers using TA-MS, macro TA-MS and TA-FTIR. *Thermochim. Acta*, **361** (2000) 69-76
- [54] J. Khorami, G. Chauvette, A. Lemieux, H. Ménard, C. Jolicoeur: Combined thermogravimetry and Fourier transform infrared spectroscopy techniques for gas evolution analysis. *Thermochim. Acta*, **103** (1986) 221-230

- [55] M. Celina, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Clough: FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation. *Polym. Deg. Stab.*, **58** (1997) 15-31
- [56] G. Reggers, M. Ruysen, R. Carleer, J. Mullens: TG-GC-MS, TG-MS and TG-FTIR applications on polymers and waste products. *Thermochim. Acta*, **295** (1997) 101-117
- [57] M. Webb, P.M. Last, C. Breen: Synergic chemical analysis – the coupling of TG with FTIR, MS and GC-MS. *Thermochim. Acta*, **326** (1999) 151-158
- [58] C.A. Wilkie: TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation. *Polym. Deg. Stab.*, **66** (1999) 301-306
- [59] J. Gibert, J. Lopez, A. Bergeret, A. Crespy: Study of the degradation of fire-retarded PP/PE copolymers using DTA/TGA coupled with FTIR. *Polym. Deg. Stab.*, **67** (2000) 437-447
- [60] K. Figge, W. Rabel, A. Wieck: Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327** (1987) 261-278
- [61] W. Klusmeier, Untersuchung zur Emission thermischer Zersetzungsprodukte von Polymeren und organischen Einzelverbindungen. Dissertation, Universität-GH Paderborn, 1988
- [62] H. Domininghaus: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- [63] G. Oertel: Polyurethane Handbook. Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, 1994
- [64] M. Chaigneau, G. Le Moan: Étude de la pyrolyse des matériaux en matières plastiques. VII. Polyamides. *Annales pharmaceutiques françaises*, **31** (1973) 495-501
- [65] N.H. Margossian: Décomposition thermique de quelques polymères azotés. *Plastiques Modernes et Elastomères*, Janvier-Février (1975) 119-121
- [66] J. Michal, J. Mitera, J. Kubát: Major pyrolysis and thermooxidative products from certain polyamides. *Fire and Materials*, **5** (1981) 1-5
- [67] W. Kaminsky: Recycling of polymeric materials by pyrolysis. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **48/49** (1991) 381-393
- [68] M. Nielsen, P. Jurasek, J. Hayashi, E. Furimsky: Formation of toxic gases during pyrolysis of polyacrylonitrile and nylons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **35** (1995) 43-51
- [69] C. Shimasaki, N. Watanabe, K. Fukushima, S. Rengakuji, Y. Nakamura, S. Ono, T. Yoshimura, H. Morita, M. Takakura, A. Shiroishi: Effect of the fire-retardant, melanine, on the combustion and the thermal decomposition of polyamide-6, polypropylene and low-density polyethylene. *Polym. Deg. Stab.* **58** (1997) 171-180

- [70] C. Siat, S. Bourbigot, M. Le Bras: Thermal behaviour of polyamide-6-based intumescent formulations – a kinetic study. *Polym. Deg. Stab.* **58** (1997) 303-313
- [71] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup: Thermal degradation studies of aliphatic polyamides using hyphenated techniques (TG-MS, TG-FTIR). *J. Thermal Anal. Cal.* **59** (2000) 385-394
- [72] D.O. Hummel: Structure and degradation behaviour of synthetic polymers using pyrolysis in combination with field ion mass spectrometry. In C.E. Roland Jones, Carl A. Cramers, *Analytical Pyrolysis*. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1976) 117-138
- [73] I. Lüderwald, F. Merz, M. Rothe: Über den thermischen Abbau des Poly- $\epsilon$ -caprolactams (Nylon 6). *Die Angewandte Makromol. Chemie*, **67** (1978) 193-202
- [74] H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge: Studies on thermal degradation of aliphatic polyamides by PY-GC. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **4** (1982) 117-131
- [75] A. Ballistreri, D. Garozzo, M. Giuffrida, G. Impallomeni, G. Montaudo: Primary thermal decomposition processes in aliphatic polyamides. *Polym. Deg. Stab.*, **23** (1988) 25-41
- [76] S.V. Levchik, L. Costa, G. Camino: Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part II-Polyamide 6. *Polym. Deg. Stab.*, **36** (1992) 229-237
- [77] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, J. Weichmann: Investigation of the kinetics of thermal degradation of commodity plastics. *Combust. Sci. Tech.*, **116** (1996) 129-151
- [78] S.V. Levchik, G.F. Levchik, G. Camino, L. Costa, A.I. Lesnikovich: Fire-retardant action of potassium nitrate in polyamide 6. *Angewandte Makromol. Chemie*, **245** (1997) 23-35
- [79] R.S. Lehrle, I.W. Parsons, M. Rollinson: Thermal degradation mechanisms of nylon 6 deduced from kinetic studies by pyrolysis-g.c. *Polym. Deg. Stab.*, **67** (2000) 21-33
- [80] S. Czernik, C.C. Elam, R.J. Evans, R.R. Meglen, L. Moens, K. Tatsumoto: Catalytic pyrolysis of nylon-6 to recover caprolactam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **46** (1998) 51-64
- [81] M. Svoboda, B. Schneider, J. Štokr: IR study of the products of thermal degradation of polyamides in inert atmosphere. *Collect. Czech. Commun.*, **56** (1991) 1461-1476
- [82] A. Ballistreri, D. Garozzo, M. Giuffrida, G. Montaudo: Mechanism of thermal decomposition of nylon 66. *Macromolecules*, **20** (1987) 2991-2997
- [83] U. Bahr, I. Lüderwald, R. Müller, H.-R. Schulten: Pyrolysis Field desorption mass spectrometry of polymers. III. Aliphatic polyamides. *Die Angewandte Makromol. Chemie*, **120** (1984) 163-175

- [84] T.B. Blease, G.A. Paterson, J.H. Srivens: Thermal characterisation of polymeric systems by mass spectrometry. *B. Polym. Journal*, **21** (1989) 37-44
- [85] I. Lüderwald, F. Merz: Über den thermischen Abbau von Polyamiden der Nylon-Reihe. *Die Angewandte Makromol. Chemie*, **74** (1978) 165-185
- [86] S.V. Levchik, L. Costa, G. Camino: Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part III-Polyamides 6.6 and 6.10. *Polym. Deg. Stab.*, **43** (1994) 43-54
- [87] V. Mailhos-Lefievre, D. Sallet, B. Martel: Thermal degradation of pure and flame-retarded polyamides 11 and 12. *Polym. Deg. Stab.*, **23** (1989) 327-336
- [88] S.V. Levchik, L. Costa, G. Camino: Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. I. Polyamides 11 and 12. *Polym. Deg. Stab.*, **36** (1992) 31-41
- [89] S. Tsuge, H. Ohtani: Structural characterization of polymeric materials by pyrolysis-GC/MS. *Polym. Deg. Stab.*, **58** (1997) 109-129
- [90] J. González, C. Albano, R. Sciamanna, M. Ichazo, C. Rosales, J. Martínez, M. Candal: Dynamic thermal decomposition of blends of polyamide 6 with functionalized and non-functionalized PP. *Polym. Deg. Stab.*, **68** (2000) 9-19
- [91] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, J. Weichmann: Kinetic study on the non-catalysed and catalysed degradation of polyamide 6 with isothermal and dynamic methods. *Thermochim. Acta*, **337** (1999) 97-110
- [92] S.V. Levchik, L. Costa, G. Camino: Effect of ammonium polyphosphate on thermal degradation of aliphatic polyamides. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **74** (1993) 95-99
- [93] D.C. Gupta, J.P. Agrawal: Effect of comonomers on thermal degradation of polyacrylonitrile. *J. Appl. Polym. Sci.*, **38** (1989) 265-270
- [94] G. Pan, N. Muto, M. Miyayama, H. Yanagida: Preparation of semiconducting carbon fibre by pyrolysis of polyacrylonitrile precursor. *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3497-3501
- [95] L.G. Cardoso dos Santos, Y. Kawano: Degradation of polyacrylonitrile by X-ray radiation. *Polym. Deg. Stab.*, **44** (1994) 27-32
- [96] S.H. El-Hamouly, M.M. Azab, S.A. El-Kawrawi: Thermal characteristics of N-antipyril-acrylamide-acrylonitrile copolymers using different spectroscopic techniques. *Thermochimica Acta*, **241** (1994) 57-66

- [97] B. Mailhot, J.-L. Gardette: Mechanism of thermolysis, thermooxidation and photooxidation of polyacrylonitrile. *Polym. Deg. Stab.*, **44** (1994) 223-235
- [98] M. Surianarayanan, T. Uchida, M. Wakakura: Evolved gases by simultaneous TG-MS technique and associated thermal hazard in drying of polyacrylonitrile. *J. Loss Prev. Proc. Ind.*, **11** (1998) 99-108
- [99] D. Braun, R. Diselhoff: Thermischer Abbau von Polyacrylnitril unter Luft. *Die Angewandte Makomol. Chemie*, **74** (1978) 225-248
- [100] E. Fitzer, W. Frohs, M. Heine: Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibers and their structural characterization. *Carbon*, **24**(4), (1986) 387-395
- [101] M.E. Hall, A.R. Horrocks, J. Zhang: The flammability of polyacrylonitrile and its copolymers. *Polym. Deg. Stab.*, **44** (1994) 379-386
- [102] A.R. Horrocks, J. Zhang, M.E. Hall: Flammability of polyacrylonitrile and its copolymers II. Thermal behaviour and mechanism of degradation. *Polym. Int.*, **33** (1994) 303-314
- [103] T. Watanabe, Y. Ohtsuka, Y. Nishiyuki: Nitrogen removal and carbonization of PAN with ultrafine metal particles at low temperatures. *Carbon*, **32** (1994) 329-334
- [104] L.T. Memetea, N.C. Billingham, E.T. Then: Hydroperoxides in polyacrylonitrile and their role in carbon-fibre formation. *Polym. Deg. Stab.*, **47** (1995) 189-201
- [105] H. Kakida, K. Tashiro, M. Kobayashi: Mechanism and kinetics of stabilization reactions of polyacrylonitrile and related copolymers. I. Relationship between isothermal DSC thermogram and FTIR spectral change of an acrylonitrile / methacrylic copolymer, *Polym. J.*, **28** (1996) 30-34
- [106] T.J. Xue, M.A. McKinney, C.A. Wilkie: The thermal degradation of polyacrylonitrile. *Polym. Deg. Stab.*, **58** (1997) 193-202
- [107] T. Morikawa: Evolution of soot and PAH in combustion. *J. Comb. Toxicol.*, **5** (1978) 349-360
- [108] B. Mailhot, J.-L. Gardette: Mechanism of poly(styrene-co-acrylonitrile) photooxidation. *Polym. Deg. Stab.*, **44** (1994) 237-247
- [109] O. Chiantore, M. Guaita, M. Lazzari, G.P. Ravenetti: Thermal oxidative degradation of AES. *Polym. Deg. Stab.*, **47** (1995) 141-148
- [110] M.P. Luda di Cortemiglia, G. Camino, L. Costa, M. Guaita: Thermal degradation of ABS. *Thermochim. Acta*, **93** (1985) 187-190



- [111] M.M. Shapi: TG and DSC studies of some thermal properties and stability aspects of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), polystyrene and poly(acrylonitrile-styrene) plastics. *Thermochim. Acta*, **175** (1991) 25-34
- [112] J. Hacaloglu, T. Ersen, N. Ertugrul, S. Suzer: Pyrolysis mass spectrometric analysis of styrene-butadiene block and random copolymers. *Eur. Polym. J.*, **33** (1997) 199-203
- [113] M. Suzuki, C.A. Wilkie: The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer grafted with methacrylic acid. *Polym. Deg. Stab.*, **47** (1995) 223-228
- [114] M. Day, J.D. Dooney, C. Toiuchette-Barrette, S.E. Sheehan: Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **52** (1999) 199-224
- [115] I.C. McNeill, T. Mahmood: Thermal degradation of methacrylonitrile polymers. 2. Copolymers of methacrylonitrile and styrene. *Polym. Deg. Stab.*, **46** (1994) 195-202
- [116] F. Bertini, G. Audisio, J. Kiji, Thermal degradation of alternating styrene-carbon monoxide copolymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49** (1999) 31-42
- [117] D.A. Purser, P. Grimshaw: The incapacitative effects of exposure to the thermal decomposition products of polyurethane foams. *Fire Mater.*, **8** (1984) 10-16
- [118] R.A. Hawley-Fedder, M.L. Parsons, F.W. Karasek: Products obtained during combustion of polymers under simulated incinerator conditions. *J. Chrom.*, **315** (1984) 201-210
- [119] S. Ciutacu, D. Fatu, E. Segal: On the thermal stability of some macromolecular compounds. *Thermochim. Acta*, **131** (1988) 279-284
- [120] D. Fatu, G. Geambas, E. Segal, P. Budrugaec, S. Ciutacu: On the thermal decomposition of the copolymer ABS and of nylon polyamide. *Thermochim. Acta*, **149** (1989) 181-187
- [121] M. Day, J.D. Cooney, M. MacKinnon: Degradation of contaminated plastics: a kinetic study. *Polym. Deg. Stab.*, **48** (1995) 341-349
- [122] M. Yang, T. Tsukane, H. Saitoh, Y. Shibasaki: Investigation of the thermal degradation mechanisms of poly(styrene-co-methacrylonitrile)s by flash pyrolysis and TG-FTIR measurements. *Polym. Deg. Stab.*, **67** (2000) 479-489
- [123] M. Heitz, F. Carrasco, R.P. Overend, E. Chornet: Correlation between polystyrene molecular weights and a characteristic temperature derived from the thermogravimetric weight loss curves. *Thermochim. Acta*, **142** (1989) 83-88
- [124] W.D. Woolley: Nitrogen-containing products from the thermal decomposition of flexible polyurethane foams. *Br. Polym. J.*, **4** (1972) 27-43

- [125] R.M. Herrington, The rate of heat, smoke and toxic gases release from polyurethane foams. *J. Fire Flamm.*, **10** (1979) 308–325
- [126] J. Chambers, J. Jiricny, C. Reese: The thermal decomposition of polyurethanes and polyisocyanurates. *Fire and Matls.*, **5** (1981) 133-141
- [127] B.C. Levin, M. Paabo, M. Fultz, C.S. Bailey: Generation of HCN from flexible polyurethane foam decomposed under different combustion conditions. *Fire and Matls.*, **9**, (1985) 125-134
- [128] J. Chambers, C. Reese: The thermal decomposition of some polyurethane foams. *British Polym. Journal*, **6** (1976) 48-53
- [129] G. Montaudo, C. Puglisi, E. Scamporrino, D. Vitalini: Mechanism of thermal degradation of polyurethanes. Effect of ammonium polyphosphate. *Macromolecules*, **17** (1984) 1605-1614
- [130] C. Rotival, E. Renacco, C. Arfi, A.M. Pauli, J. Pastor: Gases emitted during thermal decomposition of a polypropylene film and a polyurethane adhesive. *J. Thermal Anal.*, **41**, (1994) 1519-1527
- [131] F. Gao, D. Price, G. Milnes, B. Eling, C.I. Lindsay, P. McGrail: Laser pyrolysis of polymers and its relation to polymer fire behaviour. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **40/41** (1997) 217-231
- [132] T. Takeuchi, S. Tsuge, T. Okumoto: Identification and analysis of urethane foams by Py-GC/MS. *J. Gas Chrom.*, **6** (1968) 542-547
- [133] W.D. Woolley: Toxic products from plastics materials in fires. *Plastics and Polym.*, **12** (1973) 280-286
- [134] M. Paabo, B.C. Levin: A review of the literature on the gaseous products and toxicity generated from the pyrolysis and combustion of rigid polyurethane foams. *Fire Mater.*, **11** (1987) 1-27
- [135] M.M. Esperanza, A.N. García, R. Font, J.A. Conesa: Pyrolysis of varnish wastes based on a polyurethane. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **52** (1999) 151-166
- [136] K.-H. Ohrbach, A. Kettrup, Investigation of thermal degradation of polyurethane foam containing the flame retardant tetrakis (2-Chloro-Ethyl)-Diphosphate by means of simultaneous TA-MS. *J. Polym. Deg. Stab.*, **13** (1985) 99
- [137] G. Lörinci, G. Matuschek, J. Fekete, I. Gebefügi, A. Kettrup: Investigation of the thermal degradation of some adhesives used in the automobile industry by thermal analysis / mass spectrometry and GC-MS. *Thermochim. Acta*, **263** (1995) 73-86

- [138] G. Matuschek, J. Cyrus, D. Lenoir, A. Kettrup: Thermal degradation of different fire retardant polyurethane foams. *Thermochim. Acta*, **263** (1995) 59-71
- [139] K. Pielichowski, J. Pielichowski, H. Altenburg, H.-J. Balloff: Thermische Degradation von MDI-basierenden Polyurethanen: Charakteristische Abhängigkeiten zwischen den Zersetzungsparametern. *Thermochim. Acta*, **284** (1996) 419-428
- [140] K. Nakamura, Y. Nishimura, P. Zetterlund, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama: TG-FTIR studies on biodegradable polyurethanes containing mono- and disaccharide components. *Thermochim. Acta*, **282/283** (1996) 433-441
- [141] P.-S. Wang, W.-Y. Chiu, L.-W. Chen, B.-L. Denq, T.-M. Don, Y.-S. Chiu: Thermal degradation behavior and flammability of polyurethanes blended with poly-(bispropoxyphosphazene). *Polym. Deg. Stab.*, **66** (1999) 307-315
- [142] D.H. Napier, T.W. Wong: Toxic products from the combustion and pyrolysis of polyurethane foams. *Br. Polym. J.*, **4** (1972) 45-52
- [143] S. Foti, P. Maravigna, G. Montaudo: Effects of N-methyl substitution on the thermal stability of polyurethanes and polyureas. *Polym. Deg. Stab.*, **4** (1982) 287-292
- [144] N. Yoshitake, M. Furukawa: Thermal degradation mechanism of a,g-diphenyl alkyl allophanate as a model polyurethane by pyrolysis-high-resolution GC/ FTIR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **33** (1995) 269-281
- [145] R.P. Lattimmer, M.J. Polce, C. Wesdemiotis: MALDI-MS analysis of pyrolysis products from a segmented polyurethane. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **48** (1998) 1-15
- [146] J.H. Petajan, K.J. Voorhees, S.C. Packham, R.C. Baldwin, I.N. Einhorn, M.L. Grunnet, B.G. Dinger, M.M. Birky: Extreme toxicity from combustion products of a fire-retarded polyurethane foam. *Science*, **187** (1975) 742-744
- [147] G. Kimmerle: Toxicity of combustion products with particular reference to polyurethane. *Ann. Occup. Hyg.*, **19** (1976) 269-273
- [148] G.M.F. Jeffs, H. Sand: Polyurethane and fires - the role of thermal decomposition products on life risk. *Cellular Polymers*, **3** (1984) 401-409
- [149] R. Orzel, S. Womble, H. Brasted: Flexible polyurethan foam: a literature review of thermal decomposition products and toxicity. *J. Am. College Toxicol.*, **8** (1989) 1139-1175
- [150] F.H. Prager, G. Kimmerle, T. Maertins, M. Mann, J. Paulhun: Toxicity of the combustion and decomposition products of polyurethanes. *Fire and Matls.*, **18**, (1994) 107-119

- [151] R.A. Parent, J.A. Dilley, S.B. Martin, R.G.Mckee, Acute toxicity in Fischer rats of smoke from non-flaming combustion of ten flexible polyurethane foams. *J. Comb. Toxicol.*, **6** (1979) 185–197
- [152] Y. Alarie, M. Stock, M. Matijak-Schaper, M. Birky: Toxicity of smoke during chair smoldering tests and small scale tests. *Fund. and Appl. Toxicol.*, **3** (1983) 291-626
- [153] P. Lind, G. Skarping, M. Dalene: Biomarkers of toluene diisocyanate and thermal degradation products of polyurethane, with special reference to the sample preparation. *Anal. Chim. Acta*, **333** (1996) 277-283
- [154] J. Borda, G. Pásztor, M. Zsuga: Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polym. Deg. Stab.*, **68** (2000) 419-422
- [155] T.C. Chang, Y.S. Chiu, H.B. Chen, S.Y. Ho: Degradation of phosphorus-containing polyurethanes. *Polym. Deg. Stab.*, **47** (1995) 375-381
- [156] R. Bilbao, J. Mastral, J. Ceamanos, M. Aldea: Kinetics of the thermal decomposition of PU foams in nitrogen and air atmospheres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **37** (1996) 69-82
- [157] R.A. Corrêa, R.C.R. Nunes, V. Lourenço: Investigation of the degradation of thermoplastic polyurethane reinforced with short fibres. *Polym. Deg. Stab.*, **52** (1996) 245-251
- [158] F. Suhara, S.K.N. Kutty, G.B. Nando: Thermal degradation of short polyester fiber-polyurethane elastomer composite. *Polym. Deg. Stab.*, **61** (1998) 9-13
- [159] Y. Zhu, L. Chang, S. Yu: Polyurethane/Polyethyl acrylate interpenetrating polymer networks. Thermal decomposition kinetics. *J. Thermal Anal.*, **49** (1997) 1513-1516

## 10. ANHANG

### 10.1 Anhang A: Abkürzungsverzeichnis

[ ]	Dimension, Maßeinheit
$\alpha$	Umsatzgrad
$\beta$	Heizrate, $\text{K min}^{-1}$
$\Delta$	Differenz
$\Delta m$	Gewichtsverlust, %
$\varphi$	Durchfluss, $\text{ml min}^{-1}$
$c$	Konzentration, $\text{mg/g}$
ABS	Acrylnitril/Polybutadien/Styrol
ADM	p-Aminodiphenylmethan
amu	Atomic Mass Unit
ASA	Acrylnitril/Styrol/Acrylester
BIS	Bayer/ICI/Shell
DDK	Dynamische Differenz Kalorimetrie
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Derivative Thermogravimetrie (1. Ableitung der TG-Kurve)
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry
$E_a$	Aktivierungsenergie, $\text{kJ mol}^{-1}$
EGA	Emissionsgasanalyse
EI	Ionisation durch Elektronenstoß
EPA	United States Environmental Protection Agency
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
H	Enthalpie, $\text{kJ mol}^{-1}$
HMDA	Hexamethyldiamin
IR	Infrarot
ISTD	Interner Standard
$k$	Wellenzahl, $\text{cm}^{-1}$

---

K <sub>0</sub>	Präexponentialfaktor
kt	Kilotonne (1.000.000 kg)
LC	Letale Konzentration
m	Masse, g
MABS	Methylmethacrylat/Acrylnitril/Polybutadien/Styrol
MCD	Quecksilber-Cadmiumtellurid
MID	Multiple Ion Detection
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
m/z	Masse/Ladung
n	Reaktionsordnung
PA	Polyamid
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PAN	Polyacrylnitril
PBM	Probability Based-Matching
PMMA	Polymethylmethacrylat
PU	Polyurethan
Py-GC/MS	Pyrolysis-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
R	Gaskonstante; 8,3143 J/(K mol)
SAN	Styrol/Acrylnitril
SIM	Single Ion Monitoring
STA	Simultan-Thermoanalyse
t	Zeit, min oder sec
T	Temperatur, K oder °C
TA	Thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
TMA	Thermomechanische Analyse
TPE	Thermoplastische Elastomere
TPU	Thermoplastische Polyurethane
UV	Ultraviolett
VCI	Verband der Chemischen Industrie
vs.	Versus

10.2 Anhang B: TA- und Gram-Schmidt-Kurven der untersuchten Polymeren

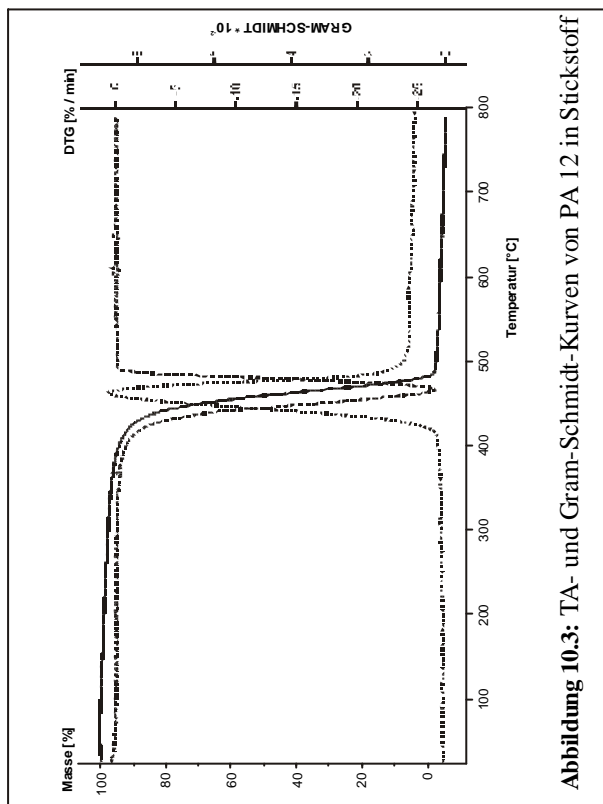


Abbildung 10.1: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PA 6 in Stickstoff

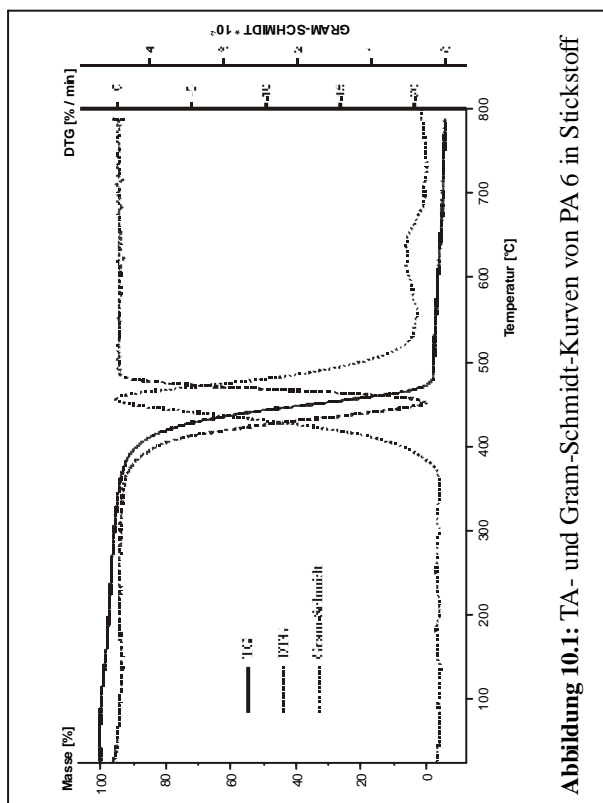


Abbildung 10.3: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PA 12 in Stickstoff

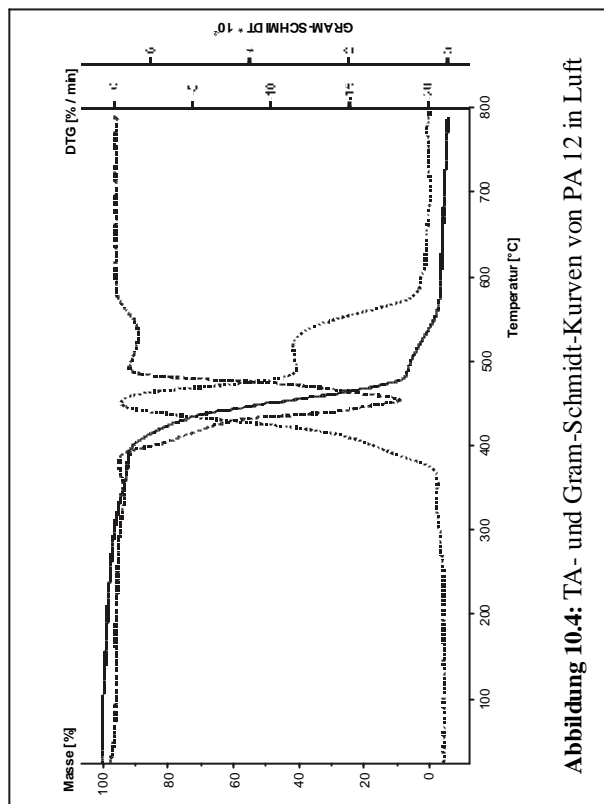


Abbildung 10.4: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PA 12 in Luft

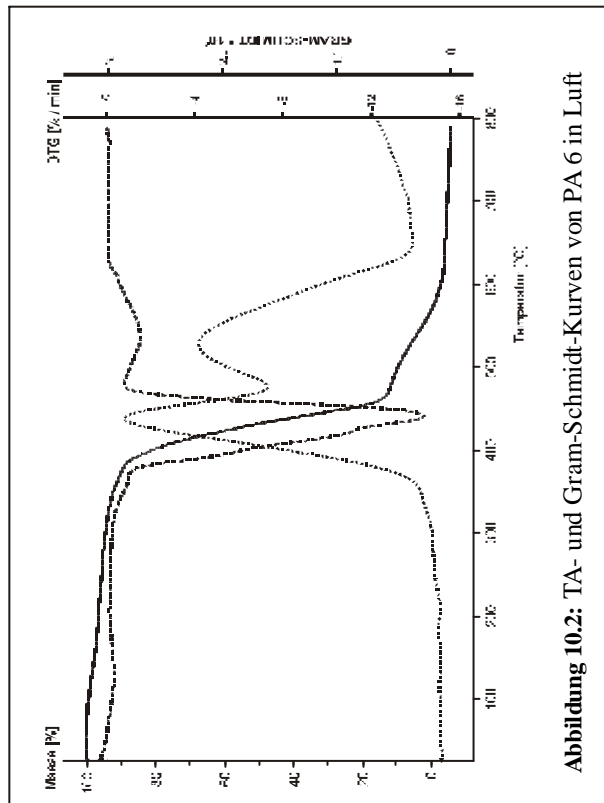
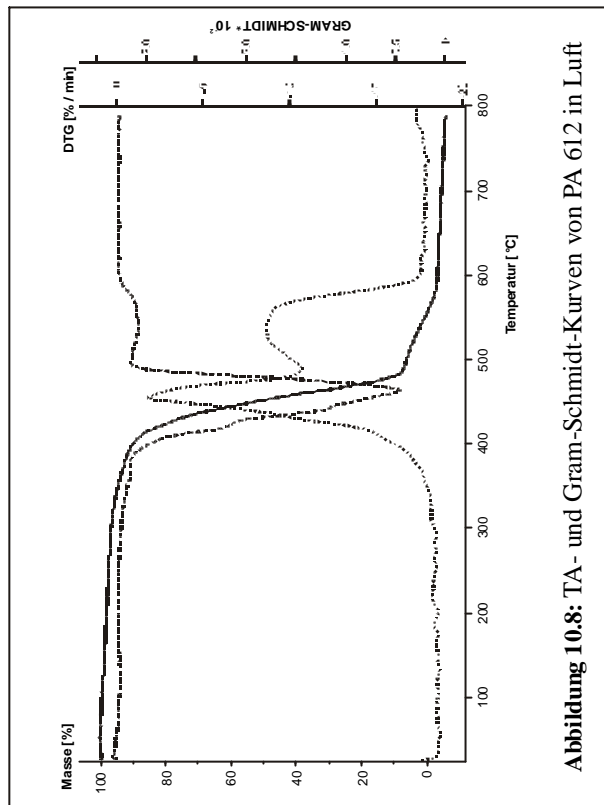
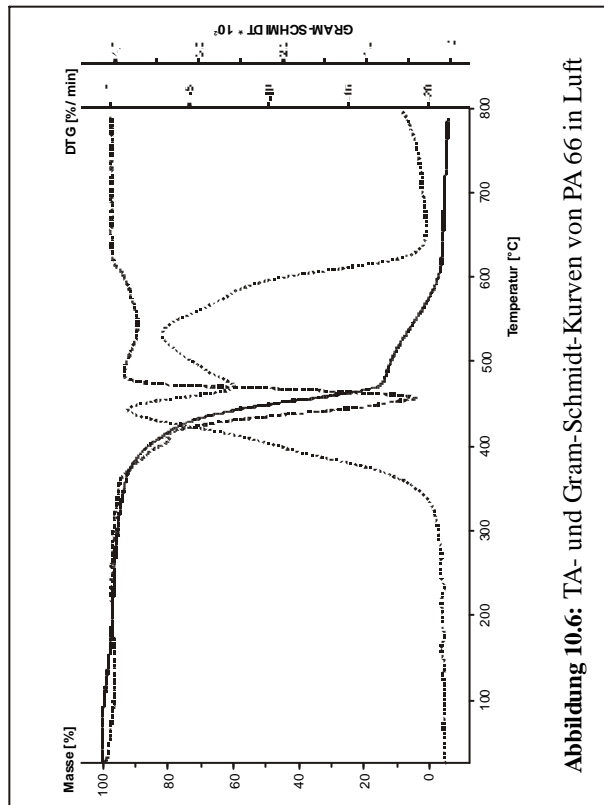
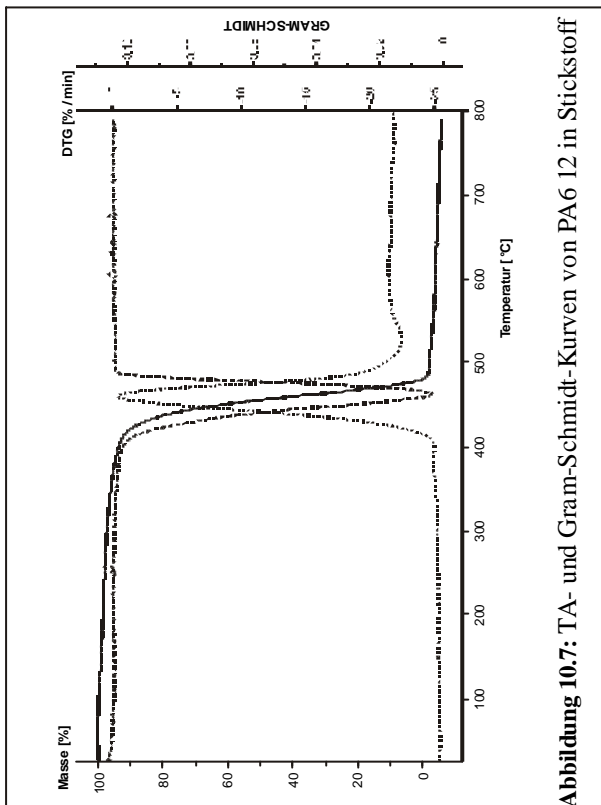
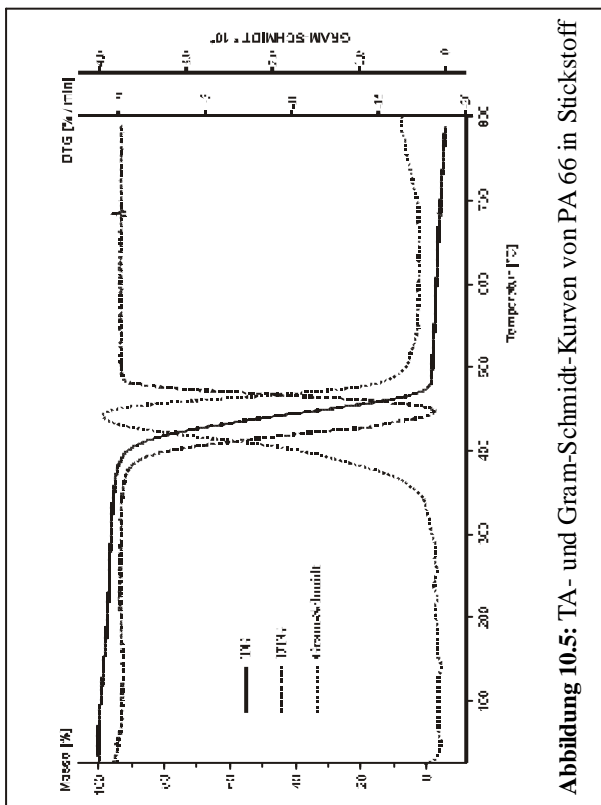


Abbildung 10.2: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PA 6 in Luft





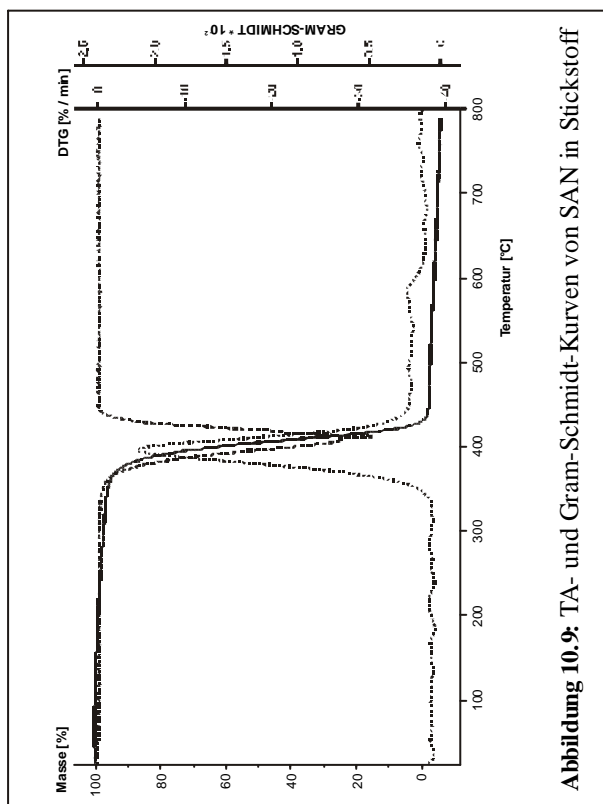


Abbildung 10.9: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von SAN in Stickstoff

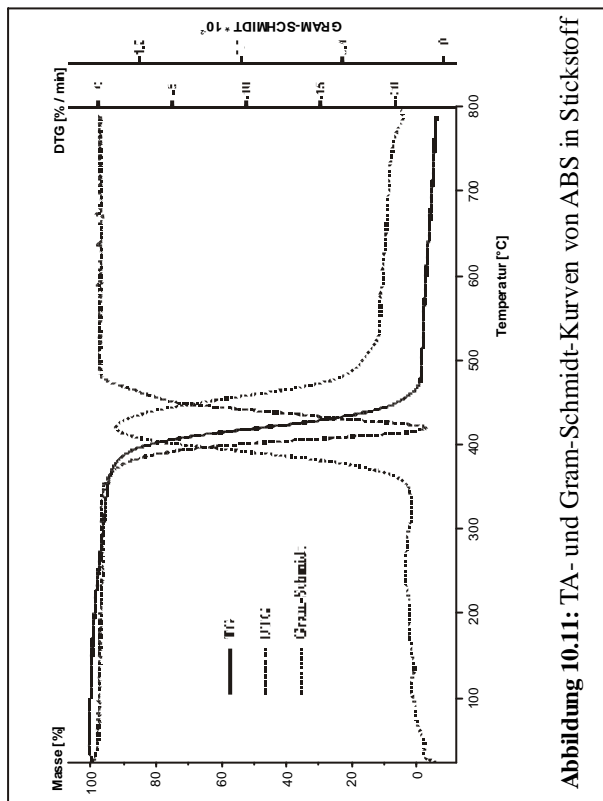


Abbildung 10.11: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von ABS in Stickstoff

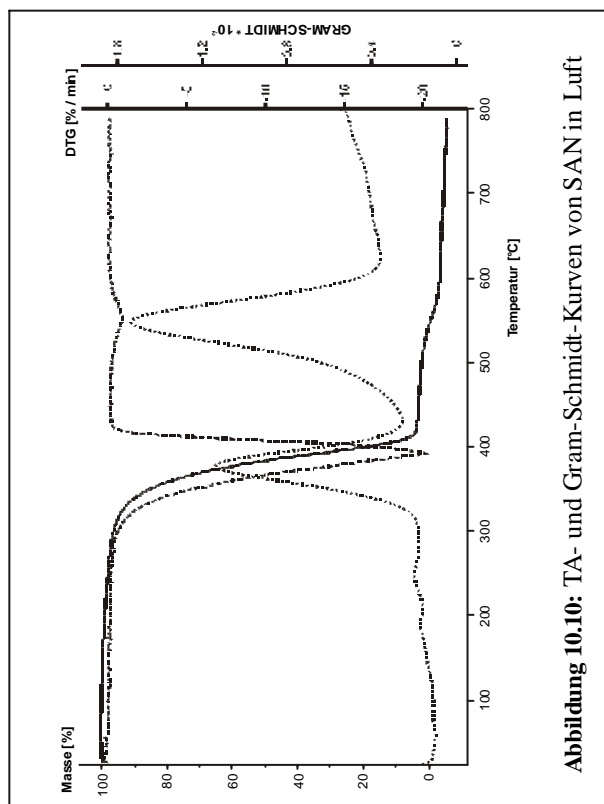


Abbildung 10.10: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von SAN in Luft

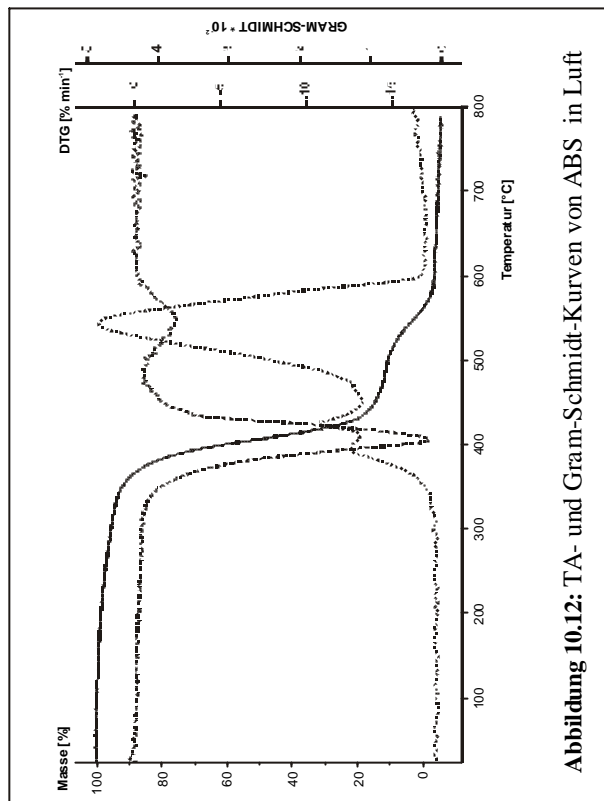


Abbildung 10.12: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von ABS in Luft

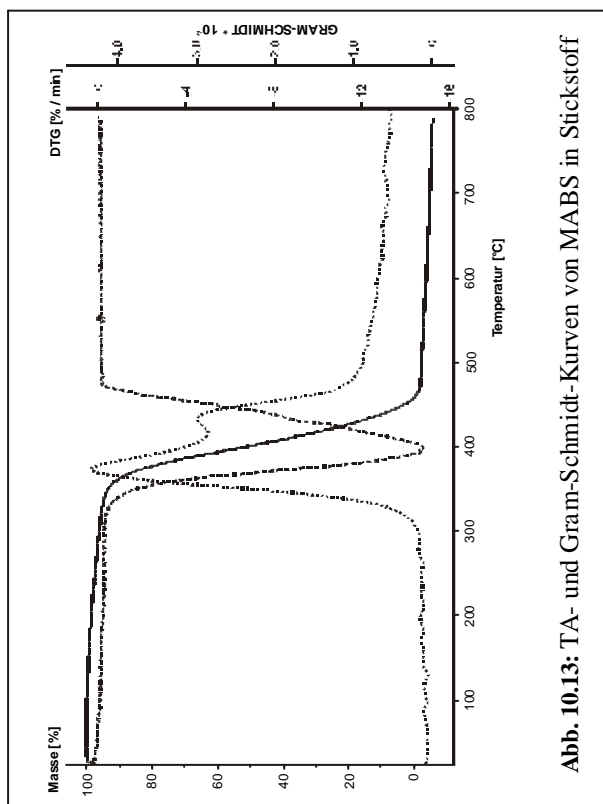


Abb. 10.13: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von MABS in Stickstoff

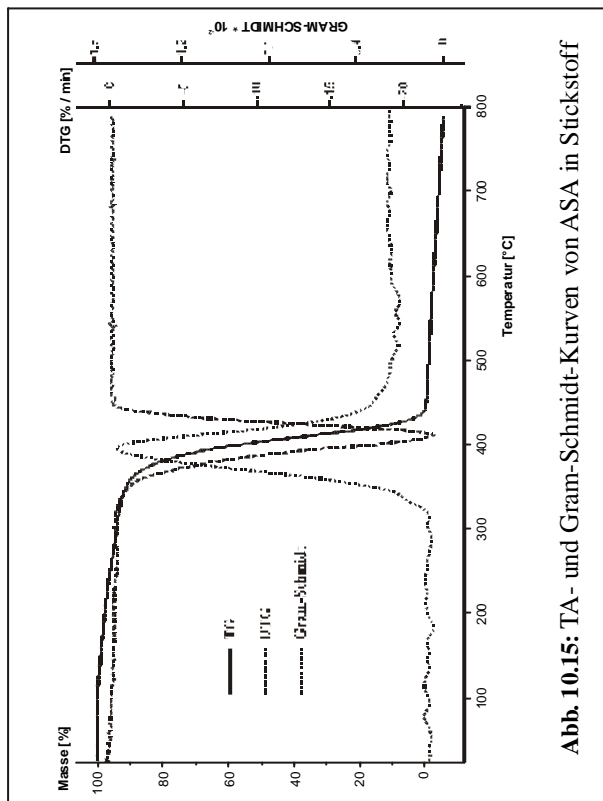


Abb. 10.15: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von ASA in Stickstoff

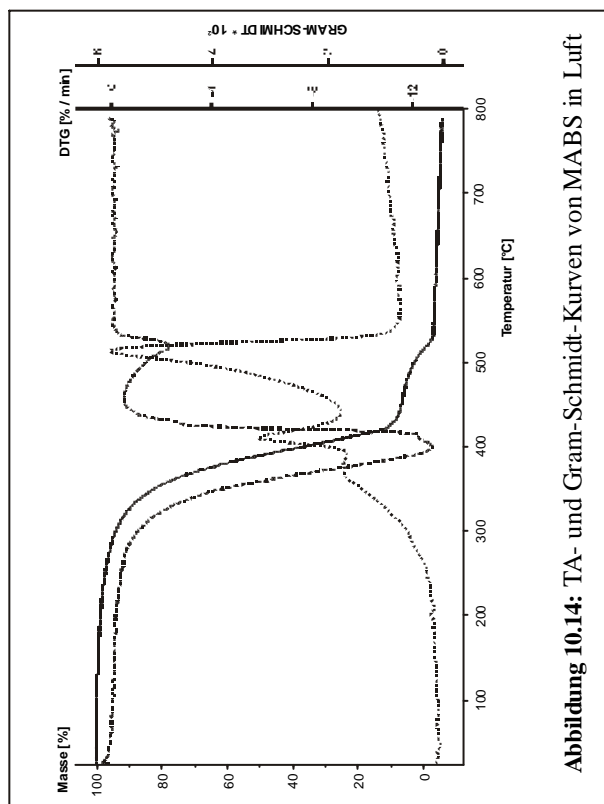


Abbildung 10.14: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von MABS in Luft

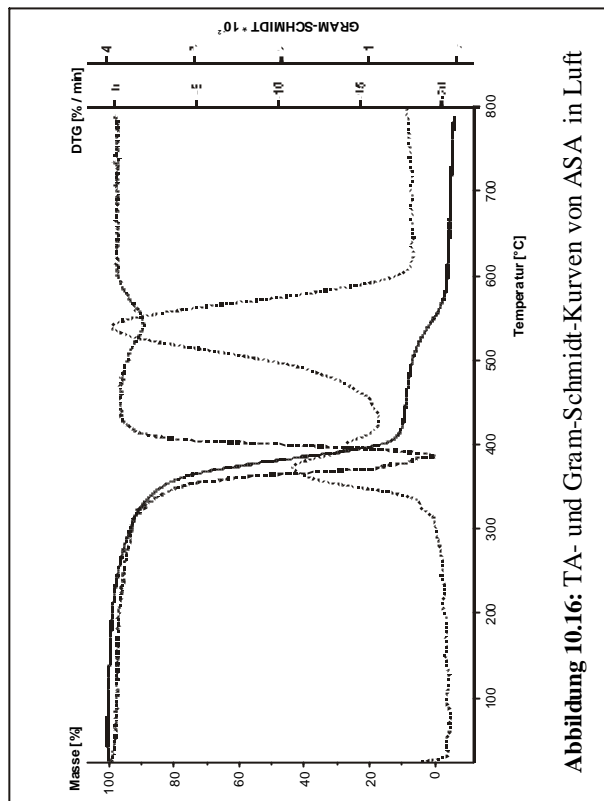


Abbildung 10.16: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von ASA in Luft

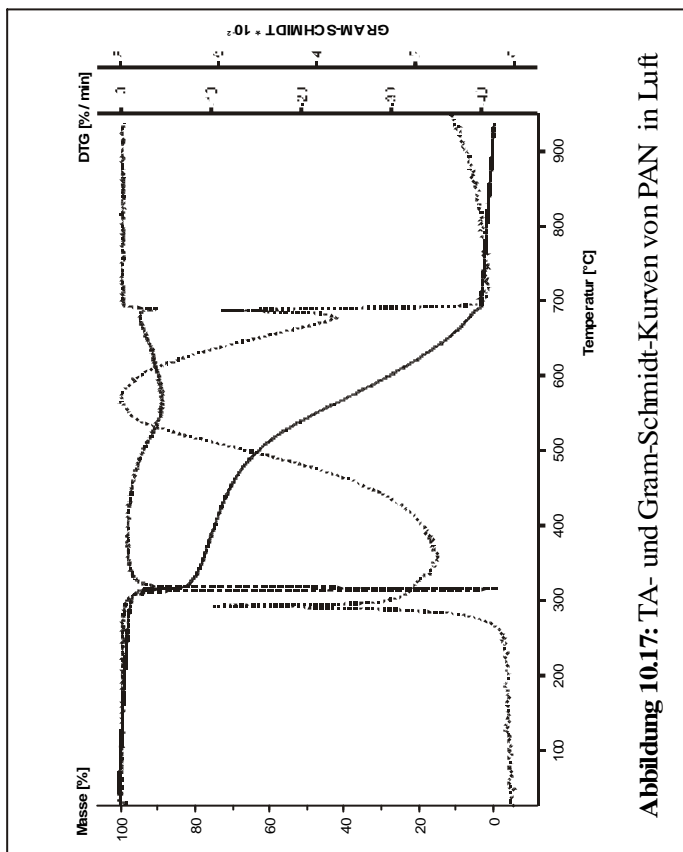


Abbildung 10.17: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PAN in Luft

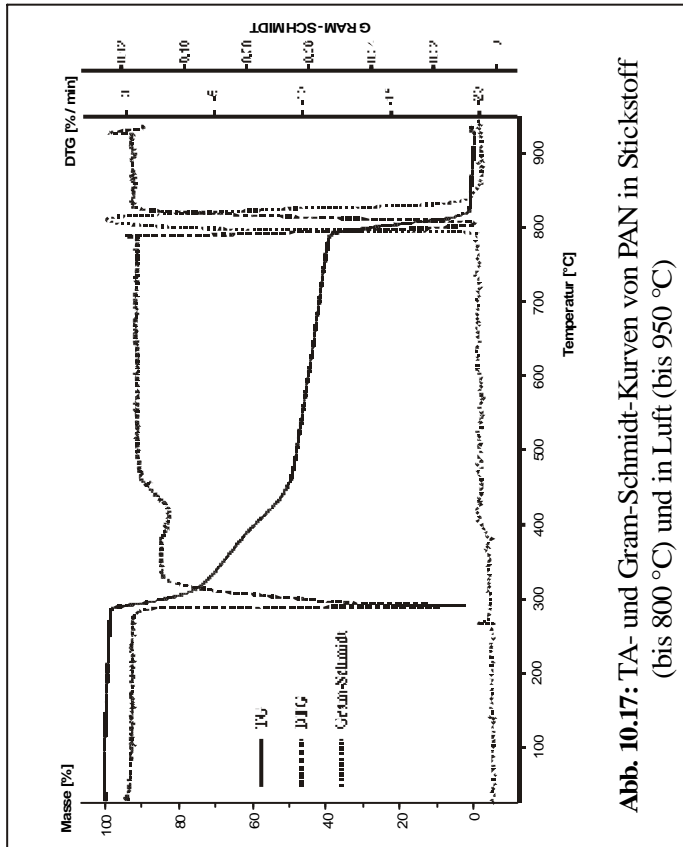


Abb. 10.17: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PAN in Stickstoff (bis 800 °C) und in Luft (bis 950 °C)

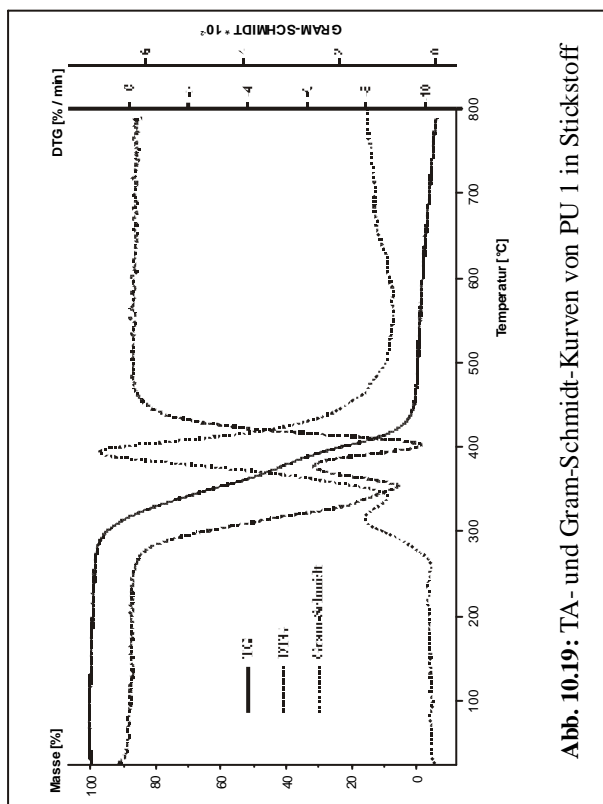


Abb. 10.19: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PU 1 in Stickstoff

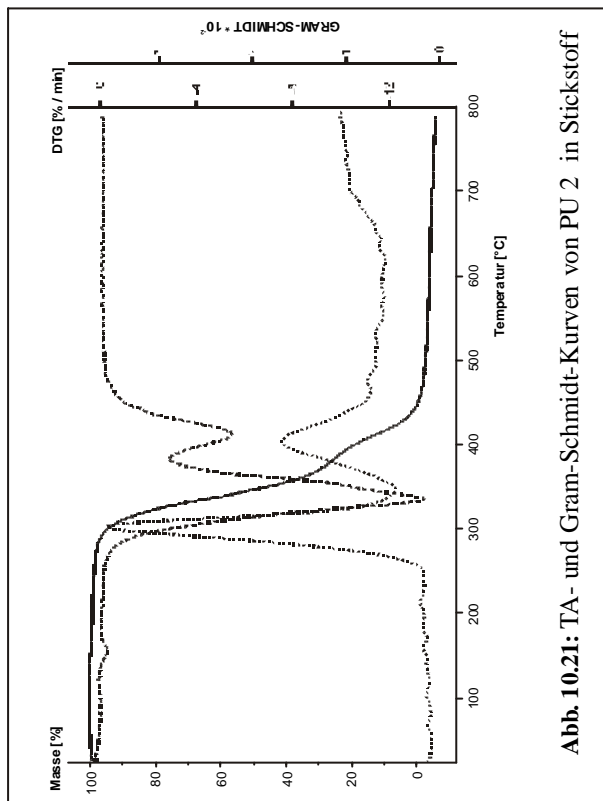


Abb. 10.21: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PU 2 in Stickstoff

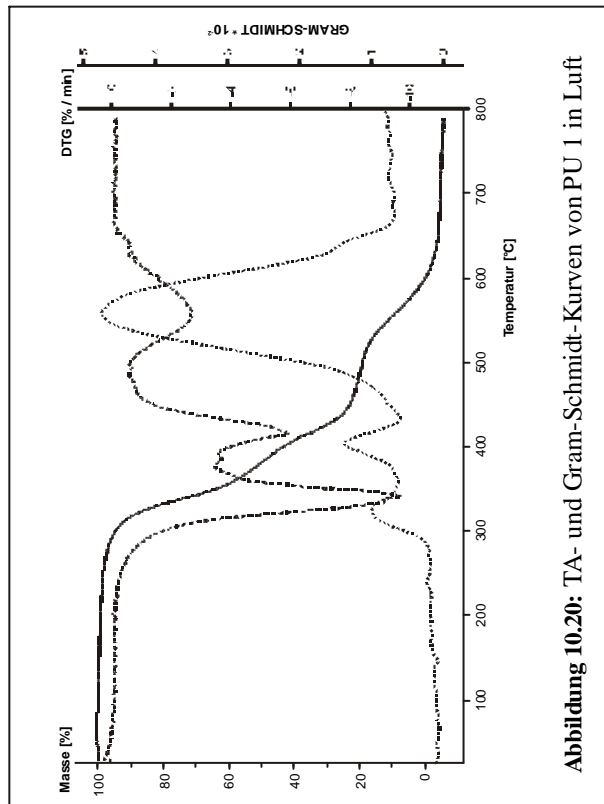


Abbildung 10.20: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PU 1 in Luft

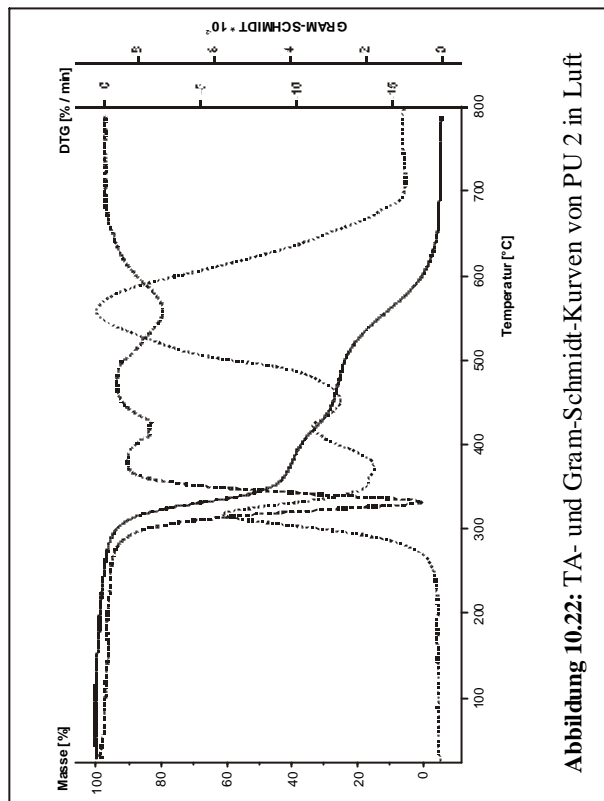


Abbildung 10.22: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PU 2 in Luft

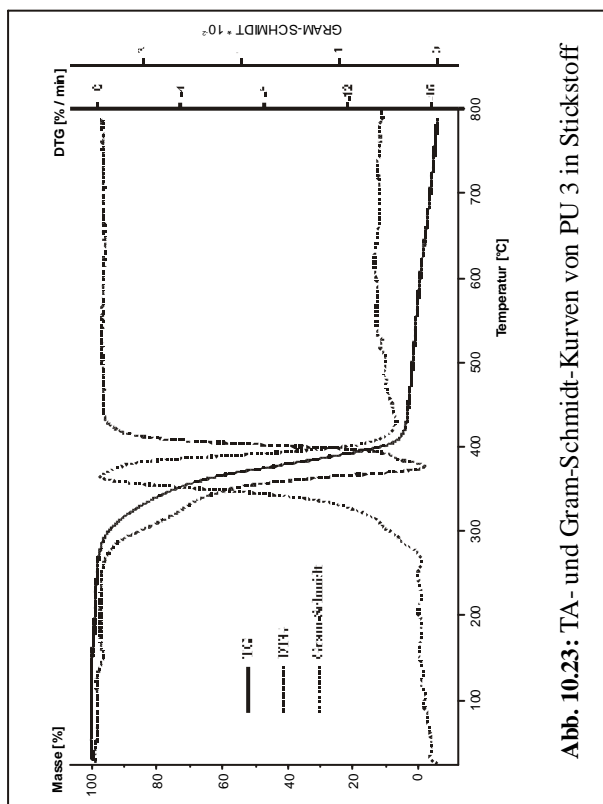


Abb. 10.23: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PU 3 in Stickstoff

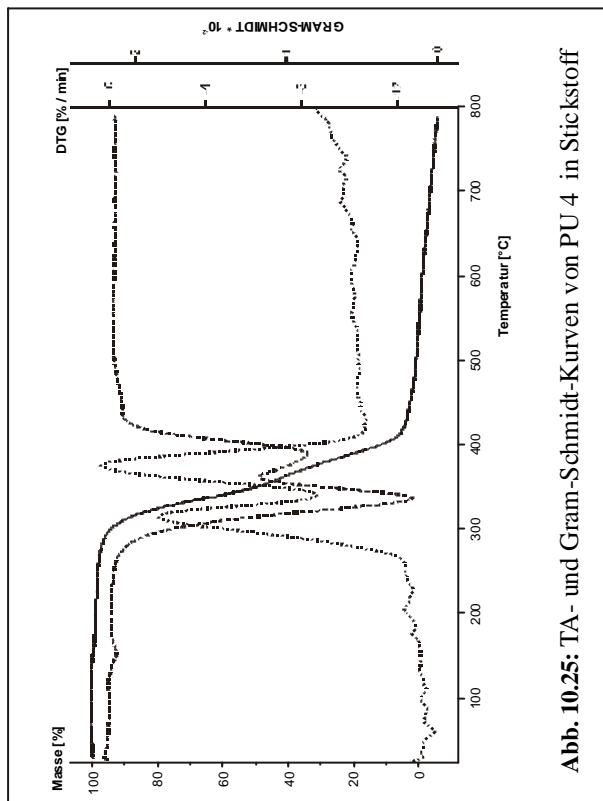


Abb. 10.25: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PU 4 in Stickstoff

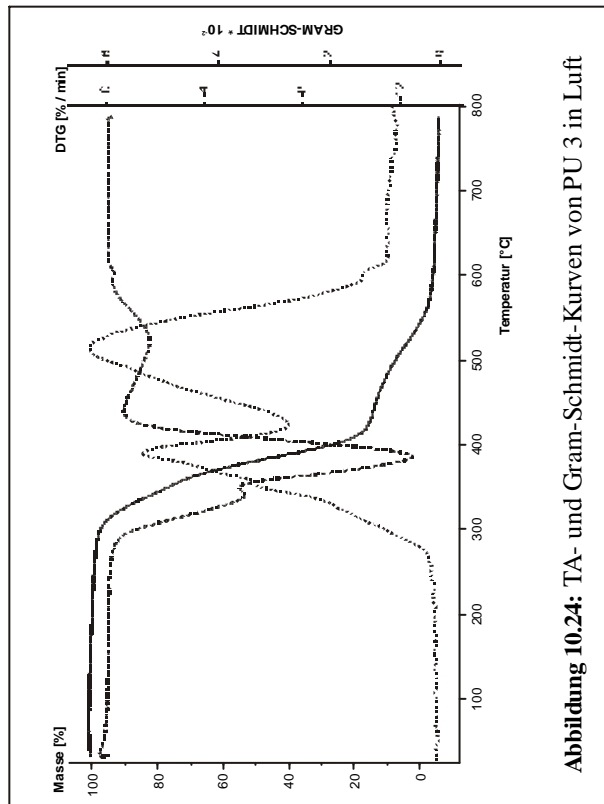


Abbildung 10.24: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PU 3 in Luft

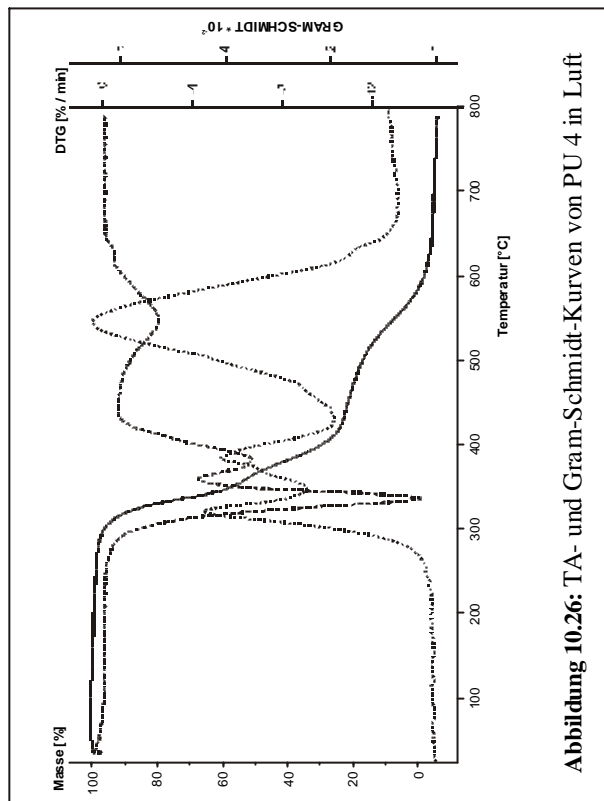


Abbildung 10.26: TA- und Gram-Schmidt-Kurven von PU 4 in Luft



**Tabelle 10.2:** Ergebnisse aus den Untersuchungen der Copolymere des Acrylnitrils

(Alle Werte sind in mg/g Probe angegeben)

Probe	Styrol-Acrylnitril				Acrylnitril-Butadien-Styrol			
	800		950		800		950	
Temperatur [°C]	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft
Atmosphäre								
Toluol	28,50	23,65	39,48	22,91	33,52	21,49	37,91	25,79
Ethylbenzol	6,65	5,94	15,65	5,44	18,11	7,65	18,12	9,36
Styrol	154,28	100,65	143,45	95,46	112,47	77,86	110,35	72,07
alfa-Methylstyrol	32,82	19,82	34,16	17,09	33,36	18,97	29,94	16,08
Benzonitril	2,50	5,39	4,83	4,87	3,83	5,95	6,49	5,74
Phenylacetonitril	8,50	4,56	12,26	4,13	9,56	3,84	10,12	4,34
Phenylbutannitril	41,43	3,48	22,59	3,55	60,33	21,30	37,04	13,48
1-Cyannaphthalin	5,25	6,21	8,65	4,82	6,65	4,60	7,55	4,51
2-Cyannaphthalin	6,73	6,91	10,06	4,76	4,90	3,09	5,57	3,62
	<b>Methylmethacrylat-ABS</b>				<b>Acrylnitril-Styrol-Acrylester</b>			
Temperatur [°C]	800		950		800		950	
Atmosphäre	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft
Toluol	25,29	18,03	26,26	19,97	31,04	14,36	32,73	19,55
Ethylbenzol	15,31	7,38	15,97	9,30	12,74	3,32	12,46	5,27
Styrol	97,19	73,86	95,34	69,36	115,92	73,98	108,97	74,65
alfa-Methylstyrol	25,19	14,21	23,80	14,40	31,23	12,65	25,74	14,88
Benzonitril	2,14	2,66	2,81	2,83	3,71	5,37	5,41	5,12
Phenylacetonitril	1,77	0,97	2,29	0,94	8,55	2,92	8,39	3,28
Phenylbutannitril	13,09	3,61	6,35	2,13	33,37	7,13	17,63	4,37
1-Cyannaphthalin	1,99	1,36	2,68	1,33	4,99	3,54	6,25	3,40
2-Cyannaphthalin	1,85	1,22	2,57	1,09	5,07	3,61	6,03	3,54
	<b>Polyacrylnitril</b>							
Temperatur [°C]	800		950					
Atmosphäre	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft				
2-Methylenpentandinitril	45,02	15,24	18,35	14,28				
Pentandinitril	37,44	19,85	25,43	17,30				
2-Methylpentandinitril	15,12	8,79	15,87	5,39				
Benzonitril	4,49	2,21	4,01	4,36				
1-Cyannaphthalin	0,81	0,27	0,76	0,81				
2-Cyannaphthalin	0,88	0,14	0,75	0,73				

**Tabelle 10.3:** Ergebnisse aus den Untersuchungen der Polyurethane

(Alle Werte sind in mg/g Probe angegeben)

Probe	Polyurethan 1				Polyurethan 2			
	800		950		800		950	
	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft
Phenylisocyanat	0,38	4,42	0,28	1,39	0,62	1,97	1,10	0,75
Benzonitril	0,94	2,05	1,27	2,61	1,10	2,12	2,60	3,15
Butandiol-1,4	49,61	28,25	32,46	26,57	95,12	43,29	86,10	50,98
1-Methylnaphthalin	0,04	0,03	0,13	0,06	0,03	0,03	0,08	0,04
1-Cyannaphtalin	0,00	0,24	0,09	0,44	0,00	0,26	0,12	0,48
2-Cyannaphtalin	0,00	0,26	0,08	0,42	0,00	0,24	0,14	0,42
	Polyurethan 3				Polyurethan 4			
	800		950		800		950	
	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft
Cyclopentanon	62,60	35,12	39,15	39,96	46,82	20,15	41,69	29,35
2-Cyclopentenon	5,66	5,59	7,46	6,30	6,06	2,23	5,20	3,86
Phenylisocyanat	0,35	0,71	0,51	0,32	1,78	2,42	0,44	0,79
Benzonitril	0,47	1,58	0,65	2,03	1,16	1,77	1,33	5,36
Butandiol-1,4	49,00	27,80	34,13	21,77	90,43	45,65	59,12	12,17
Phenylacetonitril	0,00	0,09	0,00	0,10	0,00	0,06	0,00	0,12
1-Methylnaphthalin	0,10	0,05	0,25	0,10	0,11	0,03	0,19	0,11
1-Cyannaphtalin	0,00	0,01	0,00	0,17	0,00	0,11	0,02	0,95
2-Cyannaphtalin	0,00	0,08	0,00	0,19	0,00	0,10	0,00	0,78










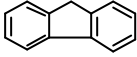
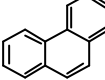
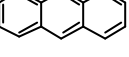
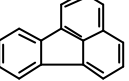
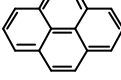
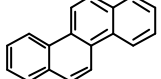
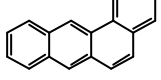
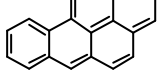
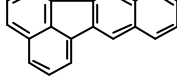
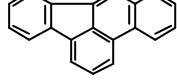
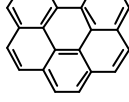
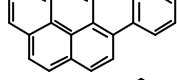
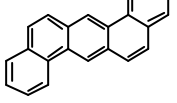
Tabelle 10.5: Ergebnisse aus den Untersuchungen der Copolymere des Acrylnitrils (Fortsetzung)

(Alle Werte sind in mg/g Probe angegeben)

Probe	Methylmethacrylat-ABS				Acrylnitril-Styrol-Acrylester			
	800		950		800		950	
Temperatur [°C] Atmosphäre	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft
PAHs								
Naphthalin	35,66	28,24	26,08	27,16	34,89	26,06	24,09	17,73
Acenaphthylen	6,08	2,82	4,74	5,26	4,67	1,89	4,25	2,31
Acenaphthen	0,84	0,47	0,16	0,16	0,92	0,42	0,14	0,10
Fluoren	4,73	1,97	0,40	0,44	4,16	1,54	0,37	0,14
Phenanthren	17,08	7,43	7,86	8,90	17,58	7,21	6,88	3,68
Anthracen	3,20	1,53	0,44	0,51	2,86	1,36	0,43	0,42
Fluoranthren	2,74	0,77	3,54	3,76	2,35	0,65	3,15	1,96
Pyren	3,83	0,93	1,70	1,80	3,11	0,70	1,47	0,87
Benz[a]anthracen	0,59	0,38	0,72	0,56	1,55	0,37	0,43	0,26
Chrysen	0,72	0,39	0,83	0,76	1,37	0,38	0,52	0,28
Benzo[b]fluoranthren	1,03	0,22	0,46	0,86	1,05	0,14	0,49	0,27
Benzo[k]fluoranthren	1,19	0,34	1,03	1,13	0,64	0,15	0,73	0,39
Benzo[a]pyren	0,49	0,25	0,63	0,68	0,53	0,18	0,58	0,22
Benzo[ghi]perylen	0,02	0,04	0,46	0,49	0,04	0,05	0,44	0,20
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,12	0,07	0,42	0,44	0,12	0,05	0,36	0,24
Dibenz[a,h]anthracen	0,13	0,06	0,06	0,08	0,18	0,06	0,07	0,02
Polyacrylnitril								
Temperatur [°C] Atmosphäre	800		950					
	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft				
Benzonitril	27,23	29,07	27,20	25,63				
1-Cyannaphthalin	6,45	12,35	5,46	10,17				
2-Cyannaphthalin	5,82	9,28	4,93	7,34				
PAHs								
Naphthalin	0,42	4,64	0,57	3,88				
Acenaphthylen	0,08	0,86	0,07	0,65				
Acenaphthen	0,01	0,01	0,03	0,01				
Fluoren	0,04	0,07	0,05	0,05				
Phenanthren	0,08	0,57	0,09	0,49				
Anthracen	0,10	0,12	0,06	0,11				
Fluoranthren	0,08	0,40	0,08	0,36				
Pyren	0,05	0,37	0,06	0,32				
Benz[a]anthracen	0,09	0,07	0,05	0,07				
Chrysen	0,02	0,05	0,04	0,06				
Benzo[b]fluoranthren	0,01	0,07	0,01	0,07				
Benzo[k]fluoranthren	0,01	0,09	0,01	0,08				
Benzo[a]pyren	0,02	0,03	0,01	0,02				
Benzo[ghi]perylen	0,00	0,03	0,00	0,02				
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,00	0,03	0,00	0,03				
Dibenz[a,h]anthracen	0,00	0,02	0,00	0,00				



## 10.5 Anhang E: Struktur der 16-EPA-PAHs

	Struktur	Name, Abkürzung	CAS-Nummer	Formel	MW
1		Naphtalen, Nap	91-20-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128
2		Acenaphthylen, Acp	208-96-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152
3		Acenaphthen, Ace	83-32-9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154
4		Fluoren, Flu	86-73-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166
5		Phenanthren, Phe	85-01-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178
6		Anthracen, Ant	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178
7		Fluoranthen, Fla	206-44-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202
8		Pyren, Pyr	129-00-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202
9		Chrysene, Cry	218-01-9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228
10		Benz[a]anthracene, BaA	56-55-3	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228
11		Benzo[a]pyren, BaP	50-32-8	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252
12		Benzo[k]fluoranthen, BkF	207-08-9	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252
13		Benzo[b]fluoranthen, BbF	205-99-2	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252
14		Benzo[ghi]perylen, Bgh	191-24-2	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276
15		Indeno[1,2,3-cd]pyren, Ind	193-39-5	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276
16		Dibenz[a,h]anthracen, DbA	53-70-3	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278

# CURRICULUM VITAE

## Persönliche Daten

Name: Maclovio Herrera Salinas  
Geburtsdatum: 14.10.1969 in Reynosa, Tamps., Mexiko  
Staatsangehörigkeit: mexikanisch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

1975 – 1981 Grundschule „La Salle“, Coatzacoalcos, Ver., Mexiko  
1981 – 1984 Mittelschule „Progreso“, San Martin Texmelucan, Pue., Mexiko  
1984 – 1986 Oberschule „Eugenio Garza Sada“, Monterrey, N.L., Mexiko

## Studium

1986 – 1990 Chemie-Ingenieurwesen. Abschluss: Diplom  
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey  
Monterrey, N.L., Mexiko  
1991 – 1993 Environmental Engineering. Abschluss: Master of Sciences  
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey  
Monterrey, N.L., Mexiko  
seit April 1997 Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. A. Kettrup

## Fortbildung

1994 – 1995 Berufliche Aus- und Fortbildung auf dem Gebiet „Vermeidung und Entsorgung von gefährlichen industriellen Abfallstoffen“  
Forschungs- & Entwicklungszentrum Sondermüll. Schwabach  
1995 – 1996 Ecotoxicology Seminar  
Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F., Mexiko

## Arbeitserfahrung

1996 Projektengineur bei Técnicas Medioambientales Winco, S.A. de C.V.  
Sondermüllentsorgung. México, D.F., Mexiko