

Laufzeit	01.11.2010 - 31.08.2013
Titel	Quantitative Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung vernetzter Polymere

IGF-Vorhaben-Nr.: 16814 N (8254 A)

Einleitung

Aufgrund ihrer dreidimensional vernetzten Struktur zeichnen sich vernetzte Polymere in der Regel durch eine hohe mechanische Festigkeit, gute Formstabilität und eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit aus. Einsatz finden sie beispielsweise als Klebstoffe, Lacke oder als Zahnersatzstoffe. Auch im Bauwesen werden sie für die Herstellung von Laminaten, Holzplatten, Rohren sowie von Dämm- und Schaumstoffen eingesetzt. Aufgrund ihres geringen Gewichtes werden sie in immer größerem Maße im Automotive-, Luftfahrt- oder Energiesektor verwendet. Die Anwendungseigenschaften der Materialien hängen dabei maßgeblich von der Art der eingesetzten Monomeren und deren Anteilen ab.

Problemstellung

Vernetzte Polymere sind unlöslich. Daher eignen sich zur Charakterisierung vernetzter Materialien ausschließlich analytische Methoden, bei denen ein Auflösen der Probe nicht notwendig ist. Dies ist z.B. bei der gekoppelten Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) gegeben, bei der die Probe in fester Form der Analyse zugeführt werden kann. Bei der Py-GC/MS wird die Probe bei hohen Temperaturen und unter inerten Bedingungen zunächst in kleinere verdampfbare Fragmente gespalten. Diese werden gaschromatographisch getrennt und anschließend in einem Massenspektrometer detektiert.

Die Py-GC/MS wurde bislang weitgehend für qualitative Analysen eingesetzt und nur in untergeordnetem Maße für die quantitative Zusammensetzungsbestimmung von Polymeren verwendet. Der Grund hierfür ist, dass kaum systematische Untersuchungen darüber vorliegen, ob und wie verlässliche Bestimmungen von Copolymerzusammensetzungen gelingen. Die systematische Untersuchung dieser Frage war das Ziel des abgeschlossenen Forschungsvorhabens.

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe
Schlossgartenstr. 6
64289 Darmstadt, Germany

Phone: +49 6151 705-0
Fax: +49 6151 705-214
www.lbf.fraunhofer.de
info@lbf.fraunhofer.de

Die ungekürzte oder auszugsweise Wiedergabe dieses Berichts sowie seine Verwendung zu Werbezwecken bedarf der schriftlichen Genehmigung der Institutsleitung. © 2014 Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF
Reprints of this report or parts of it or its use for promotion purposes require the prior written permission of the director of the Fraunhofer Institute.

Lösungsansatz

Durch die Untersuchungen sollte das Potential der Py-GC/MS zur Zusammensetzungsbestimmung von vernetzten Copolymeren beurteilt werden, und ein besseres Verständnis für die Zusammenhänge, die bei der quantitativen Analyse von Copolymeren ausschlaggebend sind, entwickelt werden. Hierzu wurden für unterschiedliche lösliche und unlösliche Copolymere Kalibriermethoden entwickelt. Dabei wurde die Komplexität der untersuchten Copolymerensysteme schrittweise gesteigert, sodass der Einfluss unterschiedlicher struktureller Effekte wie z.B. Mikrostruktur, Vernetzungsgrad oder Rußbildung auf die Quantifizierung der Copolymerzusammensetzung gezielt untersucht werden konnte.

Zunächst wurden Untersuchungen mit unvernetzten Copolymeren aus (Meth)acrylatmonomeren durchgeführt. Diese wiesen aufgrund der verschiedenen Monomerstrukturen bei der Pyrolyse unterschiedliche Abbaumechanismen auf. Anschließend galt die Aufmerksamkeit vernetzten (Meth)acrylatcopolymeren. Bei diesen Copolymeren wurde gezielt der Einfluss der Vernetzung auf die Zusammensetzungsbestimmung untersucht. Schließlich wurden vernetzte Phenol-Melaminharze analysiert, die aufgrund ihres hohen Vernetzungsgrades, der zahlreichen unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten und der Rußbildung während des Abbaus die höchste Komplexität aufwiesen.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

- Die Py-GC/MS ist für die verlässliche Zusammensetzungsbestimmung sowohl löslicher als vernetzter Copolymere geeignet. Es wurden sehr gute Übereinstimmungen der mittels Py-GC/MS ermittelten Copolymerzusammensetzungen mit den durch Kernresonanzspektroskopie bestimmten Referenzwerten erhalten.
- Der wichtigste Parameter bei der Entwicklung geeigneter Kalibriermethoden ist die Pyrolysetemperatur. Da sich die Pyrolysemechanismen in Abhängigkeit der Temperatur sehr stark unterscheiden können, ist die Ermittlung der optimalen Bedingungen maßgeblich für alle weiteren Untersuchungen des gewählten Copolymerensystems und sollte daher zu Beginn der Methodenentwicklung durchgeführt werden.
- Die Mikrostruktur der Proben und verwendeten Kalibriermaterialien hat einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der Ergebnisse, da sie die Pyrolysemechanismen beeinflusst. Hierdurch resultieren abhängig von der Mikrostruktur unterschiedliche Pyrolyseprodukte und/oder Produktzusammensetzungen.
- Je ähnlicher die Pyrolysemechanismen der zu untersuchenden Copolymeren und der verwendeten Kalibriersubstanzen sind, desto exakter gelingt die Zusammensetzungsbestimmung.
- Bei einem großen Einfluss der Mikrostruktur können Mischungen aus Monomeren oder Homopolymeren in der Regel nicht für verlässliche Bestimmungen der Copolymerzusammensetzung eingesetzt werden. In diesem Fall muss auf Copolymere bzw. vernetzte Polymere zurückgegriffen werden, um die Copolymerzusammensetzung bzw. den Vernetzeranteil korrekt zu bestimmen.
- Für jedes Pyrolyseprodukt können Responsefaktoren berechnet werden, die bei der Bewertung des Mikrostruktureinflusses hilfreich sind und die Entwicklung geeigneter Kalibriermethoden erlauben.

- Als bestgeeignete Kalibriersubstanzen erwiesen sich Copolymere, die eine identische Struktur wie die zu untersuchenden Proben aufweisen, da nur hierdurch die Einflüsse der Mikrostruktur auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte sicher erfasst werden.

Ergebnisse der verwendeten Copolymersysteme:

Poly(MMA-co-nBMA)

- Copolymere aus Methylmethacrylat (MMA) und n-Butylmethacrylat (nBMA) reagieren wie auch die entsprechenden Homopolymere in der Pyrolyse unter Depolymerisation und Abspaltung der Monomeren ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten.
- Die Mikrostruktur hat keinen erkennbaren Einfluss.
- Für die Kalibrierung können somit sowohl Monomermischungen als auch Homopolymerblends erfolgreich eingesetzt werden.

Poly(MMA-co-tBMA)

- Bei Copolymeren aus MMA und tert-Butylmethacrylat (tBMA) werden bei der Pyrolyse hauptsächlich MMA und Isobuten freigesetzt. Die Abspaltung der tert-Butylgruppe beeinflusst jedoch die Freisetzung der MMA-Monomeren, woraus ein Einfluss der Mikrostruktur resultiert.
- Eine Kalibrierung über die Peakflächenanteile von MMA ist daher nicht möglich. Als geeignet erwies sich hingegen eine Kalibrierung basierend auf den Isobutenpeakflächen, die für definierte Einwaagen an Poly(tBMA) erhalten werden.

Poly(MMA-co-nBA)

- Bei der Pyrolyse von Copolymeren aus MMA und n-Butylacrylat (nBA) entsteht eine große Anzahl unterschiedlicher Pyrolyseprodukte.
- Die Anteile dieser Produkte hängen signifikant von der Zusammensetzung der statistischen Copolymeren, deren Mikrostruktur und der Pyrolysetemperatur ab (Abbildung 1).
- MMA und nBA beeinflussen sich in Copolymeren gegenseitig, sodass sich die Art und Menge der aus Copolymeren freigesetzten Pyrolyseprodukte erheblich von denen der jeweiligen Homopolymeren unterscheidet. Eine Kalibrierung über Peakflächenanteile ist deshalb nicht möglich.
- Bei hohen Temperaturen wird jedoch aus den Seitengruppen des nBA zu einem hohen Anteil Buten freigesetzt, der nahezu unabhängig von der Mikrostruktur ist. Somit konnten über die Butenpeakfläche, analog zu Copolymeren aus MMA und tBMA, die Zusammensetzungen bestimmt werden.

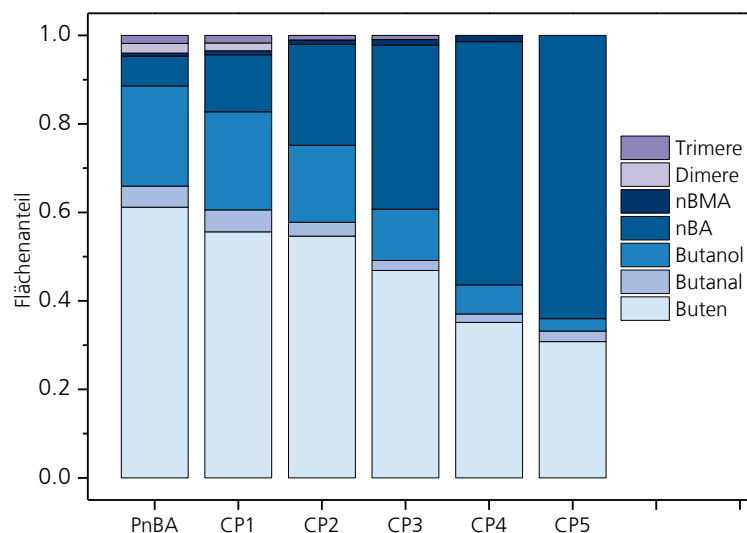


Abbildung 1: Einfluss der Mikrostruktur auf die Flächenanteile der aus den nBA-Einheiten entstehenden Pyrolyseprodukte bei einer Pyrolysetemperatur von 550°C für reines PnBA und fünf Copolymeren aus MMA und nBA. (Von CP1 nach CP5: sinkender nBA-Anteil und steigender MMA-Anteil).

Vernetzte Poly(meth)acrylate

- Neben MMA und nBMA wurden die Vernetzer Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) bzw. Allylmethacrylat (AMA) eingesetzt. Die erhaltenen vernetzten Copolymeren zeigten in der Pyrolyse weitgehenden Abbau zu den Monomeren.
- Die Anteile von MMA und nBMA ließen sich ebenso bestimmen wie bei den unvernetzten, löslichen Copolymeren.
- Die Vernetzeranteile konnten jedoch nur durch Einsatz vernetzter Copolymerer aus MMA und dem jeweiligen Vernetzer verlässlich bestimmt werden. Eine Kalibrierung mit Homopolymerblends (PMMA und PEGDMA bzw. PAMA) führte zu höheren, der Einsatz von Monomermischungen hingegen zu niedrigeren als den tatsächlich vorliegenden Vernetzeranteilen (Abbildung 2). Offensichtlich wird durch den Vernetzungsgrad die Freisetzung der Vernetzermoleküle beeinflusst.

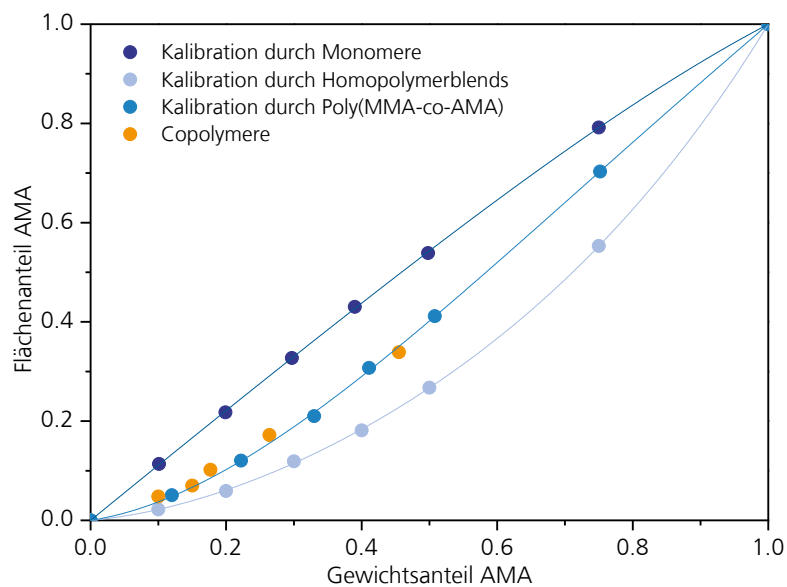


Abbildung 2: Vergleich der Kalibrierkurven zur Bestimmung des Anteils von AMA basierend auf Monomermischungen (oben), Copolymeren aus MMA und AMA (mitte) und Homopolymerblends (unten). Die Flächenanteile, die für die Copolymerer erhalten wurden, sind mit gelben Punkten gekennzeichnet.

Vernetzte Phenol-Melaminharze

- Vernetzte Phenol-Melaminharze setzen bei Pyrolyse zahlreiche verschiedene Produkte frei. Die Mikrostruktur hat auch hier einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte.
- Die Umsetzung verläuft nicht vollständig, sondern unter Bildung erheblicher Rußmengen.
- Eine verlässliche Kalibrierung konnte nur bei Einsatz von Copolymeren erreicht werden, die eine identische Struktur wie die zu untersuchenden Proben aufwiesen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ermittelte Gewichtsanteile von Melamin in Prozent, bei Kalibrierung auf Basis von Blends vernetzter Harze und auf Basis vernetzter Copolymere im Vergleich zu Referenzdaten (basierend auf Einwaage).

Kalibriermethode	Probe						
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Einwaage	14,8	31,6	36,4	58,1	75,2	80,6	90,4
Blends vernetzter Harze	22,6	50,7	55,9	80,0	92,3	95,0	98,4
Vernetzte Copolymere	16,5	32,2	35,1	58,7	75,8	80,7	88,6

Kontakt: Dr. Wolfgang Radke, Tel.: +49 6151 705-8704;
wolfgang.radke@lbf.fraunhofer.de

M. Sc. Matthäus Mlynek, Tel.: +49 6151 705-8719;
matthaeus.mlynek@lbf.fraunhofer.de

Danksagung und Bestellhinweis

Das IGF-Vorhaben 16814 N der Forschungsvereinigung Kunststoffe e.V. zum Thema „*Quantitative Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung vernetzter Polymere*“ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.
Ferner danken wir der Forschungsvereinigung Kunststoffe e.V. und den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre Unterstützung

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden, der zum Selbstkostenpreis beim Fraunhofer LBF bestellt werden kann. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugeschickt.
