



Bausteinanalyse der Alkohol- und Säurekomponenten in Polyestern

Markus Keuerleber

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA

Polyester sind als Bestandteile vieler technischer Produkte, z.B. Beschichtungsstoffe weit verbreitet. Sie sind aus Hydroxyl- und Carbonsäure-funktionellen Komponenten aufgebaut. Ihre Zusammensetzung ist breit variierbar und somit können gewünschte Eigenschaften (Flexibilität, Beständigkeit gegen Vergilbung usw.) gezielt verändert werden.

Bei der Identifizierung solcher Polymere ist die erste und schnellste Methode der Wahl die Infrarotspektroskopie, mit der man, ähnlich einem Fingerabdruck, eine stoffliche Zuordnung des Materialtyps, aber nur in wenigen Fällen eine exakte chemische Verbindung herausfinden kann. Bei Mehrstoffgemischen oder bei aus verschiedenen Einzelbausteinen hergestellten Produkten wie z.B. Polyestern, kann in der Regel keine Identifizierung aller Einzelbestandteile erfolgen. Es lassen sich z.B. aromatische Dicarbonsäureester erkennen, jedoch nicht unbedingt, welche weiteren Säurekomponenten vorhanden sind oder gar, welche Polyalkoholkomponenten als Polymerbausteine verwendet wurden.

Die für einzelne Bausteine spezifischen Informationen sind im Infrarotspektrum des Polyesters oder gar der gesamten Zubereitung oft nicht mehr vorhanden oder derart überlagert, dass zwar noch der Materialtyp (Polyester) und z.B. das Vorhandensein aromatischer Komponenten erfasst werden, die Einzelbausteine aber nicht mehr identifiziert werden können.

Die Frage nach den einzelnen Bausteinen eines Polyesterharzes muss daher mit ergänzenden Methoden beantwortet werden. Eine Rückspaltung zu den ursprünglichen Monomeren funktioniert nur in Ausnahmefällen oder ist mit sehr

hohem Aufwand verbunden. Daher muss versucht werden, mit einem Solvolysenverfahren geeignete Derivate aus den Polyestern zu erzeugen, die z.B. einer chromatografischen Trennung zugänglich sind und eine Identifizierung der ursprünglichen Bausteine erlauben.

Eine Möglichkeit, Polyesterharze auf ihre Bausteine hin zu untersuchen, ist die Gaschromatografie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS). Dies scheint zunächst schwierig, da mehrwertige Alkohol- und Säure- bzw. Säureanhydrid-Komponenten oft sehr hohe Siedepunkte aufweisen oder sich gar beim Erwärmen zersetzen können und zudem ja im Polymer gebunden sind.

Um diese Komponenten dennoch einer GC-Analyse zugänglich zu machen, müssen sie zunächst aus dem Verbund des Polymers gelöst und dabei entsprechend chemisch so verändert werden, dass flüchtige Stoffe entstehen, die eine Zuordnung zu den ursprünglichen Bausteinen erlauben. Es existieren eine Vielzahl von Reagenzien und verschiedene Verfahren, um geeignete Derivate der Alkohol- und Säurebestandteile herzustellen.

Für einige Komponenten von Polyestern ist dies mit einem solvolytischen Verfahren, der Methanolyse, möglich. Bei dieser werden das Polymer abgebaut und die Säurekomponenten in die Methyl ester überführt. Auch die ursprünglichen Polyole werden dabei freigesetzt und lassen sich nach weiterer Derivatisie-

rung mittels GC/MS trennen und identifizieren.

Beispiele für die erfolgreiche Identifizierung eines Polyesters für die Beschichtung von Tuben:

Schritt 1: Methanolyse zur Erzeugung von flüchtigen Methylestern aus den Säurekomponenten der Polyesterformulierung

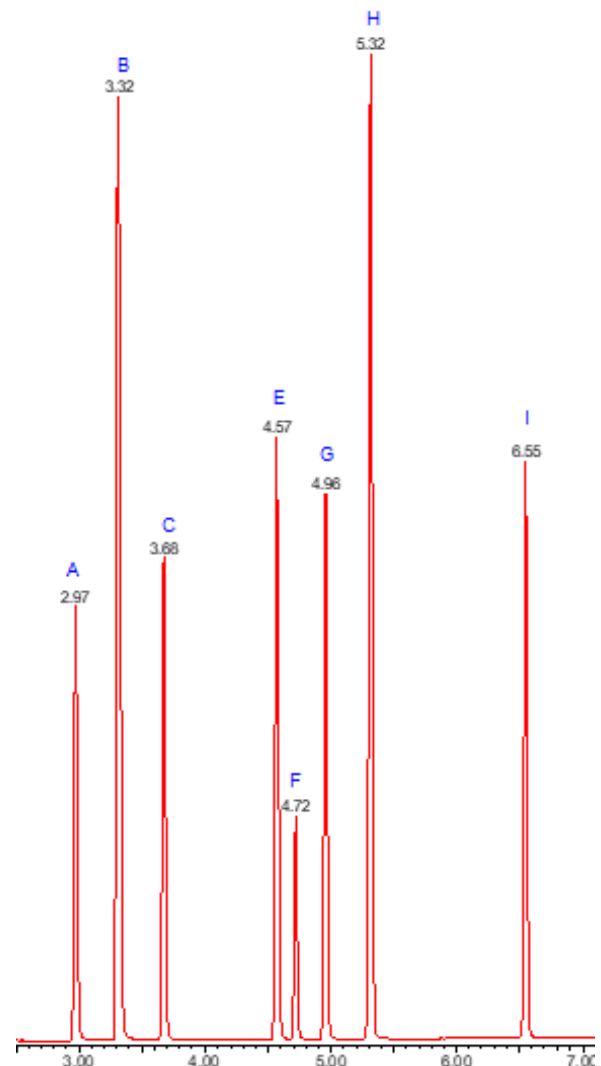


Abb. 1: Gaschromatogramm von erzeugten Methylestern

Schritt 2: Silylierung der Polyolkomponenten zur Erzeugung von flüchtigen Stoffen, die eine Trennung auf der GC-Säule sowie Identifizierung über ihr Massenspektrum erlauben.

Mit derselben Vorgehensweise können unter bestimmten Voraussetzungen auch unpolare Verunreinigungen in Grenzflächen oder auf Metall- sowie Kunststoffteilen charakterisiert werden, beispielsweise Fettsäureester (Triglyceride) mit unterschiedlicher Kettenlänge. Mit Referenzmustern aus dem Produktionsprozess lässt sich so beispielsweise eine Zuordnung zur betreffenden Störquellen treffen.

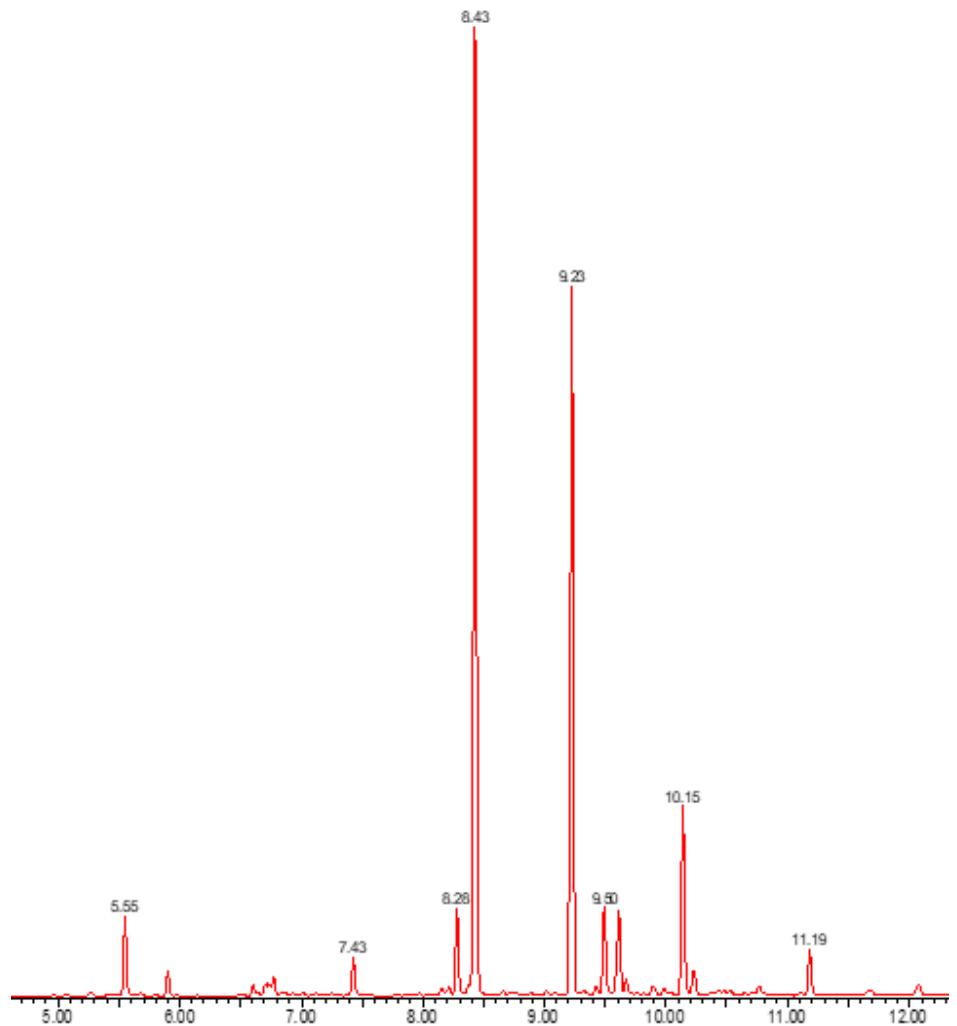


Abb. 2: Gaschromatogramm von silylierten Polyolkomponenten