

Direkte Identifizierung von Hochleistungspolymeren

Reaktive und konventionelle Pyrolyse-GC-MS

Franky Puype und Jiri Samsonek,

Institut für Qualitätsprüfung und Zertifizierung, Zlin, Tschechische Republik

Verschiedene neuere Klassen von Duroplasten und Hochleistungspolymeren werden dynamisch entwickelt, bedingt durch sich rasch wandelnde Anforderungen von Industrie und Wirtschaft. Beispielsweise wird von den neueren Polymeren, basierend auf dem seit 100 Jahre bekannten Werkstoff Phenolharz, erwartet, dass sie in der High-tech-Industrie des Flugzeugbaus einsetzbar sind. Das beruht auf der guten bis ausgezeichneten thermostrukturellen Hitze und Flammfestigkeit, der erwünschten chemischen Beständigkeit, der ausgezeichneten elektrischen Isolierungseigenschaften, den verbesserten ablativen Eigenschaften und nicht zuletzt auf den relativ geringen Produktionskosten. Aufgrund vergleichbarer spezifischer Schlüsseigenschaften sind auch neuere Polyimide und Epoxidharze in zahlreichen Technikbereichen gefragt.

Die analytische Wissenschaft muss mit Geräten, Techniken und Methoden gerüstet sein, um die neuen Polymere zu charakterisieren. Die reaktive und die konventionelle Pyrolyse bieten sich als Lösungen an.

Pyrolysetechniken in Verbindung mit GC-MS sind wichtige Werkzeuge zur Bestimmung von Polymeren und Polymer-Additiven. Die reaktive Pyrolyse lässt sich als weitere Option der analytischen Pyrolyse ansehen mit dem Unterschied, dass dem Polymer ein Reagenz zugegeben wird, um die Zielmoleküle selektiv zu spalten und die übrig bleibenden Reaktionsprodukte zu identifizieren.

Im Vergleich: Konventionelle und reaktive Pyrolyse

Der Hauptunterschied zwischen konventioneller und reaktiver Pyrolyse besteht in der vom Pyrogramm erhaltenen Informationsdichte. Während die konventionelle Pyrolyse eine große Bandbreite an Pyrolyseprodukten erzeugt, liefert die reaktive Pyrolyse eine begrenzte Anzahl an Peaks – aber die Identifizierung ist genauer, und Rückschlüsse auf

die Ausgangsmischung von Monomeren sind einfacher und exakter.

Während die konventionelle Pyrolyse eine höhere Temperatur verwendet (z.B. 650 °C), um kovalente Kohlenstoffbindungen statistisch zu spalten, benötigt die reaktive Pyrolyse eine niedrigere Temperatur (z.B. 440 °C), um die Bildung von Pyrolyseprodukten zu unterbinden. Zu dem ermöglicht sie eine effiziente selektive thermochemolytische Reaktion bezüglich gewünschter chemischer Bindungen, um Methanoladdukte zu bilden (z.B. Methylester, Methyläther etc.).

Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) in einer Konzentration von 25 Gewichtsprozenten in Methanol ist das am häufigsten eingesetzte Reagenz zur reaktiven Pyrolyse: Dieses ist stark basisch und wird deshalb zur selektiven hydrolytischen Spaltung der Probe verwendet. Als Vorteil erweist sich, dass sich dieselbe Hardware-Konfiguration zur reaktiven wie konventionellen Pyrolyse einsetzen lässt.

Ausstattung und Anwendung

Für die Messungen wurde eine PY-2020iD Pyrolyseeinheit von den Frontier Laboratories Ltd. verwendet, deren Autosampler mit 48 Positionen mit einem GCMS-QP2010 Plus von Shimadzu gekoppelt war. Eine Kapillartrennsäule aus einem speziellen Metall (Ultra ALLOY-5; 0,25 mm Innendurchmesser x 30 m, Frontier Laboratories Ltd., Japan), beschichtet mit einem dünnen (0,25 µm) Film von Diphenyldimethyl

polysiloxan wurde zur Trennung der Pyrolyseprodukte gewählt.

Diese Form der Pyrolyse verbessert die analytische Reproduzierbarkeit auf Grund eines homogenen Hitzeübertrags auf die Probe, die frei fallend in einem deaktivierten Edelstahl-Probengefäß in den Pyrolyse-Heizraum gebracht wird. Die Gerätekombination aus Autosampler und temperaturprogrammierbarem Pyrolyse-Heizraum ermöglicht die Geräteparameter zur Pyrolyse zu optimieren, wobei Memory-Effekte durch die Verwendung eines Konditionierungsprogramms reduziert werden. Um aber Verschleppungsprobleme zu vermeiden, ist es unverzichtbar, die Reinheit der Probenstrecke zwischen zwei Proben durchlaufen durch Injektion einer Blank-Probe zu überprüfen. Der Proben-

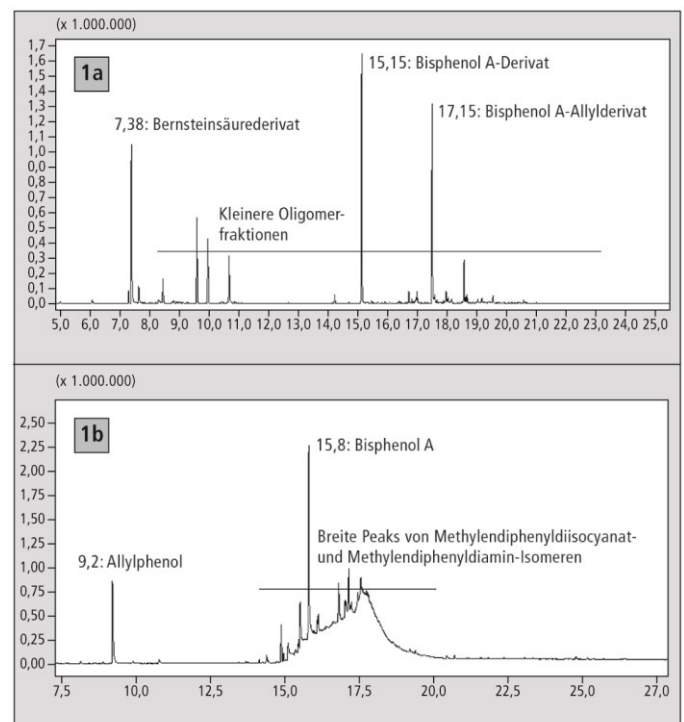


Abb. 1: Oben: Pyrogramm von Probe 1 nach reaktiver Pyrolyse GC-MS (TMAH/Methanol; 440 °C für 2 Minuten); unten: Pyrogramm von Probe 1 nach konventioneller Pyrolyse GC-MS (650 °C für 2 Minuten).

aufgabe (Pyrolyse oder reaktive Pyrolyse) folgt dann eine GC-MS-Analyse zur Trennung und Identifizierung freigesetzter Substanzen.

Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt reaktive und konventionelle Pyrogramme einer 2-Komponenten-Maleimid-Allylphenol-Rezeptur, ein additionsvernetzendes Phenolharz. Solche Harze härten durch Doppelbindung Alder-Reaktionen bei mittleren bis niedrigen Temperaturen wobei keine flüchtigen Verbindungen freigesetzt werden. Dadurch werden Produkte ohne Fehlstellen hergestellt. Im Reaktiv-Pyrogramm (Abbildung 1a) handelt es sich bei den intensivsten Emissionen um Dimethyläther- und Allylderivate vom Bisphenol A, kleinere Oligomer-Fractionen und Bernsteinsäuredimethylester. Die Hauptemissionen im konventionellen Pyrogramm (Abbildung 1b) sind Allylphenol, Bisphenol A, Methylendiphenyldiisocyanat- und Methylendiphenyldiamin-Isomere (breiter Peak). Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse wurde dieses Harz als Reaktionsmischung des 4,4'-Bismaleimidodiphenylmethan mit 2,2'-Diallylbisphenol A (Abbildung 2) identifiziert. Diese Phenolharzrezeptur härtet zusätzlich durch Copolymerisation der Maleimid- und Alkylgruppen als Hauptreaktion.

Abbildung 3 zeigt das konventionelle Pyrogramm der Polyätherimid-Probe mit Hauptemissionen, die von phthalimid-basierten Verbindungen, Bisphenol A und alkylierten Phenolen her rühren. Polyätherimid weist ähnliche Charakteristiken auf wie Polyätherätherketon (PEEK). Es ist zwar kostengünstiger, seine Verarbeitungstemperatur und Schlagfestigkeit sind aber geringer.

Die reaktive und konventionelle Pyrolyse lässt sich zur Fehleranalyse durch Vergleich eines fehlerhaften Polymers mit einem Referenzpolymer einsetzen.

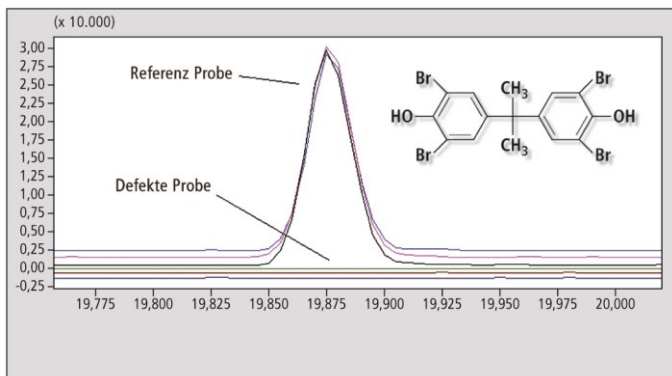


Abb. 4: Daten der reaktiven Pyrolyse beim Vergleich von zwei Polyurethan-Proben mit unterschiedlichen Flammenwiderstandseigenschaften. In einer fehlerhaften Probe wurden keine Tetrabromobisphenol A-Derivate (Flammschutzmittel) gefunden (jeweils dreifache Messungen).

renzpolymer einsetzen. Durch Einsatz dieser vergleichenden Analyse konnten in Pyrogrammen erscheinende Unterschiede auf die Ursache des Fehlers hinweisen. In den reaktiven Pyrogrammen in Abbildung 4 wurden zwei Polyurethan-Proben mit unterschiedlichen Flammenwiderstandseigenschaften verglichen. Mit Hilfe der reaktiven Pyrolyse wurde der Dimethyläther des Tetrabromobisphenol A im Polyurethan mit höherem Flammenwiderstand nachgewiesen. Tetrabromobisphenol A wird allgemein als Flammschutzmittel in vielen Polymeranwendungen eingesetzt und lässt sich reaktiv in eine Polymerkette einbinden.

Auch hinsichtlich Reproduzierbarkeit der Ergebnisse funktioniert die reaktive Pyrolyse gut, wie in Abbildung 5 gezeigt. Dort ist eine Polyätherpolyol-Verteilung einer Polyurethanprobe nach dreifacher Messung wiedergegeben, verglichen mit einer Polyurethanprobe ohne ein Polyätherpolyol im Polymergrundgerüst.

Die chemische Analyse von Duroplasten ist bei Verwendung konventioneller Spektrotechniken eine anspruchsvolle Aufgabe. So liefert beispielsweise eine Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie (FTIR) wenig Information über die Probe, da eine Vielzahl möglicher chemischer Strukturen typische Resonanzfrequenzen der Target-Strukturen erzeugen können. Die Kombination von reaktiver und nicht-reaktiver Pyrolyse kann geeigneter sein, da diese Techniken bestimmte Bindungen selektiv aufbrechen und die erhaltenen Verbindungen können dem Analytisten ein Bild über die Ausgangssubstanzen vermitteln.

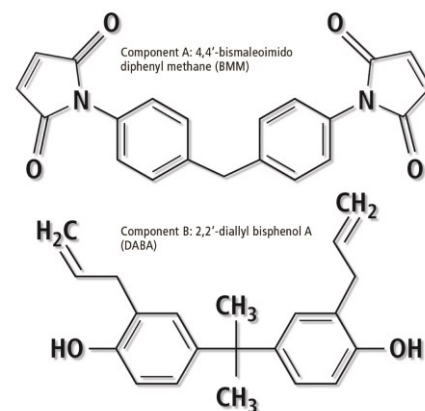


Abb. 2: Chemische Struktur der zwei Monomere vor dem Aushärten

Fazit

Die Kombination von reaktiver und konventioneller Pyrolyse erscheint als ein sehr leistungsstarkes Werkzeug zur Charakterisierung von duroplastischen Polymeren mit einem komplexen Vernetzungssystem. Zudem kann die zusätzlich durchgeführte reaktive Pyrolyse die von Duroplasten erhaltenen Daten neu bewerten oder vereinfachen. In einigen Fällen lässt sich die Pyrolyse als Werkzeug für Fehleranalysen einsetzen, wenn ein Materialproblem seine Ursache in der Zusammensetzung des Polymers hat.

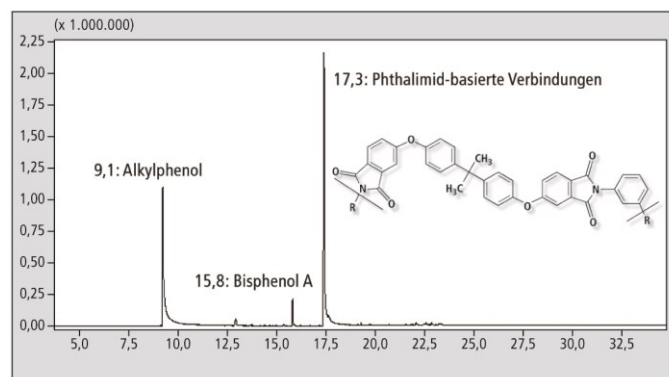


Abb. 3: Konventionelles Pyrogramm von Polyätherimid

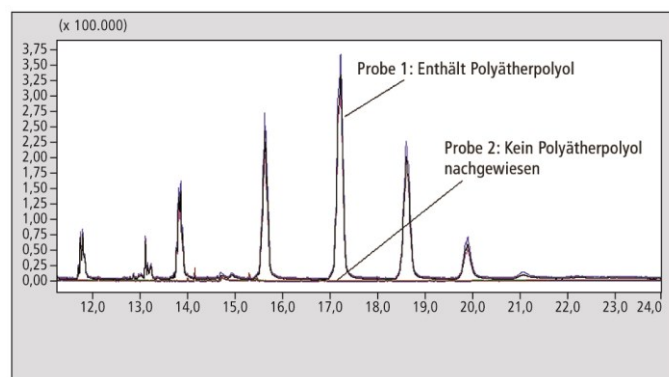


Abb. 5: Polyätherpolyol-Verteilung von Polyurethanproben nach reaktiver Pyrolyse GC-MS: Vergleich zweier verschiedener Polyurethanproben (jeweils dreifache Messungen).