

3. Polyester

Wie schon im Kapitel „etwas Theorie“ erwähnt, haben wir es hier mit Polykondensaten zu tun, bei denen bei der Polymerisation aus zwei Monomereinheiten ein Wassermolekül eliminiert wurde. Es gelten im Prinzip zwar die gleichen Abbaumechanismen wie bei den Polyolefinen, das eliminierte Wasser wird aber dennoch fehlen und der Abbau deshalb nicht immer eindeutig zum Monomer führen.

In der Literatur findet man deshalb sehr häufig Pyrolysemethoden mit gleichzeitiger Chemolyse bzw. Derivatisierung. So kann man z.B. mit Trimethylammoniumhydroxid zu den Methylestern der Säure umestern oder in Gegenwart von Alkalihydroxid zum Alkohol hydrolysieren.

Diese Methoden haben leider den Nachteil, dass man sich das System sehr schnell mit dem Reagenz kontaminieren kann. Sie eignen sich deshalb entweder für Reihenmessungen oder zur Absicherung bei unsicheren Befunden.

In der Regel sind mit der direkten Pyrolyse ohne weitere Zusätze jedoch ausreichend charakteristische Fragmente zu erwarten, so dass man von solchen Experimenten zunächst absehen kann.

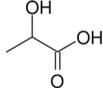
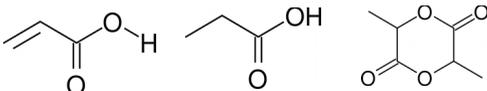
Bei der Beschreibung der Polyester sollen zunächst einmal zwei Typen unterschieden werden. Das sind zum Einen die, die aus einer Hydroxycarbonsäure bzw. einem Lacton, das mit sich selbst kondensiert bestehen und zum Anderen jene die aus einem Diol und einer Dicarbonsäure alternierend kondensiert werden.

1. Polyhydroxycarbonsäuren bzw. Polylactame

Polymilchsäure

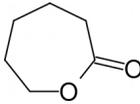
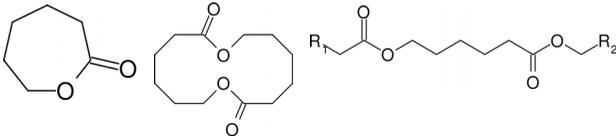
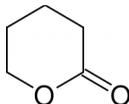
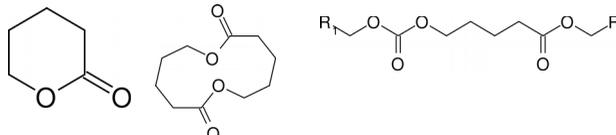
Im Monmerbereich sehen wir hier als typische Abbauprodukte die durch Wasserabspaltung entstehende Acrylsäure sowie Propionsäure. Beide eluieren auf unpolaren Trennphasen bei fast gleichen Retentionszeit und überlagern sich aufgrund der breiten Peakform deutlich. Bei MS-Detektion ist deshalb darauf zu achten, die Spektren sauber zu subtrahieren. Auch hier kann man wieder sehen, dass das Auftreten von Acrylsäure im Pyrogramm kein Indiz sein

muss für ein Polyacrylat und schon gar nicht für eine Polyacrylsäure. In Verbindung mit der coeluerenden Propionsäure ist dies in der Tat ein Indiz für eine Polymilchsäure. Ein typisches Pyrolysefragment für Polymilchsäure ist das cyclische Kondensationsprodukt aus zwei Milchsäureeinheiten.

Monomer	typische Pyrolysebruchstücke
 <p>Milchsäure</p>	

Polycaprolacton und Polyvalerolacton

Diese beiden zerfallen nach nahezu identischem Muster. Da, wie im Kapitel „etwas Theorie“ bereits beschrieben, cyclische Abbauprodukte aufgrund ihrer Stabilität bevorzugt entstehen, tritt bei beiden das cyclische Monomer auf Hauptfragment auf. Daneben sind noch etwas offenkettige monomere Fragmente, cyclische Dimere und Verbindungen bei denen die C-Ketten brechen zu beobachten.

Monomer	Typische Pyrolysebruchstücke
	
	

2. Polyester aus Dicarbonsäure und Diol

Für die einzelnen Dirole ergeben sich fast unabhängig von der verwendeten Dicarbonsäure jeweils identische Abbaumechanismen.

Die Pyrogramme unterscheiden sich deshalb durch die Säurefragmente und durch sehr charakteristische dimere Pyrolyseprodukte.

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

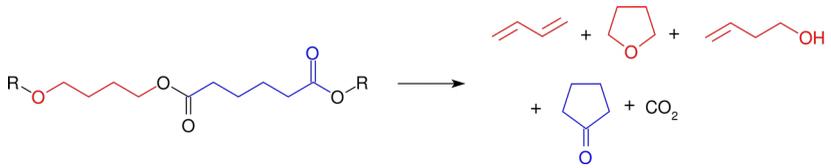
Diol	Pyrolyseprodukte
<chem>OCCO</chem> Ethandiol, Ethylenglykol	<chem>CC(=O)O</chem>
<chem>OCCCCO</chem> Butandiol, Butylenglykol	<chem>C=CC=C</chem> <chem>C1CCOC1</chem> <chem>C=CCCO</chem>
<chem>OCCCCCCO</chem> Hexandiol	<chem>C=CC=CCO</chem> <chem>C=CCCCCO</chem>
<chem>CC(C)(C)OCCO</chem> Neopentylglykol	<chem>C1CCOC1</chem> <chem>CC(C)(C)OCCO</chem>

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

Polyester mit Adipinsäure

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

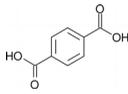
Beispiel: Polyester aus Adipinsäure und Butandiol



Dimere bzw. Oligomere Pyrolysefragmente von Polyestern mit Adipinsäure:

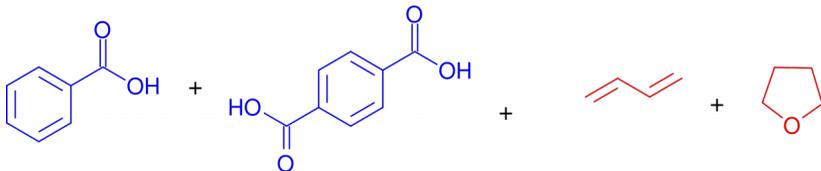
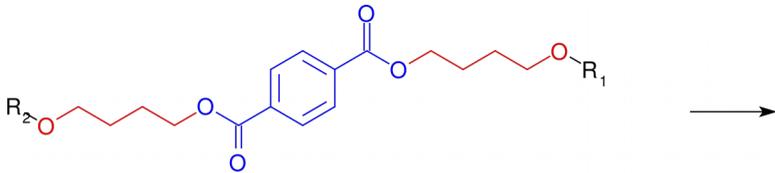
Polyester aus Adipinsäure mit	Dimere Pyrolysefragmente
Ethandiol	
Butandiol	
Hexandiol	
Neopentylglykol	

Polyester mit Terephthalsäure



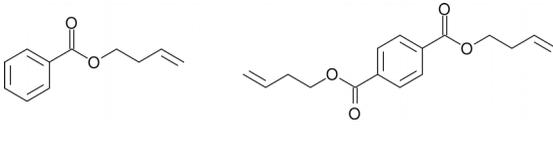
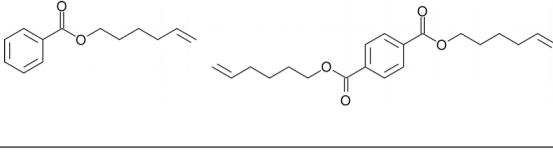
Signifikantes Monomerfragment ist die Benzoesäure. Die Terephthalsäure selbst ist oft ebenfalls nachweisbar, jedoch sehr schlecht gaschromatographierbar, so dass sie leicht im Untergrund verschwindet. Deshalb ist hier das Augenmerk auf die Benzoesäure zu legen.

Beispiel: Polyester aus Terephthalsäure mit Butandiol:

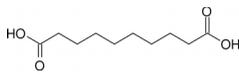


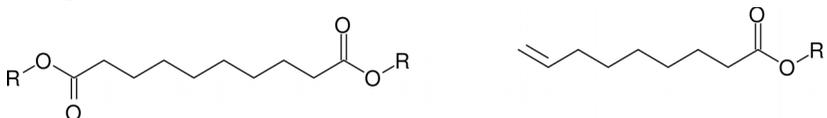
Im Bereich der dimeren Pyrolysebruchstücke sind hauptsächlich die Alkenylester der Benzoesäure und die Alkenyldiester der Terephthalsäure nachweisbar. Diese geben, neben den Monomerfragmenten, weiteren Aufschluß über die verwendeten Diöle.

Polyester aus Terephthalsäure mit	Dimere Pyrolysefragmente
Ethandiol	

Butandiol	
Hexandiol	

Polyester mit Sebacinsäure


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



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