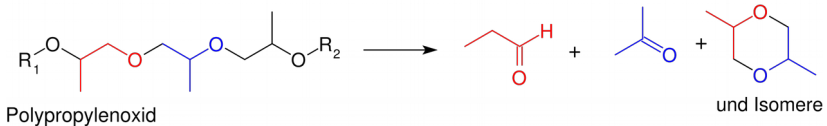
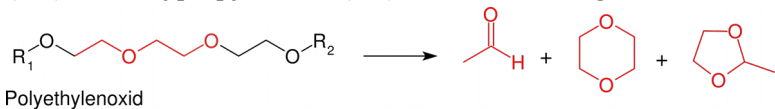


Polyether – Charakterisierung mit „saurer“ Pyrolyse

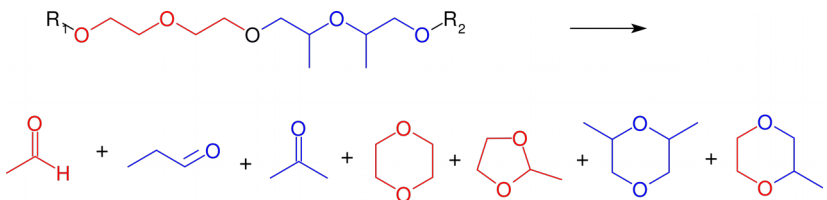
Die Pyrolyse von Polyethern unter „normalen“ Bedingungen wurde im Prinzip schon bei der Polyurethanen mit den Polyetherpolyolen behandelt.

Man erwartet bei der Pyrolyse von die entsprechenden Aldehyde oder auch Ketone aus den Monomeren zu erhalten. Ebenso sind, wenn möglich, cyclische Dimere zu beobachten. Weiterhin sind noch typische Gruppen isomerer Oligomere zu beobachten. Diese sind, wenn z.B. ein Copolymer oder Polymergemisch vorliegt, nicht immer auf den ersten Blick zu erkennen. Bei Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid sind sie jedoch mit MS-Detektion anhand spezifischer Ionenspuren (z.B. $m/z=45,59,87$) sehr gut darstellbar.

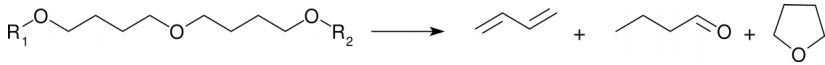
Das Zerfallsschema sei hier noch am Beispiel von Polyethylenoxid (EO) und Polypropylenoxid (PO) noch einmal dargestellt:



Bei Copolymeren sind bei den Dimeren natürlich auch die entsprechenden Mischprodukte nachweisbar:



Daneben entstehen natürlich auch die nicht besonders signifikanten Alkene und bei länger-kettigen Bausteinen die signifikanten Diene:



Saure Pyrolyse mit Phosphorsäure

Die Polyetherzusammensetzung lässt sich mit saurer Pyrolyse unter Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure sehr gut bestimmen.

Folgende Eigenschaften können bestimmt werden:

- Art der Polyetherbausteine (qualitativ)
 - EO, PO, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol ...
- Verhältnis von EO und PO (quantitativ)
- Starter:
 - Glycerin (auch quantitativ)
 - Trimethylolpropan (TMP, auch quantitativ möglich)
 - Pentaerythrit
 - evtl. weitere
- Polymeraufbau: Block, statistisch

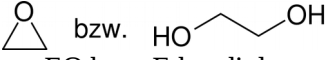

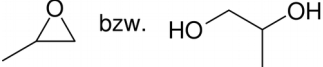
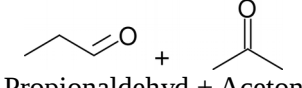
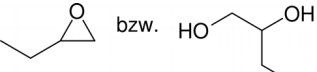
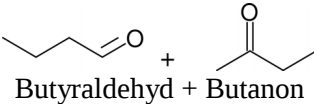
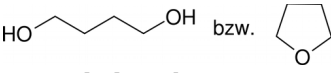
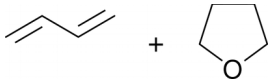
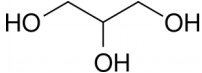
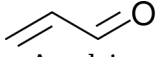
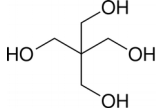
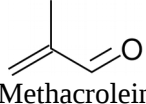
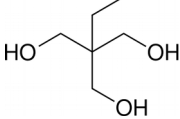
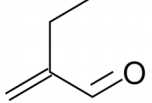
Praktische Durchführung

Auf einem Uhrglas wiegt man ein Teil Probe mit ca. drei Teilen konzentrierter Phosphorsäure zusammen. Beides wird gut vermischt und davon etwa 100 μg in einen Pyrolysetiegel eingewogen. Der Tiegel wird mit etwas gereinigter Quarzwatte abgedeckt und dann das Gemisch bei 500 $^{\circ}\text{C}$ pyrolysiert. Zur Trennung eignet sich eine polare Phase, z.B. 50 m Wax mit 1,2 μm Filmdicke. Detektiert wird für quantitative Bestimmungen mit dem FID.

Auch hier sei darauf hingewiesen, dass man bei dieser Methode mit einer Kontamination mit Phosphorsäure und schwarzen Ablagerungen rechnen muss. Es empfiehlt sich also für diesen Zweck eine separate Trennsäule zu verwenden und außerdem nach der Analysenserie das Pyrolyse-Inlet und den GC-Liner zu erneuern.

Qualitative Auswertung

Bausteine und spezifische Pyrolyseprodukte:

Baustein	Pyrolyseprodukt
 EO bzw. Ethandiol	 Acetaldehyd
 PO bzw. Propandiol	 Propionaldehyd + Aceton
 BuO bzw. Butandiol 1,2	 Butyraldehyd + Butanon
 Butandiol 1,4 bzw. THF	 Butafien + THF
 Glycerin	 Acrolein
 Pentaerythrit	 Methacrolein
 Trimethylolpropan bzw. TMP	 Ethylacrolein

Die hier aufgeführten Pyrolyseprodukte treten ebenso bei der Pyrolyse ohne Zusatz von Phosphorsäure, jedoch meist nicht so selektiv auf.

Es empfehlen sich für die Auswertung am FID Vergleichspolymere mit denen die einzelnen Bestandteile sinnvoll zugeordnet werden können. Alternativ dazu kann man die Peakzuordnung mit MS-Detektion bestimmen.

Quantifizierung mit saurer Pyrolyse

Eine absolute Quantifizierung ist hier nicht möglich bzw. wurde auch noch nicht probiert. Die Bestimmung der Verhältnisse von EO, PO, Glycerin und TMP funktioniert aber gut.

Zuerst müssen die spezifischen Responsefaktoren bestimmt werden. Dazu werden Referenzmaterialien benötigt die die zu bestimmenden Bausteine in den Verhältnissen enthalten die den späteren Proben entsprechen. Erfahrungsgemäß müssen diese Responsefaktoren nur einmal bestimmt werden, sollten aber zumindest bei einer Neuimplementierung überprüft werden.

Bitte beachten Sie, dass bei Bausteinen die, z.B. aufgrund von Verzweigungen, mehrere Abbauprodukte ergeben, diese ggf. summiert werden müssen. So müssen z.B. für die Berechnung des PO-Anteils die Peakflächen von Propionaldehyd und Aceton summiert werden.

Polymeraufbau – Block - Statistisch

Die hier verwendete Methode sollte für viele Polymere gültig sein. Die Schwierigkeit liegt darin geeignete Referenzmaterialien zu finden und die richtigen Peaks für die Auswertung zu lokalisieren.

Rein theoretisch sollten bei einem statistisch aufgebauten Polymer AA, BB und AB-Fragmente entsprechend der Anteile von A und B im Polymer auftreten.

Bei Blockpolymeren können diese in Abhängigkeit von der Blockgröße und den Konzentrationen nur in deutlich geringeren Mengen auftreten.

Statistisches Polymer:

- mit etwa gleich viel Anteil A und B

AAAABBBBABABAABBBABBABBAABAABB

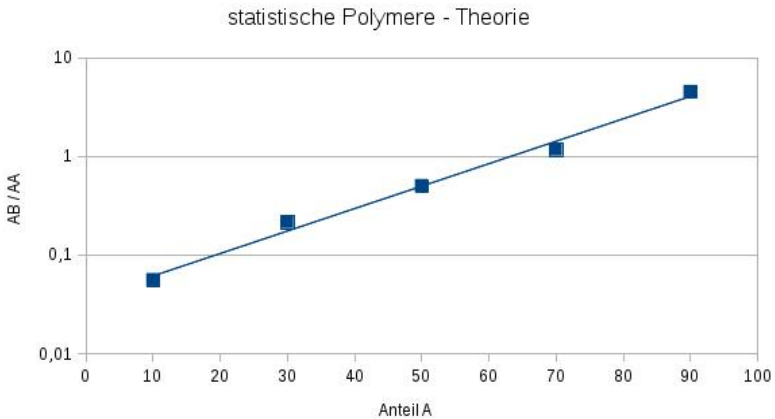
- Mit viel A und wenig B

AAAAAABBAABAAAABBAAAABAAAABBAAAABAA

Blockpolymer:

AAAAAABBBBBBBBBBAAAAAABBBBBBBBBBAAA

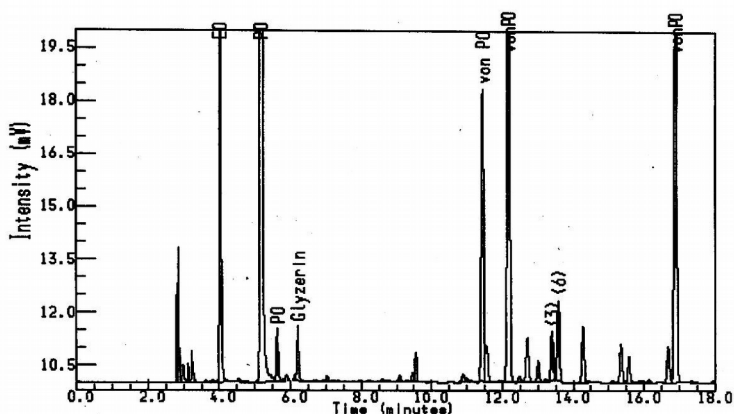
Wie man sieht ergeben sich ganz unterschiedliche Möglichkeiten der Bildung von AA, BB und AB abhängig vom Polymeraufbau. Wenn man nun z. B. den Quotienten von AB und AA gegenüber der Konzentration von A in ein logarithmisches Koordinatensystem aufträgt, dann erhält man eine Gerade die für statistische Polymere gültig ist. Wie man aus der oberen schematischen Darstellung ersehen kann, muss die entsprechende Gerade für Blockpolymere aufgrund der deutliche geringeren AB-Konzentration deutlich tiefer liegen als die für statistische Polymere.



Beispiel für statistische Polymere – theoretisch berechnet.

Wie so oft halten sich die Polymere bei der Pyrolyse nicht immer ganz genau an theoretische Vorgaben. In der Praxis ist die Bildung von AA, BB und AB jedoch von Parametern wie der Bindungsstärke von A-A, B-B und A-B anhängig. Ebenso spielt der Zerfallsmechanismus eine große Rolle. Es muss also immer experimentell geprüft werden, ob eine Bestimmung des Polymeraufbaus möglich ist. Bei chemisch ähnlichen Copolymeren ist die Wahrscheinlichkeit am größten. Bei Polyethern funktioniert das Verfahren deshalb gut. Der Aufwand ist allerdings erheblich, da zumindest ein Mal sehr viele Kalibriermessungen gemacht werden müssen und auch genügend Kalibrierpolymere gebraucht werden.

Acquired on 3-SEP-1991 at 08:39



Beispielchromatogramm eines EO-PO Copolymeren mit Glycerin als Starter. Die mit 3 und 6 bezeichneten Peaks dienen zu Bestimmung des Polymeraufbaus. Getrennt wurde auf einer 50m Wax mit 1,2µm Filmdicke.