

5. Polyamide (PA)

Polyamide sind ebenfalls Polykondensate. Aus Amin und Säure wird bei der Polymerisation jeweils ein Wassermolekül auskondensiert, weshalb es, außer bei den Lactamen, auch hier nicht so einfach möglich ist bei der Pyrolyse wieder die Monomere zu erhalten.

Auch hier gibt es die Möglichkeit durch Zusätze, z.B. von Alkalihydroxiden, das Abbauverhalten bei der Pyrolyse zu beeinflussen.

Analog zu den Polyestern können wieder zwei Arten unterschieden werden. Das sind zum Einen die Polylactame und zum Anderen die Polyamide aus Diamin und Dicarbonsäure.

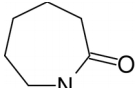
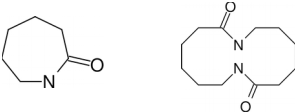
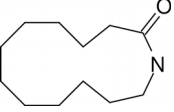
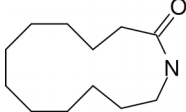
Bezeichnung:

Typ	Bezeichnung	gängige Polymere
Polylactame	PAn, wobei n die Anzahl der C-Atome des Lactams darstellt	PA6 – Caprolactam PA12- Lauryllactam
PA aus Amin und Säure	PAn,m, wobei n die Anzahl der C-Atome des Amins und m die Anzahl der C-Atome der Säure darstellt. m kann auch ein Buchstabe sein	PA6,6 PA4,6 PA6,10 PA6,T ¹⁾ PA6,I ²⁾
Aramide	Beide Komponenten sind aromatischer Natur, wobei sowohl 1,4 (z.B. Kevlar) als auch 1,3 (z.B. Nomex) substituierte Aromaten eingesetzt werden.	

¹⁾Terephthalsäure ²⁾ Isophthalsäure

Poly lactame, Polycaprolactam (PA6) und Poly lauryllactam (PA12)

Poly lactame werden aus den monomeren Lactamen durch Ringöffnung polymerisiert. Da bei der Polymerisation hier keine Kondensation stattfand und Ringe bevorzugt entstehen, sind diese auch die Hauptfragmente bei der Pyrolyse, wobei hauptsächlich die Monomere entstehen.

Polymer	Monomer	Typische Pyrolyseprodukte
PA6	 Caprolactam	
PA12	 Lauryllactam	 Evtl. ist noch das Dimere nachweisbar

Polyamide aus Diamin und Dicarbonsäure

Bei der Pyrolyse von Polyamiden aus Diamin und Dicarbonsäure entstehen aus der Säure und dem Stickstoff des Amins unter Abspaltung von Wasser Nitrile der Säure. Hierbei entstehen eine Reihe gesättigter und vor allem ungesättigter Mononitrile bis zur C-Zahl $n-1$ sowie das Dinitril der Säure. Das Dinitril ist damit auch der Nachweis für die Dicarbonsäure. Eine Ausnahme macht hierbei wieder die Adipinsäure die zum großen Teil als Cyclopentanone detektiert werden kann.

Von den Aminen ist, zumindest bei höherer Pyrolysetemperatur, praktisch nichts nachweisbar. Bei PA6,6 ist das Amin jedoch sehr gut durch die dimeren Pyrolysefragmente identifizierbar.

Je länger die C-Ketten von Amin und Säure sind, umso unübersichtlicher wird das Pyrogramm, da auch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass die C-Ketten statistisch brechen und so eine Vielzahl ungesättigter Verbindungen entstehen.

Pyrolyse mit Alkalizusatz:

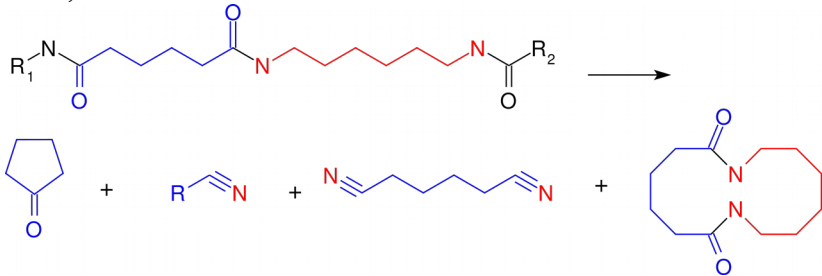
Eine sichere Methode zur Aminidentifizierung, auch für geringe Konzentrationen, ist die Pyrolyse in Gegenwart von Alkali-hydroxiden. Dabei wird das Amin nahezu quantitativ freigesetzt. Man beachte dass hierbei, außer bei Adipinsäure, die Salze der Säuren entstehen und diese dann decarboxylieren. Ein Nachweis der Säure wird dadurch schwer bis unmöglich. Es macht deshalb Sinn sowohl neutral als auch alkalisch zu arbeiten.

Praktische Durchführung von Pyrolysen mit Alkalizusatz:

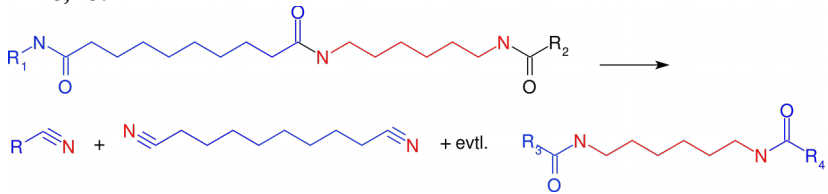
Es gibt verschiedene Möglichkeiten Alkalihydroxide zuzusetzen. Es kann jeweils eine gesättigte Lösung in Methanol im Tiegel zugesetzt werden. Das Lösungsmittel ist von der Pyrolyse schonend zu verdampfen. Deshalb eignet sich Methanol besser. Die Erfahrung zeigt aber, dass sich auch Methanol nicht komplett entfernen lässt und die Trennphase mit dieser Methode recht stark geschädigt wird. Eine weitere Methode besteht darin pulverisierte NaOH mit Quarzwatte zu verkneten und die Probe im Tiegel damit abzudecken. Was am besten funktioniert sollte jeder für sich ausprobieren.

Pyrolyse von Polyamiden unter neutralen Bedingungen:

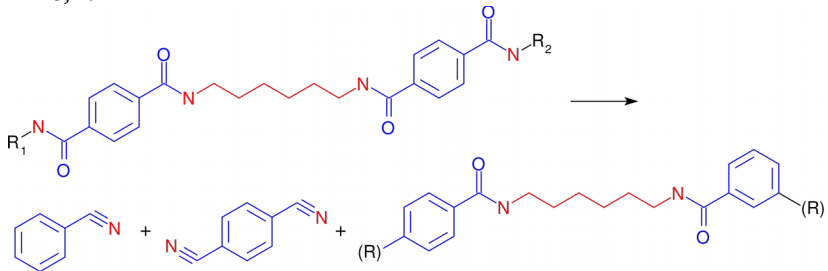
PA 6,6:



PA 6,10:

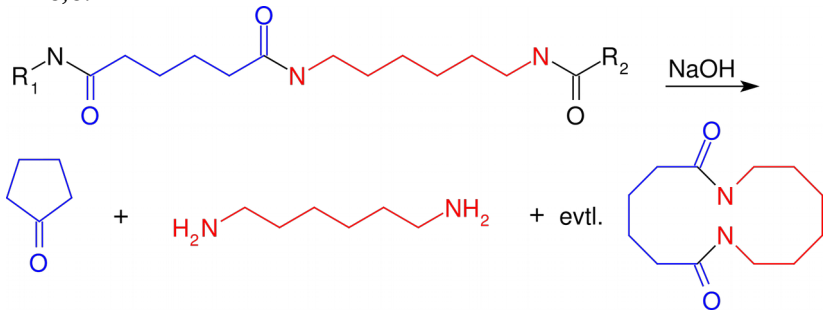


PA 6,T:

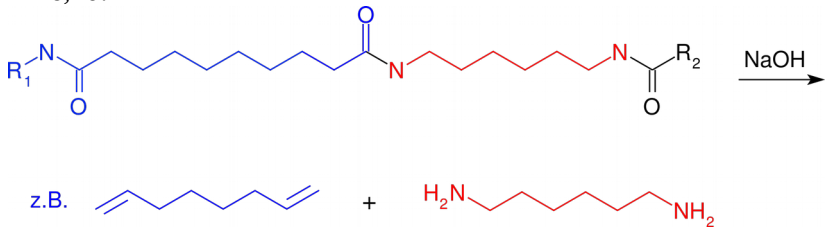


Pyrolyse von Polyamiden mit Zusatz von Alkalihydroxiden:

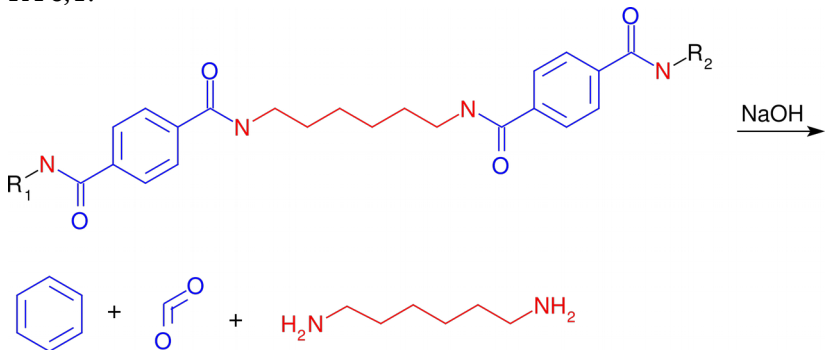
PA 6,6:



PA 6,10:

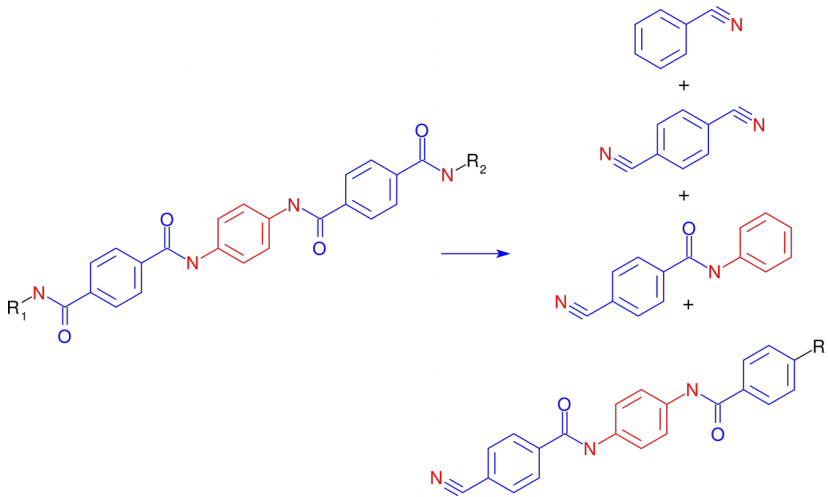


PA 6,T:



Aramid

Mangels großer praktischer Erfahrung hier der Versuch einer Voraussage: Aramide sollten sich analog den Polyamiden aus Säure und aliphatischem Amin verhalten. Weiterhin sind stabile oligomere Fragmente zu erwarten.



Es ist zu erwarten dass stabile dimere Bruchstücke entstehen, die am Ende eine Nitrilgruppe, evtl. auch einen unsubstituierten Aromaten tragen.