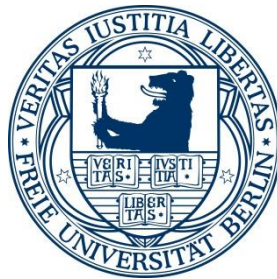


Einsatz neuer thermoanalytischer Verfahren zur Untersuchung  
thermischer und thermo-oxidativer Degradationsmechanismen  
sowie dem Netzwerkaufbau von Polymeren

Kumulative Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von

**Erik Dümichen**

aus Berlin

2015

Diese Arbeit wurde in dem Zeitraum vom 1.10.2012 bis zum 1.10.2015 unter der Leitung von Frau Dr. U. Braun sowie Herr Prof. H. Sturm an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) angefertigt.

1. Gutachter: Prof. H. Sturm

2. Gutachter: Prof. R. Haag

Disputation am 17.12.2015

## Danksagung

Ich danke Frau Dr. Braun von der BAM sowie Herrn Dr. Deglmann und Herrn Dr. Krämer von der BASF SE für die Verwirklichung und die Finanzierung des Projekts im Rahmen dessen ich meine Promotion beginnen konnte.

Besonders möchte ich Herrn Prof. Sturm danken, der immer ein offenes Ohr für mich besaß, egal wie viel Stress er persönlich hatte. Auch möchte ich ihm für die gute Betreuung sowie den guten fachlichen und persönlichen Ratschlägen danken.

Ich möchte meiner Kollegin Frau Schröter danken, die mir bei allen fachlichen und persönlichen Problemen half und mit der ich eine sehr schöne Zeit und Spaß hatte.

Einen großen Dank gilt den Mitarbeitern der Abteilung 6.5: Frau Garchow, Herr Neubert, Frau Kneip, Frau Lorenz sowie Frau Fengler bei der Hilfe der täglichen Laborarbeit sowie bei der fachlichen Beratung.

Ich danke Herrn Rybak für seine tatkräftige Unterstützung und der Hilfe bei der Erstellung von technischen Zeichnungen sowie bei der Programmierung mit MATLAB.

Dank Dr. Fabian und Prof. Dr. Senz konnte ich die TDS-GC-MS in die BAM implementieren, die diese Arbeit erst möglich machte.

Einen Großen Dank an Frau Juritsch, mit ihrer Hilfe konnte jedes Problem mit der TDS schnell und effektiv beseitigt werden.

Ein Dank gilt meiner Kollegin Frau Bajer für die gute Betreuung auf Dienstreisen sowie den gemeinsamen Leidensstunden auf Konferenzen.

Ich möchte mich bei meinen Kolleginnen Frau Schimanowitz und Frau Barthel für die guten und ehrlichen Gespräche bedanken, die wir des Öfteren hatten.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Gaan und dessen Arbeitsgruppe vom Empa, die es mir ermöglichten für zwei Wochen Vergleichsmessungen in die Schweiz zu fahren.

Zu guter Letzt will ich mich bei meiner Freundin Andrea Pitsch und meinen Eltern bedanken, die mich während der ganzen Promotion unterstützen und ohne die ich diese Arbeit nie hätte durchführen können.

## Zusammenfassung

Die Anwendung thermoanalytischer Methoden für die Polymercharakterisierung hat aufgrund der makromolekularen Struktur von Polymeren Vorteile. Es wurden zwei neue thermoanalytische Verfahren entwickelt und deren Einsatz anhand von Anwendungsbeispielen demonstriert, sowie mit etablierten, thermoanalytischen Methoden verglichen.

Für die thermische- und thermo-oxidative Zersetzungsgasanalytik wurde die Thermogravimetrie (TGA) gekoppelt mit der Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TDS-GC-MS). Die Zersetzungsgase der TGA wurden dafür über einen Festphasenadsorber geleitet, auf dem eine repräsentative Auswahl von polymerspezifischen Analyten adsorbiert wurde. Die thermische Extraktion der Analyten erfolgte in der TDS-GC-MS. Dies ermöglichte die Trennung der Analyten sowie die eindeutige Identifizierung mittels charakteristischer Massenfragmentmuster. Sie wurde als TED-GC-MS bezeichnet. Es stellte sich heraus, dass sie sich besonders für die Analyse von komplexen Kohlenwasserstoffgemischen mit Molmassen von mehr als 100 g/mol eignet. In Kombination mit anderen Kopplungstechniken wie beispielsweise die TGA-FTIR/MS, die speziell für die Analyse von kleineren Molekülen verwendet wurde, konnten neue grundlegende Zersetzungsmechanismen entwickelt werden. Es wurde beispielsweise sichtbar, dass sowohl bei der thermischen als auch bei der thermo-oxidativen Degradation von Polyamid 66 (PA 66) Kondensationsreaktionen eine wichtige Rolle spielen. Die Methode erwies sich darüber hinaus als besonders geeignet für die Identifizierung und Quantifizierung von Polymeren in Umweltproben. Es entstand dazu eine erste grundlegende Arbeit für die quantitative Bestimmung von Polyethylen (PE) Mikroplastik in Umweltproben.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine steuerbare beheizbare Zelle eingeführt. Mit ihr war es möglich, mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie (NIR), sich verändernde Netzwerkstrukturen während der Härtung sichtbar zu machen. Vergleichend dazu wurden etablierte, kalorische Messungen durchgeführt. Somit konnten für verschiedene Epoxidsysteme die Aushärtegrade während der Härtung mit variablen Heizraten bestimmt werden. Dadurch konnten Aushärtungskinetiken erstellt werden, die durch isotherme und komplexe Aushärtungsszenarien validiert wurden.

## Abstract

Due to the macromolecular structure of polymers, the application of thermoanalytical methods is advantageous. Thus two new thermoanalytical techniques were developed. The use of these methods was demonstrated on the basis of real examples and the results were compared to established thermoanalytical methods.

For the thermal and thermo-oxidative analysis of gaseous thermal decomposition products the thermogravimetry (TGA) was coupled with thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry (TDS-GC-MS). Therefore, the thermally decomposed gases from TGA were trapped on solid-phase adsorption material. A representative selection of polymer-specific decomposition products is collected on the adsorption material. Subsequently, the thermal extraction of the compounds is carried out with TDS-GC-MS. This enables the separation of the compounds as well as the clear identification with characteristic mass fragment pattern. This method is called TED-GC-MS. As a result this method was well suited for the analysis of complex mixtures of hydrocarbons with molar masses greater than 100 g/mol, which are common in the thermal degradation of polymers. In combination with other coupling techniques such as the TGA-FTIR/MS, which are used preferably for the analysis of small molecules, new fundamental degradation mechanisms could be developed. For instance, it was found that for thermal degradation as well as for the thermo-oxidative degradation of Polyamide 66 (PA 66) condensation reactions play an important role. In addition, this method seemed particularly well suited for the identification and quantification of polymers in environmental samples. For this topic, a new fundamental approach was established that deals with the identification and quantification of polyethylene microplastic in environmental samples.

In the second part of this dissertation, a new externally controlled, heatable cell was introduced. With this cell, it was possible with near-infrared spectroscopy (NIR) to determine changed network structures during the curing of the material. For comparison, established and calorimetric measurements were performed. Thus, it was possible to determine for different epoxy systems the curing degree using variable heating rates during the curing process. Thereby, curing kinetics could be determined which were validated by isothermal and complex curing scenarios.

## Vorwort

In der Vergangenheit zeigte sich, dass sich besonders thermoanalytische Verfahren für die Untersuchung der Degradationsmechanismen sowie dem Netzwerkaufbau von Polymeren eignen. Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein neues thermo-analytisches Verfahren erfolgreich für die Untersuchung der thermischen und thermo-oxidativen Degradationsmechanismen von Polymeren sowie für die Identifizierung und Quantifizierung von Polymeren in Umweltmatrices eingesetzt. Im Rahmen dieser kumulativen Dissertation entstanden dazu 4 Veröffentlichungen:

- I. **E. Duemichen**, U. Braun, R. Senz, G. Fabian, H. Sturm, *Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry*, J. Chromatogr. A **2014**, 1354, 117-128.
- II. **E. Duemichen**, U. Braun, H. Sturm, R. Kraemer, P. Deglmann, S. Gaan, R. Senz, *A new molecular understanding of the thermal degradation of PA 66 doped with metal oxides: Experiment and computation*, Polym. Degrad. Stab. **2015**, 120, 340-356.
- III. **E. Duemichen**, U. Braun, R. Kraemer, P. Deglmann, R. Senz, *Thermal extraction combined with thermal desorption: A powerful tool to investigate the thermo-oxidative degradation of polyamide 66 material*, J. Anal. Appl. Pyrolysis **2015**, 115, 288-298.
- IV. **E. Dümichen**, A.-K. Barthel, U. Braun, C. G. Bannick, K. Brand, M. Jekel, R. Senz, *Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples using a thermal decomposition method*, Water Research, 2015, 85, 451-457.

Die in situ Untersuchung des Netzwerkaufbaus von Polymeren mit spektroskopischen Methoden erlaubt die direkte Erfassung von strukturellen Veränderungen. Es wurde ein neues thermoanalytisches Verfahren eingesetzt, mit dem es möglich ist, die Aushärtung von Epoxidharzen während des Aushärtens zu beobachten sowie Aushärtungskinetiken mit variablen Heizraten zu bestimmen. Dazu entstand eine Veröffentlichung:

- V. **E. Duemichen**, M. Javdanitehran, M. Erdmann, V. Trappe, H. Sturm, U. Braun, G. Ziegmann, *Analyzing the network formation and curing kinetics of epoxy resins by in situ near-infrared measurements with variable heating rates*, Thermochim. Acta **2015**, 616, 49-60.

In der Zeit meiner Dissertation entstanden mit meiner Unterstützung zwei weitere Publikationen, die jedoch nicht mehr Bestandteil dieser kumulativen Arbeit sind. Die erste Publikation ist die Zusammenfassung der von mir erstellten Bachelorarbeit:

- VI. H. Seefeldt, **E. Duemichen**, U. Braun, *Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate: thermal and thermo-oxidative effects*, Polym. Int. 2013, 62, 1608-1616.

Die Zweite Publikation entstand in Zusammenarbeit mit der TU-Clausthal:

- VII. M. Javdanitehran, D. C. Berg, **E. Duemichen**, G. Ziegmann, *An iterative approach for isothermal curing kinetics modelling of an epoxy resin system*, Thermochim. Acta **2015**, (Revisions).

# Inhaltsverzeichnis

1	Polymere.....	1
1.1	Polyamide.....	2
1.2	Polyethylen.....	3
1.3	Epoxidharze.....	5
2	Grundlagen zur Strukturaufklärung von Polymeren.....	7
2.1	Schwingungsspektroskopie.....	7
2.2	Massenspektrometrie.....	9
3	Untersuchung der thermischen und thermo-oxidativen Degradation von Polymeren ...	11
3.1	Degradation von Polymeren.....	12
3.2	Stabilisierung von Polymeren.....	15
3.3	Thermoanalytische Verfahren zur Untersuchung der Degradation von Polymeren .	17
3.3.1	Thermogravimetrie (TGA).....	18
3.3.2	Thermogravimetrie gekoppelt mit der Infrarotspektroskopie (TGA-FTIR).....	19
3.3.3	Thermogravimetrie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (TGA-MS).....	21
3.3.4	Pyrolyse gekoppelt mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC-MS).....	22
3.3.5	Thermoextraktions-Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC-MS).....	24
3.4	Veröffentlichungen.....	26
3.4.1	I. Veröffentlichung.....	26
3.4.2	II. Veröffentlichung.....	27
3.4.3	III. Veröffentlichung.....	29
3.4.4	IV. Veröffentlichung.....	30
4	Untersuchung des Netzwerkaufbaus von Polymeren.....	32
4.1	Netzwerkaufbau von Polymeren (Epoxiden).....	32
4.2	Thermoanalytische Verfahren zur Untersuchung des Netzwerkaufbaus von Polymeren.....	36
4.2.1	Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK/DSC).....	36
4.2.2	NIR-Zelle.....	38
4.3	Veröffentlichungen.....	42
4.3.1	V. Veröffentlichung.....	42
5	Zusammenfassung.....	44
	Literaturverzeichnis.....	48
	Abkürzungsverzeichnis.....	60
	Symbolverzeichnis.....	61



Gesamtliste der Veröffentlichungen.....	63
Referierte Veröffentlichungen .....	63
Vorträge.....	64
Poster/Nicht-referierte Veröffentlichungen .....	65

# 1 Polymere

Polymere sind Makromoleküle, die aus sich wiederholenden Einheiten kleiner Molekulargewichte aufgebaut sind (IUPAC).<sup>[1]</sup> Die kleineren Untereinheiten sind die Monomere. Polymere, die aus einer einzigen Monomersorte aufgebaut sind, werden als Homopolymere bezeichnet. Beim Aufbau aus verschiedenen Monomeren wird von Co- oder Heteropolymeren gesprochen. Bei Blockcopolymeren handelt es sich um linear vernetzte Segmenteinheiten, die jeweils aus einer Monomersorte aufgebaut sind. Erfolgt eine Seitenkettenanknüpfung über mittelständige Kettenglieder, wird es als Propfcopolymer bezeichnet.<sup>[2-3]</sup>

Es existieren sowohl natürliche Polymere, wie beispielsweise Proteine, Cellulose oder DNA als auch künstliche Polymere, die in großen Mengen seit Mitte des 20. Jahrhunderts für die Industrie als auch für den Haus- und Heimbereich hergestellt werden. 2013 betrug die Weltjahresproduktion etwa 299 Millionen Tonnen.<sup>[4]</sup>

Polymere können aufgrund ihrer Struktur und Vernetzungsart in drei Klassen eingeteilt werden: den Thermoplasten, den Elastomeren und den Duromeren.

Thermoplaste sind linear aufgebaute Makromoleküle, die über physikalische Verwicklungen, aber auch über Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder van der Waals-Kräften geordnet sind. Sie können amorph oder semikristallin sein. Aufgrund ihrer rein physikalischen reversiblen Vernetzung sind sie thermisch verformbar und können deshalb durch Spritzgießen, Formpressen, Kalandrieren oder Extrusion in die gewünschte Bauteilform gebracht werden.<sup>[5]</sup>

Beispiele für thermoplastische Polymere sind die Polyolefine wie das Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), die in verstärktem Maße für Verpackungsmaterialien eingesetzt werden und zusammen ca. 50% der Weltjahresproduktion in Europa ausmachen.<sup>[4]</sup> Weitere Thermoplasten sind die Polyamide, die als Konstruktionswerkstoffe in Kombination mit Glas- oder Kohlefasern oder als reine Fasern für beispielsweise Zahnbürsten oder Netze eingesetzt werden.

Elastomere sind aus geknäulten Makromolekülen aufgebaut. Die Elastizität beruht auf der bei einer Zugbelastung führenden Streckung bzw. Entflechtung des Polymerknäuels, das bei einer Entlastung wieder in den statistisch bevorzugten Zustand relaxiert. Im Gegensatz zu den Thermoplasten führt eine thermische Behandlung nicht zum Schmelzen sondern zu einer Zersetzung des Materials. Eines der wichtigsten Elastomere ist der Naturkautschuk mit dem Monomer 2-Methylbuta-1,3-dien (Isopren). Die Vernetzung der Polyisoprenketten für die Bauteilformung erfolgt über die Vulkanisation mit Schwefel. Das wichtigste synthetische

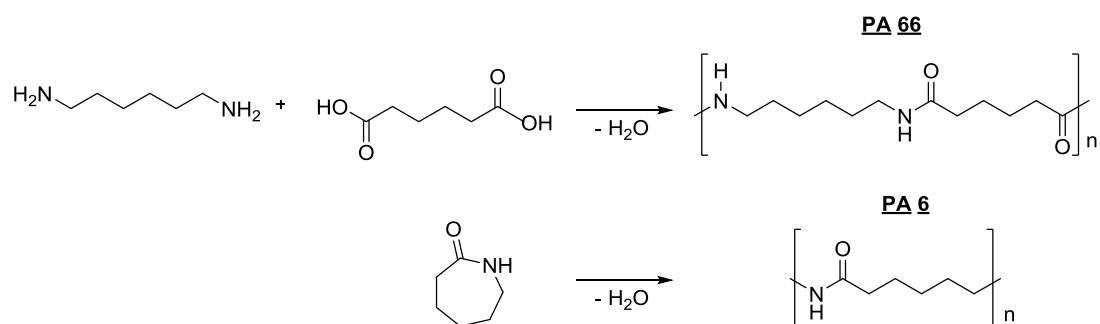
Elastomer ist der Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und in Kombination mit Ruß als Fahrzeugreifen Verwendung findet.<sup>[6]</sup>

Duromere oder auch Duroplaste sind chemisch engmaschig vernetzte, kovalent gebundene Makromoleküle. Ähnlich der Elastomere kommt es bei einer thermischen Behandlung oberhalb der Zersetzungstemperatur nicht zu einem Schmelzen, sondern zu einer Zersetzung. Sie sind meist schwer verformbar, hart und spröde. Eine weitere Nachbearbeitung ist daher nur mechanisch möglich, weshalb sie in der Regel schon in der korrekten Form hergestellt werden. Der flüssige Anfangszustand ermöglicht die Herstellung komplexer Formen sowie die Kombination mit anderen Komponenten wie Glasfasern oder Kohlfasern für die Herstellung von Compositmaterialien mit hervorragenden Leichtbaueigenschaften. Wichtige Duromere sind beispielsweise die Phenolharze, die auch als Bakelite bezeichnet werden, sowie Epoxidharze. Die Vernetzung dieser Monomere erfolgt meist durch die Zugabe von Härtern und/oder Katalysatoren bei erhöhter Temperatur.

Der Fokus dieser Arbeit liegt vor allem auf den Polyamiden (PA), dem Polyethylen (PE) und den Epoxidharzen, weshalb diese Materialien in den nachfolgenden Kapiteln noch einmal gesondert betrachtet werden sollen.

## 1.1 Polyamide

Polyamide (PA) sind teilkristalline Thermoplasten, die als Vernetzungsmerkmal eine Amidbindung aufweisen. Die Monomere können rein aliphatisch, rein aromatisch oder ein Gemisch aus beiden sein, wobei aromatische Amide (Aramide) wie das Poly(p-phenylenterephthalamid) (PPTA, Kevlar) eine sehr hohe Temperaturbeständigkeit besitzen. Die beiden wichtigsten Vertreter sind jedoch das Polyamid 6 (PA 6) und 66 (PA 66, Abb. 1).



**Abb. 1 Schematische Darstellung von Polyamide 6 und 66**

Beide unterscheiden sich nur wenig in ihrer Struktur jedoch grundsätzlich in ihrem Synthese- und Abbauverhalten.<sup>[7]</sup> Während PA 6 durch Polykondensation von ε-Caprolactam entsteht,

wird PA 66 durch Polykondensation von Adipinsäure und 1,6-Hexdiamin gebildet. Es entsteht dabei zunächst das sogenannte AH-Salz, welches unter Druck und Wärme zu PA 66 polymerisiert wird. Typische Bedingungen sind Drücke um die 18 bar bei Temperaturen von 212 – 250 °C.<sup>[8]</sup>

Die Amidbindung macht Polyamide polar und kann durch hydrophile Wechselwirkung zu einer erheblichen Menge an Wassereinlagerung führen. Bei voller Sättigung mit einer rel. Luftfeuchte von 50 % kann der Wassergehalt bei 23 °C zwischen 8 – 9 % liegen (PA 66).<sup>[9]</sup>

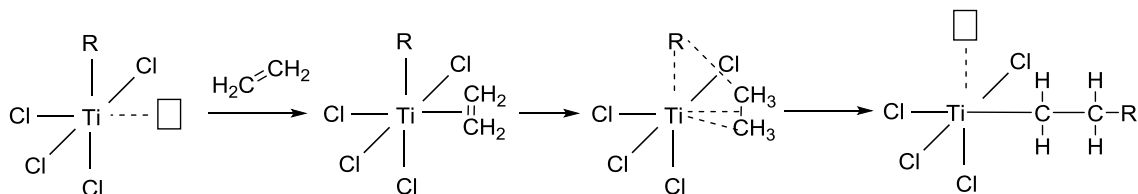
PA 6 und 66 sind in ihrem chemischen Aufbau und vielen Eigenschaften sehr ähnlich. Sie zeigen jedoch geringe Unterschiede, die zu unterschiedlichen Applikationen führen. Der Schmelzpunkt von PA 66 (Smp.: 265°C) ist um 40 °C höher als der des PA 6 (Smp.: 228 °C).<sup>[10]</sup> Die Wasseraufnahme von PA 6 ist im Vergleich um etwa 10 % höher als die vom PA 66. Dies ist damit zu begründen, dass sich beim PA 66 die Amidgruppen so gegenüberliegen, dass jede funktionelle Gruppe ohne Deformation eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen kann. Beim PA 6 ist dies nur für jede zweite Amidgruppe möglich. Diese Eigenschaftsunterschiede bewirken, dass für Spritzgussteile in der Automobilindustrie, die in Kontakt mit heißen Glykol-Wasser-Mischungen kommen, ausschließlich glasfaserverstärktes PA 66 eingesetzt wird. Bei Teilen mit besonderen Oberflächenqualitäten, wie Kühlergrills oder Motorabdeckungen wird hingegen glasfaserverstärktes PA 6 verwendet.<sup>[11]</sup>

Beide werden sowohl als Faser als auch als Formteil eingesetzt. Sie besitzen gute Materialeigenschaften wie eine gute Beständigkeit gegen Öl und Lösungsmittel, eine hohe Ermüdungs- und Abrasionsbeständigkeit, eine geringe Reibung sowie eine gute thermische Beständigkeit und eine hohe Formstabilität. Deshalb werden sie beispielsweise als Zahnrad in verschiedenen Getrieben, als Gehäuse für elektrische Geräte, als Rohr, als Rollenlagerkäfig, als Teil im Motor, als Wasserpumpenrad, als Lüfter aber auch in Form von Fasern als Strumpfhosen eingesetzt.<sup>[12]</sup>

## 1.2 Polyethylen

Polyethylen (PE) gehört zu den Polyolefinen, den rein aliphatischen teilkristallinen Thermoplasten. Als Monomer wird gasförmiges Ethen eingesetzt. Anfänglich wurde PE nur mit dem I.C.I-Hochdruckverfahren über eine radikalische Polymerisation hergestellt. Angewendet wurden Drücke von 1000 – 3000 bar bei 150 - 200 °C. Als Radikalstarter diente Sauerstoff (0,05 – 0,1%), das thermolabile Peroxide bildet, die zu radikalischen Spezies zerfallen. Die hohen Drücken sind notwendig, um eine möglichst hohe Konzentration an Ethen zu gewähr-

leisten, da reaktionsfähige Zentren sich gegenseitig schnell vernichten können. Die hohe Temperatur ist notwendig, um die radikalischen Reaktion mittels Sauerstoff zu starten.<sup>[13]</sup> Radikalische Reaktionen führen in verstärktem Maße zu verzweigten PE mit niedriger Dichte ( $0,915 - 0,935 \text{ g cm}^{-3}$ ), dem *low density* PE (LDPE) mit Molekulargewichten von  $10 - 20 \text{ kg mol}^{-1}$ .<sup>[10]</sup> Durch den Einsatz von metallorganischen Ziegler-Katalysatoren auf Basis von Alkylaluminium-Verbindungen mit Übergangsmetallchloriden wie  $\text{TiCl}_4$  konnten Polymerisationen bei ca.  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Normaldruck bzw.  $5 \text{ MPa}$  realisiert werden.<sup>[14]</sup> Durch den Einsatz von  $\text{MgCl}_2$  als Trägermaterial konnte die Aktivität der Katalysatoren durch die Bildung von aktiven Titanzentren erheblich verstärkt werden. Der Mechanismus der Polymerisation scheint weitestgehend unstrittig (Abb. 2).<sup>[10, 14-15]</sup> Das aktive Zentrum ist das Titan, an dem über eine  $\sigma$ -Bindung ein Alkylrest gebunden ist. Das Ethen koordiniert über eine  $\pi$ -Bindung an das Titan. Es folgt die Insertation des Ethens in die Titan-Alkyl-Bindung. Dies führt zu einem Wachsen der Alkylkette und zur Bildung einer neuen vakanten Position.



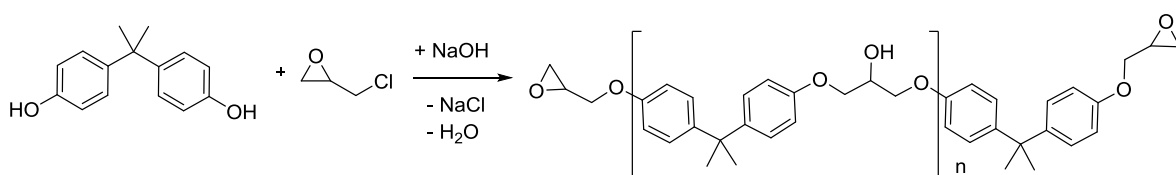
**Abb. 2 Schematische Darstellung der katalytischen Polymerisation von Polyethylen mit Titan-basierten Katalysatoren**

Aufgrund der katalytischen Polymerisation und den milden Reaktionsbedingungen bildet sich lineares PE mit einer Dichte von ca.  $0,960 \text{ g cm}^{-3}$  und hohen Molekulargewichten zwischen  $200 - 400 \text{ kg mol}^{-1}$ . Die Einstellung des Molekulargewichts kann über die Zugabe von Wasserstoff gesteuert werden. Es wird als *high density* PE (HDPE) bezeichnet.

Aufgrund der breiten Variation von PE lässt es sich für die unterschiedlichsten Zwecke einsetzen. Verglichen mit anderen Polymeren besitzt es eine geringe Dichte, eine relativ geringe Steifigkeit und Festigkeit, hohe Zähigkeit und Bruchdehnung, ein gutes Reib- und Verschleißverhalten sowie sehr gute elektrische und dielektrische Eigenschaften. Die Wasseraufnahme ist sehr gering. Die Durchlässigkeit für Sauerstoff, Kohlensäure und viele Geruchs- und Aromastoffe ist relativ hoch. Es ist beständig gegen saure- und alkalische Lösungsmittel, quillt jedoch beim Einsatz von aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln. Größtenteils wird PE als Verpackungsmaterial eingesetzt (vor allem LDPE). HDPE wird beispielsweise als Druckrohr für die Trink- und Abwasserversorgung sowie für Flaschenkästen und Abfalltonnen verwendet.<sup>[9]</sup>

### 1.3 Epoxidharze

Epoxidharze sind Verbindungen mit Oxirangruppen (Epoxidgruppe). Diese besitzen eine sehr hohe Ringspannung und sind deshalb sehr reaktiv. Epoxidharze können mit sich selbst (Homopolymerisation) sowie mit anderen funktionellen Gruppen reagieren und vernetzen. Das Harz mit der stärksten Verwendung ist der Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA oder BADGE). Dieser entsteht durch eine zwei Stufen Reaktion von 4-[2-(4-Hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol auch bekannt als Bisphenol A mit 1-Chlor-2,3-epoxypropan (Epichlorhydrin) (Abb. 3). Der erste Schritt ist die basenkatalysierte Kupplung von Epichlorhydrin mit Bisphenol A zu einem Halogenalkohol. Nach Umsetzung mit einem stöchiometrischen Gehalt einer basischen Mischung aus Natriumhydroxid, Lithium- und quaternären Ammoniumsalzen erfolgt die Dehydrohalogenierung. Der Zustand (fest, flüssig) des Harzes ist abhängig vom Polymerisationsgrad  $n$ . Für gewöhnlich ist dieser sehr gering und liegt bei ca. 0,2.<sup>[16]</sup> Bei Raumtemperatur sind die Monomere ( $n \approx 0$ ) kristalline Feststoffe und flüssig, bei Werten von bis zu  $n = 0,5$ . Bei  $n > 0,5$  handelt es sich um amorphe Feststoffe.<sup>[17]</sup> Weitere gängige Harze sind beispielsweise auf Basis von Bisphenol F. Diese besitzen eine sehr niedrige Viskosität und werden deshalb überwiegend als funktionelle Verdünner in lösungsmittelfreien Beschichtungen eingesetzt. Bei Novolaken handelt es sich um Verbindungen, die säurekatalysiert über Phenole (im Überschuss) mit Formaldehyd dargestellt werden. Die Phenolgruppen können ebenfalls mit Epichlorhydrin zu multifunktionalen Novolak Harzen funktionalisiert werden. Diese weisen eine erhöhte Temperaturbeständigkeit auf und werden deshalb beispielsweise als Compositmaterial in der Luftfahrtindustrie, als Speichertank oder als Pumpenbeschichtung verwendet.



**Abb. 3 Darstellung des Bisphenol-A-diglycidylethers (DGEBA)**

Um das Harz 3-dimensional zu vernetzen bzw. zu härten werden verschiedene Härter eingesetzt. Mit ihnen können sowohl die Art der Vernetzung (chemische Gruppen) sowie die gewünschten Bedingungen (Temperaturbereich des Härtens, Kinetik, Viskosität) als auch die Eigenschaften des fertig ausgehärteten Harzes kontrolliert werden.<sup>[16]</sup>

Epoxidharze können mit katalytisch wirkenden oder coreaktiven Härtern vernetzt werden. Coreaktive Härter sind meist Verbindungen, die ein aktiviertes Proton besitzen. Dazu zählen

Verbindungen wie Amine, Amide, Alkohole, Säuren und Anhydride. Diese reagieren mit dem Harz über eine Polyadditionsreaktion zu einem Amin, Ether oder Ester. Die aliphatischen, Amin basierte Härter sind sehr reaktiv und haben eine geringe Beständigkeit. Aromatische Amine sind hingegen weniger basisch und sind somit weniger reaktiv und benötigen höhere Härtungstemperaturen sowie längere Reaktionszeiten. Alkohole und Anhydride sind für gewöhnlich weniger reaktiv als die Amine und benötigen noch höhere Härtungstemperaturen sowie längere Reaktionszeiten.

Durch die Zugabe von Katalysatoren wie tertiäre Amine oder Imine kann die Reaktionszeit beschleunigt werden. Katalytisch wirkende Härter sind meist anionische- und kationische Initiatoren. Diese werden genutzt, um die Harze zu homopolymerisieren. Als anionische Initiatoren kommen beispielsweise sekundäre oder tertiäre Amine sowie Imine und Metalloxide zum Einsatz. Kationische Initiatoren sind beispielsweise die Halogenverbindungen von Metallen wie Zinn, Zink und Eisen. Die Komplexe von  $\text{BF}_3$  zählen zu den wichtigsten kationischen Initiatoren.<sup>[18]</sup>

Um die Viskosität und damit die Gieß- und Fließeigenschaften der Epoxide zu beeinflussen, können zusätzlich reaktive und nicht reaktive Verdünner zugesetzt. Reaktive Verdünner können beispielsweise aliphatische oder cykloaliphatische Glycidylether<sup>[19]</sup> aber auch Styrol<sup>[20]</sup> sein. Als nicht reaktive Verdünner können Benzylalkohole und Phenole verwendet werden, welche sich bei erhöhten Temperaturen mit den Hydroxylgruppen vernetzen können (Etherbildung).<sup>[21]</sup>

## 2 Grundlagen zur Strukturaufklärung von Polymeren

Um strukturelle Veränderungen der Polymere, sei es bei der Degradation oder beim Netzwerkaufbau, zu beobachten sind Messmethoden notwendig, um diese sichtbar zu machen. Schwingungsspektroskopische<sup>[22-23]</sup> Verfahren wie die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)<sup>[24-27]</sup>, die Nahinfrarotspektroskopie (NIR)<sup>[28-32]</sup> und die RAMAN-Spektroskopie<sup>[33-35]</sup> aber auch die Massenspektrometrie<sup>[36-37]</sup> zeigten sich dafür in der Vergangenheit als besonders geeignet.

### 2.1 Schwingungsspektroskopie

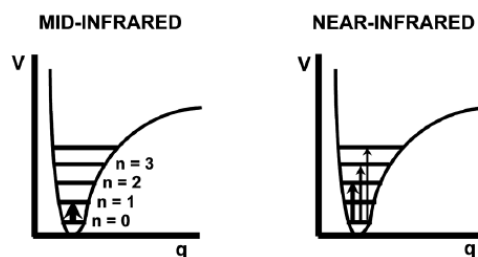
Zu den schwingungsspektroskopischen Untersuchungsmethoden zählen die Nahinfrarotspektroskopie (NIR), die IR-Spektroskopie mit mittlerem Infrarot (MIR) und die Raman-Spektroskopie. Bei allen der Methoden sind molekulare Schwingungen verantwortlich für die Herkunft der Signale in den Spektren. Bei den Schwingungen wird grundsätzlich in Valenz- und Deformationsschwingungen unterschieden. Bei Valenzschwingungen ändern sich die Bindungsabstände und bei Deformationsschwingungen der Bindungswinkel. Während bei der Raman-Spektroskopie die Lichtadsorption auf einem Streueffekt (engl.: scattering) einer monochromatischen Lichtquelle beruht, basieren die NIR- und MIR-Spektroskopie auf einer Absorption einer breitbandigen Lichtquelle. Eine Wechselwirkung von mittlerer- und nahinfraroter Strahlung mit einem schwingenden Molekül ist nur möglich, wenn der elektrische Vektor der Strahlung mit derselben Frequenz oszilliert, wie das Dipolmoment des molekularen Oszillators. Somit ist eine Schwingung NIR/MIR-aktiv, sofern sich das Dipolmoment durch die Schwingung ändert. Bei der RAMAN-Spektroskopie hingegen kann eine Absorption einer Schwingung nur bei einer veränderten Polarisierung durch eine Schwingung beobachtet werden. Beide Techniken sind dadurch komplementär, symmetrische Schwingungen ohne Dipolmomentsänderungen sind somit NIR/MIR-inaktiv, führen jedoch zu einer starken Absorptionsbande bei der RAMAN-Spektroskopie.<sup>[22]</sup>

Die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$  kann über das Modell des harmonischen Oszillators mit der Federkonstante  $D$  und der reduzierten Masse  $\mu$  wie folgt berechnet werden:



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

Es ist zu sehen, dass die Schwingungsfrequenz stark abhängig ist von der Struktur bzw. den molekularen Massen, was die Grundlage der Schwingungsspektroskopie für die Strukturanalyse ist. Für harmonische Oszillatoren sind die erlaubten Energieniveaus diskret und äquidistant. Energieübergänge sind nur zwischen benachbarten Energieniveaus möglich ( $\Delta n = \pm 1$ ). Nach der Boltzmann-Verteilung befinden sich die meisten Moleküle bei Raumtemperatur im Grundzustand  $n=0$  und besitzen die Nullpunktsenergie. Somit sind diskrete Übergänge von  $n=0$  zu  $n=1$  vorherrschend. Für größere Amplituden ist das Modell des harmonischen Oszillators jedoch unzureichend. Gründe dafür sind Abstoßungskräfte zwischen den Atomen sowie die Möglichkeit der Dissoziation bei wachsendem Schwingungsabstand.<sup>[22]</sup>



**Abb. 4** Bevorzugte Schwingungsübergänge bei der IR- (Links) und der Nahinfrarot-Spektroskopie (Rechts) am Modell des unharmonischen Oszillators (übernommen aus<sup>[22]</sup>)

Beim unharmonischen Oszillator sind die Energieniveaus nicht mehr äquidistant und die Energiepotentialkurve kann durch eine asymmetrische Morse-Funktion beschrieben werden.<sup>[38]</sup> Dadurch sind nun weitere Übergänge größer als 1 erlaubt:  $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ . Diese werden jeweils als erste, zweite, dritte, etc. Obertöne bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt jedoch signifikant mit steigendem Oberton ab, sodass Absorptionsbanden der jeweiligen Obertöne nur noch geringere Intensitäten besitzen.

Die NIR- und MIR-Spektroskopie unterscheiden sich hinsichtlich des absorbierten Wellenlängenbereichs. Der NIR-Bereich erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von  $\lambda = 0,8 - 2,5 \mu\text{m}$  ( $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) gefolgt vom energieärmeren IR-Bereich, der von  $2,5 - 25 \mu\text{m}$  ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) reicht. Wie in Abb. 4 zu sehen dominieren im MIR-Spektrum Absorptionsbanden, die den ersten Obertönen zugeordnet werden können. Dies präferiert die MIR-Spektroskopie für die Strukturanalytik, da die funktionellen Gruppen einer konkreten Bande zugeordnet werden können. Bei der NIR-Spektroskopie werden die Spektren hingegen von

Absorptionsbanden dominiert, die durch Obertöne und Kombinationsschwingungen entstehen. Dies erschwert die strukturellen Aussagen. Den Durchbruch erlangte die NIR-Spektroskopie erst mit der Einführung von chemometrischen Methoden, die eine sichere quantitative sowie qualitative Auswertung ermöglichen.<sup>[39]</sup>

Durch Einführung von Fourier transformierten (FT) Geräten konnte ein weiterer Durchbruch in Bezug auf die Anwendbarkeit der NIR- und MIR-Spektroskopie gemacht werden. Diese ermöglichen den Einsatz von polychromatischem Licht und die schnelle anschließende Berechnung des Spektrums über das sich durch Wellenüberlagerung ergebende Interferogramm. Dies macht den Einsatz für die online Strukturanalytik von Reaktionen möglich.

## 2.2 Massenspektrometrie

In der Massenspektrometrie kommt es zur Bildung von gasförmigen Ionen, die nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ) getrennt und erfasst werden. Bei den Ionen handelt es sich meist um radikale Kationen ( $M^+$ ), die durch Elektronenentzug des Analyten  $M$  entstehen. Die Bildung von anionischen Radikalen  $M^-$  durch die Zufuhr von Elektronen ist sehr selten und wird ausschließlich für elektronegative Analyten verwendet. Durch das Zufügen oder Entfernen von Ionen an den Analyten können sogenannte Quasimolekülionen erzeugt werden, die sowohl positiv als auch negativ sein können.<sup>[37]</sup>

Die detektierten Masse-zu-Ladung-Verhältnisse sind charakteristisch für die jeweiligen Analyten und erlauben Rückschlüsse auf die molekulare Struktur. Generell existieren zwei unterschiedliche Ansätze, um Strukturanalysen durchzuführen. Diese Ansätze ziehen gänzlich unterschiedliche Ionisierungsmethoden sowie Massenanalysatoren mit sich.

Eine Strukturaufklärung durch die Bestimmung des exakten Molekulargewichts erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung sowie strukturelle Eigenschaften zurück zu führen wie z.B. durch die Bestimmung von Doppelbindungsäquivalenten. Für die Bestimmung des Molekulargewichts ist es von Vorteil, wenn es bei der Ionisation zu einer geringen Fragmentierung kommt, um eine möglichst hohe Ausbeute an unfragmentierten Analytionen zu generieren. In der Regel werden dafür sogenannte weiche Ionisierungsmethoden eingesetzt wie die chemische Ionisation (CI) oder die Matrix-unterstützte Laser Desorption/Ionisation (MALDI), bei denen die Ionisation über ein zuvor ionisiertes Gas bzw. Matrix durchgeführt wird. Für die hohe Massengenauigkeit werden hochauflösende Massenanalysatoren benötigt, wie die Sektorfeldgeräte (meist doppelfokussierend) oder der Flugzeitmassenanalysator (TOF). Während die Analytionen bei Sektorfeldgeräten durch die Ablenkung im elektrischen und/oder magnetischen Feld getrennt werden, beruht die Trennung im Flugzeitmassenanalysator (engl.: Time-of-flight, TOF) auf den unterschiedlichen Flugzeiten. Diese ergibt sich

durch die Beschleunigung der Ionen in einem elektrischen Feld, wobei die Ionen abhängig von der Masse und der Ladung unterschiedliche kinetische Energie erhalten, die zu unterschiedlichen Flugzeiten führen. Es zeigte sich, dass sich besonders die Kombination aus MALDI und TOF für die Polymeranalytik, aufgrund der möglichen gasförmigen Überführung und Ionisierung von Makromoleküle und die Bestimmung hoher Molekulargewichte, eignet.<sup>[40-</sup>

<sup>41]</sup> Ein großer Nachteil dieser Geräte ist der hohe wirtschaftliche Kostenaspekt, der in der Regel eine Routineanwendung ausschließt.

Ein zweiter komplett gegensätzlicher Ansatz Strukturinformationen über die Massenspektrometrie zu erhalten, ist die Fragmentierung des Analyten in möglichst viele Teilstücke. Mit Hilfe der Fragmente sowie der Intensitäten der Fragmente zueinander ist es möglich mit relativ hoher Genauigkeit Verbindungen zu bestimmen bzw. Strukturinformationen zu erhalten. Als Ionisierungsmethode wird dafür vorrangig die Elektronenstoß-Ionisation (EI) eingesetzt. Dabei werden Elektronen mit einer Energie von 70 eV auf den Analyten geschossen, die zu einer Fragmentierung sowie zu einer Ionisierung und damit zur Bildung von radikalischen Kationen ( $M^+$ ) führt. Aufgrund des günstigen Fragmentanzahl-Ionisierungsenergieverhältnisses bei einer Energie von 70 eV konnte sich international auf diese Ionisierungsenergie geeinigt werden. Dies hat den großen Vorteil, dass Datenbanken aufgebaut werden konnten, die unabhängig vom Gerät genutzt werden können. Da nun eine hohe Massengenauigkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt, werden als Massenanalysatoren im Vergleich zur hochauflösenden Massenspektrometrie, kostengünstigere und raumsparende Quadrupolanalysatoren eingesetzt. Dabei handelt es sich um vier planparallele Stäbe an denen eine Gleichspannung und ein überlagerte Wechselspannung anliegt. Dies führt zu einer Ablenkung der Ionen auf Kreisbahnen. Je nach Einstellung der Spannungsverhältnisse entstehen abhängig vom Masse-Ladungsverhältnis stabile und nicht stabile Kreisbahnen, wobei nur Massen-zu-Ladungsverhältnisse, die eine stabile Kreisbahn besitzen, den Detektor erreichen.<sup>[42]</sup> Die EI in Kombination mit dem Quadrupolanalysator ist, aufgrund der geringeren wirtschaftlichen Kosten sowie dem raumsparenden Design, die routinemäßig am häufigsten eingesetzte Form der Massenspektrometrie. Durch die mögliche Verwendung von Spektrendatenbanken, bietet sie erhebliche Vorteile und wurde im Rahmen diese Dissertation ausschließlich verwendet.

Der Massenspektrometrie geht meist eine chromatographische Trennung voraus. Speziell für die Analyse von gasförmigen Komponenten hat sich der Einsatz von Kapillarsäulen bewährt. Kapillarsäulen sind dünne Quarzglaskapillaren ummantelt mit einer Polyimidschicht. In der Regel sind sie zwischen 30 – 60 m lang und besitzen einem Durchmesser zwischen 200 – 500  $\mu\text{m}$  mit einer Adsorbierschicht auf der Oberfläche.

### 3 Untersuchung der thermischen und thermo-oxidativen Degradation von Polymeren

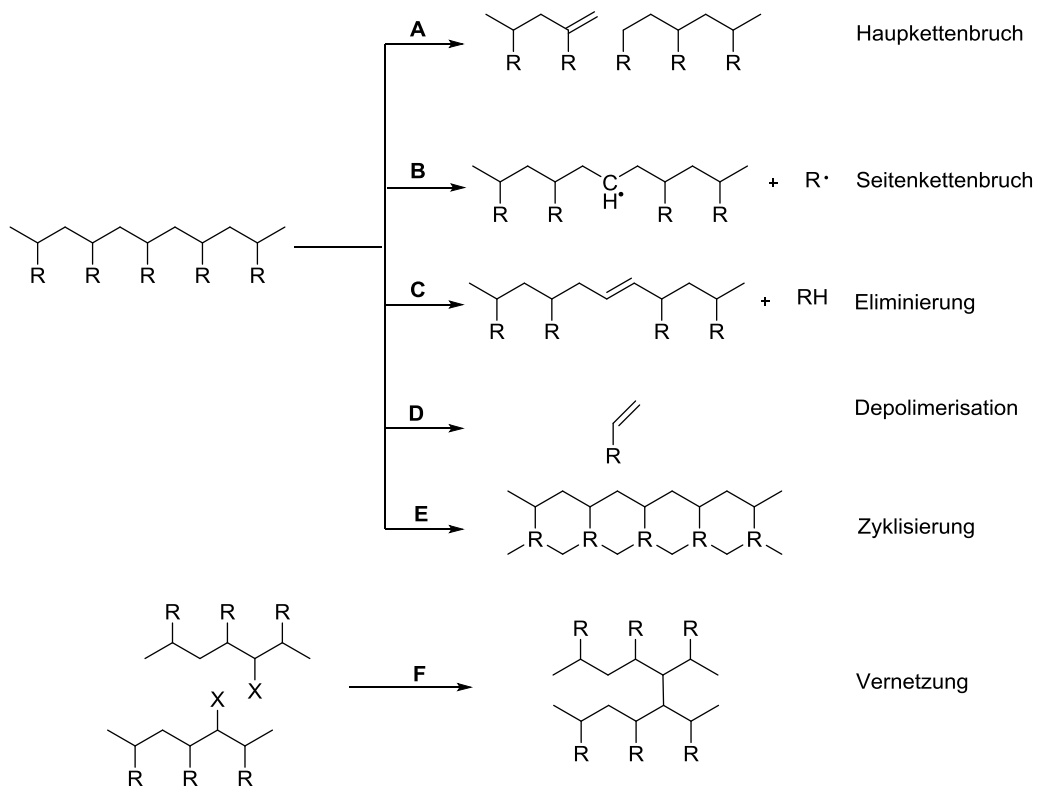
Da Polymere eine vielseitige Anwendung finden, sind die damit verbundenen Anforderungen an diese Makromoleküle sehr hoch. Immer mehr ersetzen Polymere herkömmliche Materialien wie Holz oder Metall, die für Langzeitanwendungen beispielsweise im Innenraum oder dem Haus und Automobilbau eingesetzt werden. Dort sind sie Umwelteinflüssen wie Wärme, Luftfeuchte, Mikroorganismen, Strahlung, Sauerstoff und Licht ausgesetzt.<sup>[43]</sup> Diese haben einen erheblichen Einfluss auf die chemische und physikalische Strukturveränderung (Degradation) der Polymere. Dazu zählt insbesondere das Molekulargewicht<sup>[44]</sup> sowie die daraus resultierende mechanische Beständigkeit<sup>[45]</sup> aber auch die chemische Struktur, welche sich in der Farbgebung<sup>[46-47]</sup> äußern kann. Die Degradation spielt jedoch nicht nur bei der Anwendung eine Rolle, schon bei der Produktion kann es besonders durch thermische Einflüsse zu einer frühzeitigen Schädigung der Polymere kommen. Um die Stärke der einzelnen Einflüsse auf die jeweiligen Polymere abschätzen zu können bzw. sie vor diesen Einflüssen zu schützen, beispielsweise durch Additivieren mit Antioxidationsmitteln<sup>[48-49]</sup>, Flammschutzmitteln<sup>[50-52]</sup> oder anderen Stabilisatoren<sup>[53-54]</sup>, ist es notwendig die molekularen Degradationsmechanismen zu verstehen. Die Aufklärung dieser Mechanismen ist oft sehr schwierig und nur mit einer Kombination aus analytischen Methoden zu bewerkstelligen.

Gelangen Kunststoffe in Form von größeren Fragmenten (z.B. Verpackungen) oder kleineren Bruchstücken, wie sie beispielsweise in Peelings und Duschlotionen verwendet werden in die Natur, so spielt die Abrasion, also der mechanisch bedingte Abrieb, eine große Rolle. Die genauen Mechanismen sind jedoch noch nicht geklärt und sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen. Bei Partikeln mit einer Größe kleiner 5 mm wird dabei von Mikroplastik gesprochen.<sup>[55-56]</sup> Durch unsachgemäße Entsorgung von Kunststoffmüll gelangen davon große Mengen besonders in den maritimen Bereich<sup>[57-59]</sup> und stehen in Verdacht durch Ingestion der Biota mögliche schädigende Wirkungen zu haben.<sup>[60]</sup> Die Kontamination ist jedoch nicht nur auf den maritimen Bereich begrenzt und es wurden sowohl im urbanen Flüssen<sup>[61]</sup> als auch an Seen<sup>[62]</sup> und Klärwerken<sup>[63]</sup> Mikroplastiken gefunden. Es stehen aber nicht nur die reinen Kunststoffe in Verdacht schädigende Wirkung zu besitzen, auch die persistenten Additive (engl.: persistent organic pollutants, POPs), welche aus den Kunststoffen emigrieren<sup>[64]</sup> bzw. an den Partikel adsorbieren<sup>[65]</sup>, wird eine schädigende Wirkung zugeschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit liegt ein Schwerpunkt auf der Entwicklung eines thermischen Analyseverfahrens für das Verständnis der komplexen Zersetzungsgasanalytik von Polymeren als auch für den Nachweis von Kunststoffen in Umweltproben.

### 3.1 Degradation von Polymeren

Als Degradation wird die strukturelle Veränderung des Polymers durch äußere Einflüsse bezeichnet. Prinzipiell wird unterschieden zwischen der thermischen Degradation bedingt durch Wärme in Abwesenheit von Sauerstoff (auch Pyrolyse bei Temperaturen > 200 °C) sowie der thermo-oxidativen Degradation bei Anwesenheit von Sauerstoff. Weitere explizite Degradationsarten wie beispielsweise die chemische-, mechanische-, biologische-, photochemische- (UV-) und strahlungsbedingte Degradation sowie die Hydrolysebeständigkeit sollen hier nicht betrachtet werden.



**Abb. 5 Schematische Darstellung von möglichen Degradationsreaktionen**

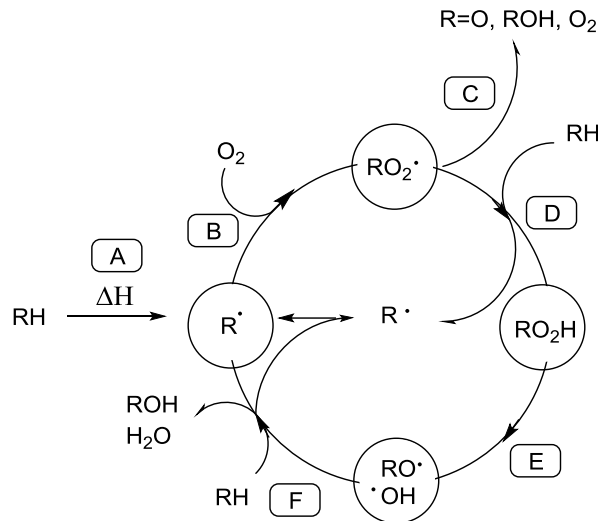
Eine Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionen können für die thermische Degradation verantwortlich sein (Abb. 5). Es kann zu einem Bruch der Hauptkette (A) oder Seitenkette (B,C) kommen. Damit ist die Reduzierung des Molekulargewichts sowie die Freisetzung von flüchtigen Zersetzungsprodukten verbunden.<sup>[66]</sup> Bei aliphatischen Polymeren wie dem Polyethylen (PE) kommt es beispielsweise durch Hauptkettenbruch zur Abspaltung von gesättigten und ungesättigten aliphatischen Verbindungen (A).<sup>[67-68]</sup> Bei Polyestern wie dem Polyethylenterephthalat (PET) oder dem Polybutylenterephthalat (PBT) kommt es durch einen  $\beta$ -CH Transfer zur Abspaltung von Säuren und ungesättigten Estern, und Aliphaten<sup>[69-70]</sup> und somit

zum Hauptkettenbruch. Eine Elimination der Seitenkette (B) findet bei der Degradation von Polyethylvinylacetat (EVA) statt, es wird die Essigsäurefreisetzung detektiert und eine Doppelbindung in der Hauptkette verbleibt.<sup>[71]</sup> Ein typisches Beispiel für die Elimination (C) ist die Freisetzung von HCL aus Polyvinylchlorid (PVC).<sup>[72-73]</sup> Bei der Depolymerisation (D) entstehen Monomere bzw. Monomer ähnliche Fragmente. Beispiele hierfür wären der Abbau von Polystyrol, wobei das Monomer Vinylbenzen sowie kleine Oligomere Hauptabbauprodukte sind.<sup>[74-76]</sup>

Bei Zyklisierungen (E) und Vernetzungen (F) kommt es durch Reaktionen von Substituenten untereinander oder aber an der Polymerkette zu einer Veränderung der chemischen Struktur. Die Degradationsprodukte haben dabei nur noch bedingt Ähnlichkeit mit den Monomeren. Ein Beispiele hierfür wäre die Zyklisierung in Polyacrylnitril (PAN) durch Temperatureinwirkung (E)<sup>[77]</sup> oder die Vernetzung von Polyvinylalkohol (PVAL, F).

Bei der thermischen Degradation handelt es sich häufig um einstufige Reaktionen. Bei einstufigen Reaktionen ist die Reaktionsrate proportional der Initiierungsrate. Im Gegensatz dazu kommt es bei Kettenreaktionen zu einem Selbstfortschritt der Abbaureaktionen. Es entstehen Zwischenprodukte, die wiederum in der Lage sind mit intakten Molekülen zu weiteren reaktiven Zwischenprodukten zu reagieren. Somit erhöht sich die Reaktionsrate exponentiell mit steigender Reaktionszeit. Diese Kettenverzweigung beschleunigt die Zersetzung und wird als autokatalytisch bezeichnet. Kennzeichnend hierfür sind meistens radikalische Reaktionen. Dies spielt besonders bei thermo-oxidativen Degradationsprozessen eine große Rolle.

Der Verlauf der Reaktionsschemata des oxidativen Angriffs des Sauerstoffes an die Kohlenwasserstoffkette wurde vielfach untersucht und ist weitestgehend unstrittig (Abb. 6).<sup>[66, 78-80]</sup> Durch den Angriff von Sauerstoff an Alkylradikale, welche durch homolytische Spaltung aufgrund von thermischen Einflüssen oder Reaktionen mit anderen radikalischen Spezies entstehen (A), kommt es zur Bildung von Peroxidradikalen (B). Diese können einerseits durch bimolekulare Reaktionen zu Carbonlyen, Alkoholen und Sauerstoff zerfallen (C) oder andererseits durch Protonenabstraktion zu Hydroperoxiden reagieren (D).<sup>[81]</sup> Die O-O Bindungsenergie von ca.  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist sehr niedrig im Vergleich zu den C-H bzw. O-H Bindungsenergien, die abhängig von der chemischen Umgebung zwischen  $300 - 500 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegen können.<sup>[82]</sup> Dadurch kommt es leicht zu einem homolytischen Zerfall (Kettenverzweigungsreaktion) und zur Bildung von reaktiven OH<sup>•</sup> und Alkoxyradikalen (E). Diese können durch H-Abstraktion gesättigt werden und führen so zur Bildung weiterer Alkylradikale (F). Sowohl bei der Reaktion C als auch bei F kann ein Bindungsschnitt in der Polymerhauptkette stattfinden, was zu einem Abbau des Molekulargewichtes führt.



**Abb. 6 Schematische Darstellung der Oxidation von Polymeren anhand des Autooxidationszyklus**

Da Polymere hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, ist die C-H Bindungsstabilität entscheidend für die Initiierung der Degradation. Somit lässt sich beispielsweise erklären, dass Polypropylen (PP) schneller oxidiert als verzweigtes Polyethylen, welches schneller oxidiert als lineares Polyethylen.<sup>[83]</sup> Hauptangriffspunkt sind hier vor allem die tertiären Kohlenwasserstoffe, die eine H-Abstraktion aufgrund der erhöhten Hyperkonjugationsmöglichkeit des Alkylradikals begünstigen.<sup>[84]</sup> Durch die Substitution von aliphatischen C-H-Gruppen gegen aromatischen C-H-Gruppen, die eine erhöhte C-H-Stabilität besitzen, kann die thermische Stabilität verbessert werden.<sup>[84]</sup> So zeigen aromatische Amide (Arylamide) im Vergleich zu den aliphatischen Amiden einer erhöhte Temperaturbeständigkeit.<sup>[85]</sup> Eine systematische Untersuchung der thermo-oxidativen Stabilität von Polystyrolen zeigte, dass mit erhöhtem Austausch von aromatischen durch aliphatische Gruppen die thermo-oxidative Stabilität stark vermindert wird.<sup>[83]</sup>

Doch nicht nur die rein chemischen Strukturen der Polymere haben einen Einfluss auf die Degradation, sondern auch die Morphologie. Da es sich bei vielen Polymeren um teilkristalline Stoffe handelt, deren Polymermatrix aus amorphen und kristallinen Domänen besteht, spielt die Sauerstoffdiffusion bei der thermo-oxidativen Degradation eine große Rolle. Eine erhöhte Kristallinität führt im Allgemeinen zu einer erhöhten thermo-oxidativen Stabilität. So zeigten *Hawkins* et al., dass die Sauerstoffaufnahme bei linearen PE (Kristallinität ca. 90%) im Gegensatz zu verzweigtem PE (Kristallinität ca. 60%) bei 100 °C stark reduziert ist. Bei 140 °C sind beide Polymere geschmolzen, besitzen somit keinen kristallinen Anteil mehr und haben somit die gleiche Sauerstoffaufnahme.<sup>[86]</sup>

Einen erheblichen Einfluss auf die Degradation zeigt die Probendicke. Die Diffusion spielt hier eine große Rolle, sowohl die der Zersetzungsprodukte als auch die des Sauerstoffs. Für PE wurde beispielsweise eine kritische Filmdicke von ca. 0,05 mm bestimmt unter der die Degradationsprozesse kinetisch kontrolliert bzw. darüber diffusionskontrolliert ablaufen.<sup>[87]</sup>

### 3.2 Stabilisierung von Polymeren

Polymere, die in Langzeitanwendungen äußeren Einflüssen wie der Sonne und Sauerstoff ausgesetzt werden bzw. die in Gefahr stehen in Brand zu geraten, müssen thermisch stabilisiert werden. Zum Schutz vor Sonnenlicht und Sauerstoff geschieht dies durch Additivierung mit Antioxidantien.<sup>[48-49]</sup> Wie zuvor erwähnt handelt es sich besonders bei thermo-oxidativen Degradationsprozessen überwiegend um radikalische Kettenreaktionen deren Abbruch bzw. Verminderung zu einer besseren thermischen Stabilität führt. Dies ist durch Additive möglich, die Protonen bzw. Elektronen für Rekombinationsreaktionen zur Verfügung stellen (*chain-breaking donors*) wie beispielsweise sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre Arylamine.<sup>[88-89]</sup> Mit sogenannten *chain-breaking acceptoren* wie Chinonen können reaktive Alkylradikale deaktiviert werden.<sup>[90]</sup> Diese sind allerdings nur bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen effektiv.<sup>[89, 91]</sup> Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zersetzung von Peroxiden in nicht reaktive Spezies durch den Einsatz von Metallen bzw. Metallverbindungen, die hier noch genauer betrachtet werden sollen.

Die thermische Stabilisierung bei erhöhten Temperaturen bis hin zum Brand erfolgt durch die Zugabe von Flammschutzmitteln. Diese sollen eine Entzündung verhindern bzw. in der Anfangsphase des Brandes idealerweise zu einer Erstickung führen. Die Wirkungsweise der Flammschutzmittel ist dabei sehr vielfältig. Prinzipiell wird in physikalische und chemische Wirkungsmechanismen unterschieden. Physikalische Mechanismen sind beispielsweise die Kühlung und Verdünnung. Kühlung kann durch den endothermen Zerfall eines Additives entstehen. Beispiele für solche Additive sind Magnesium- oder Aluminiumtrihydroxid (ATH), welche 1450 bzw. 1171 J g<sup>-1</sup> benötigen, um zu Oxid und Wasser zu zerfallen.<sup>[92-95]</sup> Die Freisetzung von Wasser führt zusätzlich zu einer Verdünnung der Brandgase. Die chemischen Wirkungsmechanismen umfassen eine Vielzahl an chemisch möglichen Reaktionen und können sowohl in der Gasphase als auch in der Festphase wirken. Ein wichtiger Mechanismus in der Gasphase ist die Verminderung von radikalischen Kettenreaktionen durch den Austausch energiereicher Wasserstoff- und Hydroxidradikale durch energieärmere Radikale wie Halogenradikale.<sup>[96]</sup> Besonders geeignet zeigten sich in der Vergangenheit halogenierte Kohlenwasserstoffe wie die polybromierten Biphenyle (PBB) bzw. -Diphenylether (PBDE). Aufgrund ihrer Persistenz und Toxizität<sup>[97-98]</sup> werden diese jedoch durch Flammschutzmittel



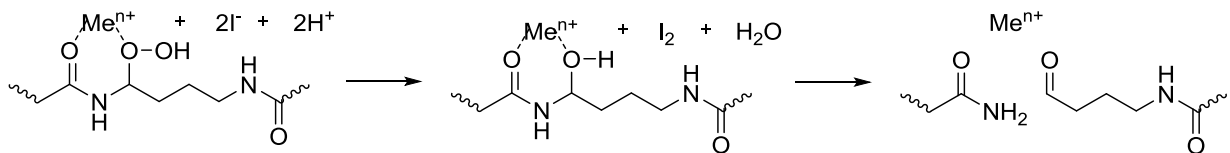
auf Phosphor<sup>[99]</sup>- und Stickstoffbasis<sup>[100]</sup> ersetzt, die besonders in der Festphase wirken. Mit ihnen wird versucht den Rückstand zu erhöhen bzw. eine schnelle Verkohlung zu erzielen, um eine Barriere für den Energie- und Stofftransport zu erreichen. Eine besondere Form der Barrierschichtbildung wird mit intumeszierenden Flammenschutzmitteln erreicht. Es handelt sich dabei um ein komplexes Zusammenspiel eines Säure- und Charbildners sowie eines Treibmittels.<sup>[101]</sup> Diese bilden einen aufgeblähten Schaum, der als effektive Barriere wirkt.

Die Stabilisierung von Polymeren durch Metalle bzw. Metallverbindungen soll hier gesondert betrachtet werden. Als Metallverbindungen werden Oxide<sup>[102]</sup>, Salze<sup>[54, 103]</sup>, Komplexe<sup>[104]</sup> aber auch andere Organometallverbindungen<sup>[105-106]</sup> eingesetzt.<sup>[107]</sup> Diese können als Synergist mit Flammenschutzmitteln<sup>[108-111]</sup> aber auch als Antioxidationsmittel für Langzeitanwendungen<sup>[54, 112]</sup> eingesetzt werden. Die Metalle reagieren dabei mit Hydroperoxiden (thermo-oxidative Degradation) oder aber mit anderen radikalischen Spezies. Diese entstehen bei der Zersetzung der Hydroperoxide oder werden bei der Polymerdegradation gebildet. Abhängig von der Matrix kann dies zu einer Stabilisierung aber auch zu einer Destabilisierung führen. Übergangsmetallverbindungen führten bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu einer beschleunigten Degradation.<sup>[113]</sup> Dies wurde mit dem katalytischen Zerfall von Hydroperoxiden zu reaktiven Radikalen begründet (Tab. 1 rechts). Eine stabilisierende Wirkung von Metallsalzen in Verbindung mit KI konnte hingegen bei Polyamiden festgestellt werden.<sup>[103]</sup> Die Stabilisierung wurde auf Redoxreaktionen des Metalls zurückgeführt, welches einerseits durch Oxidation ein Alkyradikal in ein Carbokation überführen oder andererseits ein Hydroperoxidradikal zu einem Anion reduzieren kann (Tab. 1 links).

**Tab. 1 Stabilisierende und destabilisierende Wirkungsmechanismen von Metallen**

Stabilisierung	Destabilisierung
$R^\circ + Me^{(n+1)} \longrightarrow R^+ + Me^{n+}$	$ROOH + Me^{n+} \longrightarrow RO^\circ + OH^- + Me^{(n+)+}$
$ROO^\circ + Me^{n+} \longrightarrow ROO^- + Me^{n+1}$	$ROOH + Me^{(n+)+} \longrightarrow ROO^\circ + H^+ + Me^{n+}$

Ein weiterer komplexer Mechanismus für die thermo-oxidative Stabilisierung von Polyamiden mit Metallen wurde von *Janessen* et al. postuliert.<sup>[53]</sup> Er stellte zusätzlich fest, dass je besser ein Metallion die Sauerstoffaufnahme reduziert, desto stärker ist die Umwandlung von Sauerstoff in CO und CO<sub>2</sub>. Dies erklärt er mit dem in Abb. 7 gezeigten Mechanismus. Das Metall und die beiden N-vicinalen Sauerstoffatome bilden dabei einen Komplex. Mit Hilfe von Iodid wird das Hydroperoxid zu einem Hydroxid umgesetzt. Nach dem Zerfall des Komplexes kommt es zur Bildung primärer Amide und Aldehyde, welche schnell weiter oxidiert werden können. Die Oxidation führt dann zu Carbonsäuren sowie CO<sub>2</sub> und CO.



**Abb. 7 Mechanismus der Stabilisierung von Polyamiden mittels Metall- und Halogensalzen<sup>[53]</sup>**

Generell zeigte sich, dass Metallspezies, die leicht oxidiert bzw. reduziert werden können, die stärksten Effekte verursachen. Dies waren vor allem Cu, Fe und Zn in Form der Oxide, Salze oder andere Mischformen.<sup>[54, 105, 107, 114]</sup> Es existieren nur wenig systematische Studien über den Einfluss der Struktur, Morphologie sowie der Größe und Verteilung von Metallpartikeln auf die thermische Stabilisierung von Polymeren. Dass diese jedoch einen Einfluss besitzen, ist abzusehen.<sup>[115]</sup> Die Einbettung der Metallverbindungen in die Polymermatrix ist noch wenig untersucht und abhängig vom System. Für Polyamide zeigten IR-spektroskopische Ergebnisse, dass das Metall mit den Amidgruppen einen sogenannten *six-member ring* bildet.<sup>[116]</sup> Dies erklärt vielleicht den starken Einfluss der Metalle auf die thermische und thermo-oxidative Stabilisierung von Polyamiden aufgrund der hohen Wechselwirkung zwischen Metall und Polymer.

### 3.3 Thermoanalytische Verfahren zur Untersuchung der Degradation von Polymeren

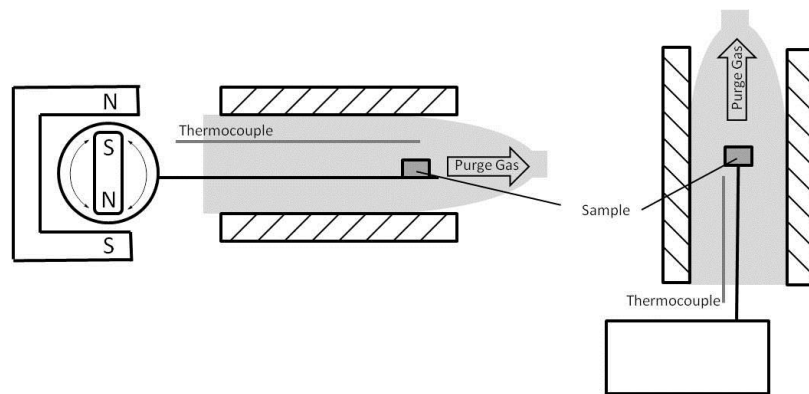
Polymere besitzen eine makromolekulare Struktur und damit verbunden ein hohes Molekulargewicht (in der Größenordnung von mehreren 10.000 g mol<sup>-1</sup>).<sup>[12]</sup> Dies hat einen erheblichen Einfluss auf ihre chemischen- und physikalischen Eigenschaften, wie niedrige Dampfdrücke, komplexe Morphologien (kristalline und amorphe Bereiche) und schlechte Löslichkeiten. Dadurch wird die herkömmliche Charakterisierung in der organischen Chemie, wie die Analyse mittels nasschemischer, spektroskopischer oder chromatographischer Methoden erheblich erschwert. Es zeigte sich deshalb, dass sich besonders die thermo-analytischen Verfahren zur reinen Materialcharakterisierung von Polymeren eignen, aber auch zur Untersuchung des thermischen Verhaltens. Per Definition handelt es sich bei thermo-analytischen Verfahren um eine Gruppe von Techniken, bei denen eine Probeneigenschaft als Funktion der Temperatur gemessen wird, wobei die Proben temperatur bei einer spezifischen Atmosphäre kontrolliert wird.<sup>[84]</sup> Die thermo-analytischen Verfahren können nur physikalische Eigenschaftsänderungen abbilden, sie bieten keine Information zur Strukturanalyse. Es ist

jedoch nur durch eine Kombination mit spektroskopischen Methoden möglich eine ausreichende und eindeutige Charakterisierung zu gewährleisten.

Es wird in Methoden unterschieden, die die Festphase analysieren und Methoden, die die gasförmigen Degradationsprodukte analysieren. Die insitu Festphasenanalyse ist oftmals beim Aufheizen aufgrund struktureller Veränderungen des Polymers wie der Viskositätsänderung, Trübung und Verkohlung erschwert. In vielen Fällen ist deshalb die Analyse der gasförmigen, thermischen Zersetzungsprodukte häufig der einzige Weg, um Rückschlüsse auf die chemische Veränderungen innerhalb der Polymermatrix ziehen zu können. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt deshalb besonders auf der Untersuchung der Zersetzungsgase von Polymeren mit neuen und etablierten Verfahren. Diese werden in nachfolgenden Kapiteln vorgestellt und die jeweiligen Vor- und Nachteile gegenübergestellt.

### 3.3.1 Thermogravimetrie (TGA)

Die Thermogravimetrie ist eine einfache wirkungsvolle Methode, um das thermische sowie das thermo-oxidative Abbauverhalten eines chemischen Stoffes zu untersuchen und wird schon seit 1915 in der analytischen Chemie eingesetzt.<sup>[117]</sup> Bestimmt wird die Massenänderung in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Zeit. Die Wärmezufuhr kann konstant (isotherm) sein oder stetig durch variable Heizraten erhöht werden. Es können Temperaturen von bis 1000 °C und mehr eingesetzt werden, die eine vollständige Zersetzung der Probe gewährleisten. Je nach Art der Atmosphäre (inert oder oxidierend) kann das thermische- (Pyrolyse) oder das thermo-oxidative Abbauverhalten untersucht werden. Eingesetzt werden dazu kompensierende Waagen, die nach einem elektromagnetischen- oder elektromechanischen Messprinzip arbeiten. Es existieren grundsätzlich das horizontale und vertikale Messprinzip (Abb. 8). Das horizontale Messprinzip hat aufgrund des tubulären Designs den Vorteil der homogenen Temperaturverteilung und damit verbunden so gut wie keinen Temperaturgradienten. Nachteilig ist die Ausdehnung des Wagenarms sowie der variable radiale Abstand jedes Teilstücks der Probe zum Zentrum der Rotation.<sup>[84]</sup> Dies beeinflusst die Genauigkeit der Messung und steigt mit steigender Temperatur und Probenmasse. Das vertikale Messprinzip hat im Vergleich dazu dieses Problem nicht, weshalb es sich besonders gut für große Probenmengen und Temperaturen eignet. Nachteilig sind jedoch Störungen, die durch Gas-Wärme-Schwankungen aufgrund von Konvektion verursacht werden. Diese führen zu einer Verminderung der Präzision. Die Probe wird in beiden Verfahren von einem Spülgas umströmt, um thermische Zersetzungsprodukte zu entfernen, die durch Kondensation die Messungen stören könnten.



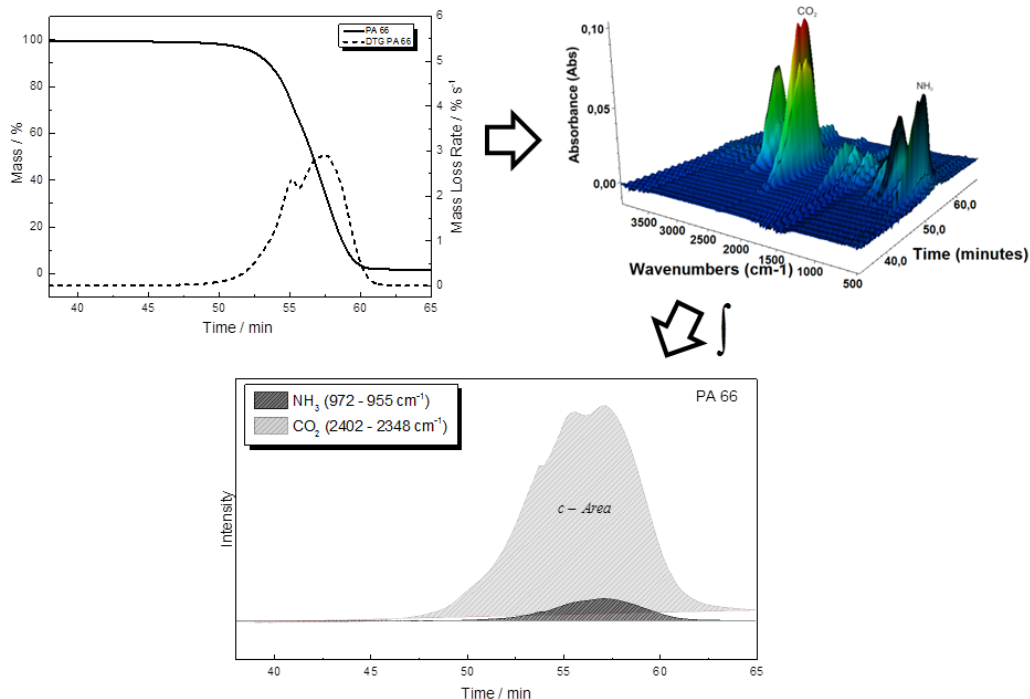
**Abb. 8 Schematisches Messprinzip einer horizontalen (links) und einer vertikalen (rechts) Thermowaage**

Ein Massenverlust kann durch physikalische- und chemische Prozesse wie Verdampfen, Sublimieren, Zersetzung und Reduktion erfolgen. Eine Massenzunahme ist möglich durch eine thermo-oxidative Reaktion mit dem Spülgas. Störungen der Messungen wie Auftrieb, bedingt durch die Änderung der Gasdichte im Ofenraum und der aerodynamischen Reibung durch Erwärmung, werden über Auftriebskorrekturen ausgeglichen. Typische Probenmengen liegen zwischen 2 – 10 mg, die in inerten Tiegeln (meist Aluminiumoxid) eingewogen werden. Die Probenezufuhr ist heutzutage sehr komfortabel und kann automatisch durch Probensamplern erfolgen, die einen schnellen und hohen Probendurchsatz gewährleisten. Die Messergebnisse werden im sogenannten Thermogramm dargestellt, wobei der Massenabbau (meist in %) in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Zeit dargestellt wird. Durch differentielle Ableitung des Thermogramms entsteht das DTG-Signal, welches empfindlicher für Veränderungen ist und infolgedessen besser ausgewertet werden kann.

### 3.3.2 Thermogravimetrie gekoppelt mit der Infrarotspektroskopie (TGA-FTIR)

Die Kopplung der Infrarotspektroskopie mit der thermogravimetrischen Analyse erlaubt es sowohl Informationen über die bei der thermische Degradation entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte als auch über den Massenabbau des Rückstandes zu bekommen. Dadurch ist eine direkte Korrelation eines Massenverlustes in einem bestimmten Temperaturbereich mit einer Änderung des IR-Gasphasenspektrums möglich.<sup>[117-118]</sup> Aufgrund der hohen Empfindlichkeit sowie dem robusten Handling ist eine Identifizierung<sup>[74, 119]</sup> aber auch eine Quantifizierung<sup>[120-122]</sup> der Zersetzungsgase möglich. Durch die thermo-oxidativen und hochtemperaturbeständigen Materialien in der TGA können sowohl Pyrolysemessungen als

auch Messungen unter oxidativer Atmosphäre durchgeführt werden. Die Zersetzungsgase der TGA werden mit Hilfe eines Spülgases (wie Stickstoff, Luft oder Sauerstoff) durch eine beheizte Transferleitung in eine beheizte IR-Zelle geleitet. Im vorliegenden Gerät ist die Transferleitung ca. 2 m lang. Die Schichtdicken der IR-Zelle liegt bei ca. 20 cm. Diese ist mit infrarotdurchlässigen Fenstern (KBr) ausgestattet, durch die die Spektrenaufnahme ermöglicht wird. Die TGA kann auf Temperaturen von bis zu 1000 °C geheizt werden. Die beheizte Transferleitung und die IR-Zelle können jedoch nur aufgrund der verwendeten Materialien wie Edelstahl mit einer Glasbeschichtung (Transferleitung) und Kunststoffen (Dichtung der IR-Zelle) auf Temperaturen von bis zu 300 °C geheizt werden. Dies kann zu Kondensationen von hochmolekularen Verbindungen und damit zu einer Blockade führen. Dank des recht großen Durchmessers der Transferleitung von ca. 1 - 2 mm ist dies jedoch sehr selten und macht die Kopplung von TGA und IR sehr unempfindlich gegenüber Verunreinigungen.



**Abb. 9 Schematische Auswertung einer TGA-FTIR Messung, Oben links: TGA-Thermogramm von PA 66 (gemessen von 25 °C bis 600 °C mit 10 °C min<sup>-1</sup> unter Stickstoff), Oben rechts: Zugehöriges 3D-Gasphasenspektrum von PA 66, Mitte unten: Flächenintensitäten von NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> bestimmt über die Integration der charakteristischen Absorptionsbanden.**

Es ist möglich durch kontinuierliche Messungen Freisetzungsraten für quantitative oder semiquantitative Analysen zu bestimmen. Dabei handelt es um über die Zeit aufgetragene Flächenintegrale von charakteristischen Absorptionsbanden des Analyten. Gasphasen-IR-Absorptionsbanden sind gegenüber Flüssig- und Feststoff-IR-Absorptionsbanden aufgrund

der geringeren intra- und intermolekularen Wechselwirkung der Moleküle untereinander schmalbandiger, sodass sogar die Auflösung von Rotationsfeinstrukturen möglich ist. Dies macht die einzelne Identifizierung von verschiedenen Analyten innerhalb eines komplexen Zersetzungsgasgemisches bestehend aus Verbindungen mit geringen Molekulargewichten und einfacher Struktur (wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  oder  $\text{CO}_2$ ) möglich. Exemplarisch wurde in der Abb. 9 eine Identifizierung und die Bestimmung von Freisetzungsraten für  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  in einem komplexen Gasphasengemisch der thermischen Degradation von PA 66 dargestellt. Für größere und komplexere Kohlenwasserstoffgemische, wie sie jedoch bei der Zersetzung von Polymeren entstehen, ist eine eindeutige Identifizierung durch die simultane Detektion von sehr häufig ähnlichen Verbindungen erschwert. Sie ergibt oftmals aber sehr gut erste Strukturhinweise.

### 3.3.3 Thermogravimetrie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (TGA-MS)

Die Kopplung der Thermogravimetrie mit der Massenspektrometrie ist vergleichbar der Kopplung mittels Infrarotspektroskopie. Die thermischen Zersetzungsprodukte in der TGA werden mittels eines Spülgases durch eine beheizte Transferleitung in den Detektor, den Massenanalysator, geleitet. Damit ist eine direkte Korrelation des Massenabbaus in einem bestimmten Temperaturbereich mit einer Veränderung der Gasphase, ersichtlich durch die Änderung des Massenspektrums, darstellbar. Dies macht die Identifizierung<sup>[123]</sup> aber auch die Quantifizierung<sup>[124]</sup> von gasförmigen Zersetzungsprodukten möglich. Ein großer Unterschied besteht jedoch in den Anforderungen der Detektoren. Bei den Massenanalysatoren handelt es überwiegend um Quadrupolanalysatoren mit Elektronenstoßionisation. Um eine Oxidation (z.B. Durchbrennen des Filaments) und eine Kollision der Ionen mit anderen Molekülen zu vermeiden, wird ein Hochvakuum benötigt. Somit ist es erforderlich, dass ein Unterdrucksystem (MS) mit einem Überdrucksystem (TGA) gekoppelt werden muss. Dies ist nur durch das Verwenden von Kapillaren möglich, meist aus Quarzglas mit einem sehr kleinen Durchmesser von  $< 0,1$  mm, die auf maximale Temperaturen von bis zu  $300$  °C geheizt werden können. Dies führt zu einer besonders großen Anfälligkeit für Blockaden der Transferleitung durch die Bildung von hochmolekularen Zersetzungsprodukten mit niedrigen Dampfdrücken. Speziell bei der Polymerdegradation kommen diese jedoch sehr häufig vor, was den Wartungsaufwand erheblich erhöht. Durch die niedrigen Temperaturen sowie dem geringen Durchmesser der Transferleitung kommt es zu einer Diskriminierung von Verbindungen mit Molekulargewichten größer als  $100 - 150$  g mol<sup>-1</sup>. Für das Erfassen von Zersetzungsprodukten mit größeren Molekulargewichten ist daher eine spezielle Kopplung nötig.<sup>[125]</sup> Die erste

Druckreduktion erfolgt dabei direkt in der Nähe der Probe. Im Kompartiment dahinter, eine Blende, die als divergente Düse fungiert und direkt hinter der Verdichtungszone angebracht ist, erfolgt die zweite Druckreduktion. Somit wird ein Abstand von Probe zum Hochvakuum von nur wenigen Millimetern erreicht (ca. 12 mm). Diese Technik ist allerdings sehr kostenintensiv und konnte sich deswegen in der Routineanalytik nicht durchsetzen.

Die TGA-MS hat wie die TGA-FTIR den Nachteil, dass die Identifizierung von komplexen Kohlenwasserstoffen in einem Zersetzungsgasgemisch aufgrund der simultanen Erfassung sehr schwierig ist. Erschwerend kommt hinzu, dass verschiedene Kohlenwasserstoffe oft durch die EI ähnliche Fragmentierungen besitzen und somit einzelne Massenfragmente nicht eindeutig einer Verbindung zugeordnet werden können. Dadurch ist der Einsatz von Spektrendatenbanken so gut wie nicht möglich und erfordert eine manuelle- und intensive Auswertung. Der Vorteil der TGA-MS ist die im Vergleich zur TGA-FTIR erhöhte Empfindlichkeit, die es einem ermöglicht gasförmige kleine Zersetzungsprodukte von 0,2 – 0,5 wt% quantitativ zu bestimmen.<sup>[124]</sup> Durch die Möglichkeit der gezielte Auswahl einzelner charakteristischer Massen besitzt sie eine hohe Selektivität. Die TGA-MS wird deshalb vorwiegend für die Identifikation und Quantifizierung von kleineren Molekülen wie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO etc. eingesetzt.

### 3.3.4 Pyrolyse gekoppelt mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC-MS)

Als Pyrolyse wird die thermo-chemische Spaltung bei stark erhöhter Temperatur (oberhalb von 200 °C) in Abwesenheit von Sauerstoff bezeichnet. Diese kann bei der Py-GC-MS auf grundsätzlich zwei Arten erfolgen: mittels eines Filaments oder eines Ofens. Bei der Pyrolyse mittels Filament erfolgt die Probeneinwaage meist in einem Probenkompartiment mit einem geringen Volumen (z.B. ein Quarzglasrohr). Dies wird in ein Filament in Form einer Wendel platziert, die als Widerstand fungiert. Durch Anlegen eines Stroms wird sie auf die gewünschte Temperatur geheizt. Damit lassen sich variable Heizprogramme mit langsamen als auch mit schnellen Heizraten von bis zu 30000 °C s<sup>-1</sup> durchführen.<sup>[126-127]</sup> Bei der Curie-Punkt-Variante wird die Probe durch Coating oder Adhäsion auf ein Filament einer speziellen Legierung mit ferromagnetischen Eigenschaften platziert. Durch Induktion erwärmt sich das Filament innerhalb kürzester Zeit bis zu einer bestimmten Temperatur, dem Curie-Punkt, bei der das Filament seine ferromagnetischen Eigenschaften verliert und so nicht weiter hochgeheizt werden kann.<sup>[128]</sup> Die Curie-Temperatur wird über die Auswahl der Legierung einge-

stellt. Es können jedoch keine kontrollierten Heizprogramme durchgeführt werden und die Probentemperatur wird oft in Millisekunden erreicht.<sup>[129]</sup>

Bei der Pyrolyse in einem Ofen muss zwangsläufig ein größeres Volumen geheizt werden. Dies führt dazu, dass nur kleine Heizraten verwendet werden können bzw. die Probe schon in einen auf die gewünschte Probentemperatur (isotherm) vorkonditionierten Ofen gebracht wird. Die erreichbaren Probentemperaturen sind geringer als die bei den Filamenten (< 900°C), können jedoch sehr genau eingestellt werden. Der Hauptnachteil ist der Wärmekontakt zwischen Probe und Ofen, der zu einem Temperaturgradienten führen kann.<sup>[130]</sup> Vorteil ist, dass die Proben in gut handhabbaren Tiegeln in den Probenraum eingebracht werden können.

Für die Py-GC-MS werden nur geringe Probenmengen von 0,1 - 0,5 mg benötigt. Dies ist von Vorteil, da die Probe durch die Pyrolyse zerstört wird und so Probenmaterial gespart werden kann. Nachteilig ist jedoch, dass so geringe Probenmengen schwer handhabbar sind und quantitative Messungen<sup>[131]</sup> einen hohen Aufwand erfordern.

Nach der Pyrolyse werden die thermischen Zersetzungsprodukte durch ein Spülgas (meist Helium) auf die chromatographische Säule geleitet. Für gewöhnlich wird die gasförmige Probenmenge durch einen vorgeschalteten Splitausgang und/oder eine Kryofalle reduziert bzw. selektiert bevor sie die Säule erreicht, um eine Überladung zu vermeiden. Im Gegensatz zur TGA-FTIR/MS können nun die Zersetzungsprodukte einzeln, aufgrund ihrer Dampfdrücke bzw. Wechselwirkung mit dem Phasenmaterial, getrennt werden. Als chromatographische Säulen werden heutzutage standardmäßig Kapillarsäulen mit einer Länge von 30 – 60 m eingesetzt. Die Beschichtung, meist Polydimethylsiloxan, welches zu gewissen Anteilen derivatisiert ist, sorgt für eine Auftrennung der Analyten. Da die Säulen aufgrund der hohen Pyrolysetemperaturen auch auf Temperaturen von bis 350 °C geheizt werden, ist der Derivatisierungsanteil jedoch meist sehr gering und liegt bei 1 – 5 %.

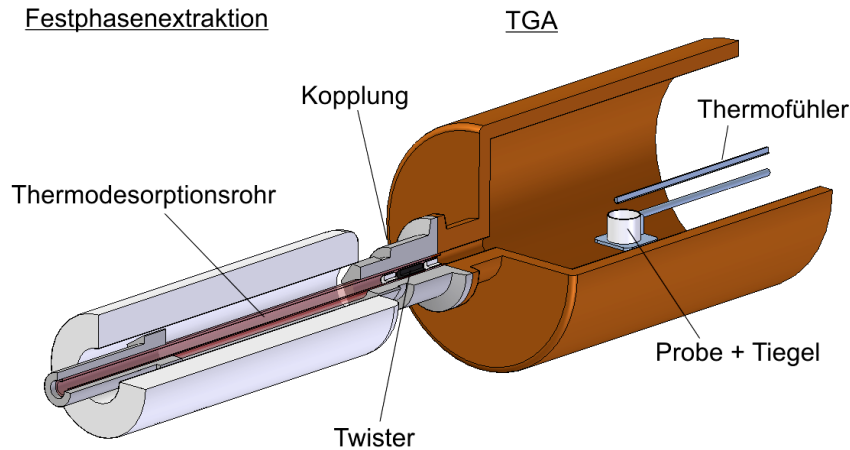
Anschließend gelangen die Analyten in den massenselektiven Detektor, wobei es sich für gewöhnlich um einen Quadrupolanalysator mit Elektronenstoßionisation handelt. Der große Vorteil der Py-GC-MS ist, dass aufgrund der chromatographischen Trennung, zur Auswertung Spektrendatenbanken eingesetzt werden können. Diese erlauben die schnelle Identifizierung der Zersetzungsprodukte bzw. geben erste Hinweise auf die strukturellen Eigenschaften.



### 3.3.5 Thermoextraktions-Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TED-GC-MS)

Die Freisetzungsgasanalytik mittels TGA-FTIR/MS hat wie in den vorigen Kapiteln gezeigt den Nachteil, dass komplexe Kohlenwasserstoffe aufgrund der simultanen Detektion nur schwer identifiziert werden können. Bei der Py-GC-MS ist dies möglich, jedoch sind die eingesetzten Probenmengen sehr gering (0,1 – 0,5 mg), sodass eine Probenpräparation zwar möglich, eine quantitative bzw. semi quantitative Bestimmung jedoch sehr schwierig ist. Darüber hinaus ist der Wartungsaufwand aufgrund der hohen Kontamination, speziell bei der Polymerdegradation, sehr hoch. Das Messen von thermo-oxidativen Prozessen mittels Py-GC-MS über komplexe Schaltungen und das Einsetzen einer Kryofalle ist zwar möglich<sup>[132-133]</sup>, jedoch nicht üblich. Diese Nachteile lassen sich mit der Trennung von Polymerdegradation und anschließender Analyse der Zersetzungsgase mittels Gaschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (GC-MS) umgehen. Erste Ansätze die Zersetzungsgase durch Flüssigextraktion in Dichlormethan aufzunehmen und sie anschließend mittels GC-MS zu identifizieren wurden von *Reggers et al.* durchgeführt.<sup>[27]</sup> Die Flüssigextraktion erzeugt jedoch einen ungewollten Gegendruck in der TGA und ist aufgrund der toxischen Lösungsmittel sowie der komplizierten Handhabung nicht praktikabel. Erste Versuche der Adsorption von leichtflüchtigen Komponenten unterhalb der Zersetzung von Polymeren auf einen Festphasenadsorber und die anschließende Desorption mittels Thermodesorption wurden von *Ligon und George* durchgeführt.<sup>[134]</sup> Ein Verfahren für die Analyse und Bestimmung thermischer Zersetzungsprodukte mittels Festphasenextraktion und anschließender Desorption durch Thermodesorption gekoppelt mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TDS-GC-MS) wurden im Jahre 2000 von *Lever et al.* vorgestellt.<sup>[135]</sup> *Tsytsik et al.* verwendeten 2008 ein ähnliches Verfahren für die quantitative Bestimmung von polychlorierten Benzenen (PCB) in Flugasche.<sup>[136]</sup> Im Gegensatz zu *Tsytsik* und *Lever* entwickelte ich im Rahmen meiner Promotionsarbeit ein Verfahren, bei dem die thermischen Zersetzungsprodukte auf einem Twister gesammelt werden. Dabei handelt es sich um einen Magnetrührkern mit einem Adsorbermaterial auf der Oberfläche. Als Adsorbermaterial kann kommerziell Polydimethylsiloxan (PDMS) verwendet werden, welches einen breiten Polarisationsbereich abdeckt, aber auch polarere Mischungen aus einem Gemisch von PDMS mit Polyethylenglykol sind für diese Anwendung geeignet. Diese wurden ursprünglich für die Analytik von organischen Spurenstoffen in Flüssigkeiten entwickelt und unter Namen *stir bar sorptive extraction* (SBSE) eingeführt.<sup>[137]</sup> Die Twister sind kommerziell verfügbar, wobei jeder Twister die gleiche Adsorptionsfläche besitzt. Dadurch sind die Messungen reproduzierbar und es sind

selbst quantitative Messungen möglich. Gegenüber den Tenax®-Rohren, wie sie von *Tsytzik* und *Lever* verwendet wurden, haben sie den Vorteil, dass sie sehr kostengünstig sind und nach dem Spülen und Ausheizen wiederverwendet werden können. Die Twister werden in einem Thermodesorptionsrohr mit zwei Sieben immer an der gleichen Stelle fixiert und mittels einer selbstgebauten Kopplung direkt hinter den Ausgang der TGA platziert (Abb. 10).



**Abb. 10 Schematische Darstellung der Festphasenextraktion von gasförmigen thermischen Zersetzungsprodukten mittels Twister.**

Ein Großteil der Zersetzungsgase strömt am Adsorber vorbei, jedoch adsorbiert ein gleich großer Anteil an organischen Analyten an der Oberfläche. Die direkte Platzierung hinter dem Ausgang der TGA hat den Vorteil, dass die Diskriminierung von Analyten mit höheren Molekulargewichten durch vorherige Kondensation oder Weiterreaktion minimiert wird. Der Aufbau eines Gegendrucks wird durch die gering einnehmende Querschnittsfläche der Twister gänzlich vermieden. Die Probeneinwaage erfolgt in der TGA in hochtemperaturbeständigen Tiegeln (Aluminiumoxid oder Platin) mit einer Probeneinwaage reiner Polymere zwischen 2 – 4 mg liegt. Dies entspricht einer höheren Einwaage um den Faktor 10 - 20 gegenüber der Py-GC-MS. Somit ist die Probenpräparation stark vereinfacht und die Verwendung von mikroskopisch inhomogenen Proben erlaubt.

Die thermische Extraktion erfolgt unter inerten Bedingungen mit Stickstoff als Spülgas. Da keine oxidationsempfindliche Ausrüstung verwendet wird, können auch oxidative Prozesse untersucht werden. Nach Beendigung der TGA-Messung erfolgt die Desorption im Desorptionsrohr in der Thermodesorption (TDS). Bei der TDS handelt es sich um einen Ofen, der bis auf ca. 400 °C geheizt werden kann, in dem die Thermodesorptionsröhrchen platziert werden, die mit einem inerten Spülgas (meist Helium) durchströmt werden. Die Kombination von

der TDS mit einem Kaltaufgabesystem (KAS) hat den Vorteil, dass die thermisch desorbierten Analyten gleich im KAS-Glasverdampferrohr der GC durch Kryokühlung (mit CO<sub>2</sub> oder flüssigem Stickstoff) kondensiert und angereichert werden können. Um eine Überladung der Säule zu vermeiden, kann ein zusätzlicher Split eingestellt werden. Durch die chromatographische Säule des GC werden die Analyten getrennt und anschließend anhand der Ionenfragmentmuster bestimmt. Als Massenanalysator wird ein kostengünstiger Quadrupolmassenanalysator mit EI verwendet. Die Trennung der Analyten gewährleistet, dass Referenzdatenbanken eingesetzt werden können, die eine schnelle und automatische Identifizierung ermöglichen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden die Analyten über den gesamten Temperaturverlauf gesammelt. Durch eine fraktionierte Sammlung ist durchaus auch eine Korrelation von Analyten zu einem Temperaturbereich möglich. Es zeigte sich, dass Verbindungen mit einem Siedepunkt von ca. > 120 °C aufgrund der vorherrschenden Temperaturen (TDS-Rohr wird auf 100 °C geheizt, um Kondensation zu vermeiden), nicht adsorbiert werden können. Somit stellt die TED-GC-MS eine perfekte Ergänzung zu den herkömmlichen Analysemethoden wie der TGA-FTIR/MS dar, bei denen vornehmlich kleinere Moleküle wie CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> etc. identifiziert und quantifiziert werden können.

### 3.4 Veröffentlichungen

#### 3.4.1 I. Veröffentlichung

Die erste Veröffentlichung „Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry“ wurde im Dezember 2013 bei dem Journal „Journal of Chromatography A“ eingereicht und im Mai 2014 akzeptiert. Die Autoren sind: E. Dümichen, U. Braun, R. Senz, G. Fabian und H. Sturm. Alle Messungen, die für diesen Artikel notwendig waren, wurden von mir durchgeführt, beschrieben und ausgewertet. Die anderen Autoren waren in die wissenschaftliche Diskussion involviert oder wirkten unterstützend durch die Bereitstellung von Geräten und/oder durch finanzielle Mittel ohne die, diese Arbeit nicht entstanden wäre.

Der Artikel vergleicht die Ergebnisse von herkömmlichen thermo-analytischen Zersetzungsgasanalysen wie der Thermogravimetrie (TGA) gekoppelt mit der Fourier transformierten IR-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie (TGA-FTIR/MS) mit dem von uns neu eingesetzten Verfahren, der Kopplung von Thermogravimetrie mit der Thermodesorption-

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TDS-GC-MS) über eine Festphasenextraktion. Desweiteren beschreibt der Artikel die Einflüsse von Probenmasse und Spülgasgeschwindigkeit in der TGA auf die Signalintensitäten der Analyten. Dies wird an zwei herkömmlichen thermoplastischen Polymeren demonstriert, Polybutylterphthalat (PBT) sowie Polyamid 66 (PA 66). Die Festphasenextraktion wird mit Hilfe von Twister durchgeführt. Das Verfahren zeigte sich besonders geeignet für die Strukturanalytik von komplexen Kohlenwasserstoffen. So wurden für PBT neun und für PA 66 elf unterschiedliche Zersetzungsprodukte eindeutig identifiziert. Die definierte Oberflächenkapazität der Twister sorgte für eine sehr gute Wiederholbarkeit, sodass die Standardabweichungen für die meisten Verbindungen unter 15 % lagen. Da jedoch die Detektion von kleineren Molekülen wie CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O aufgrund ihrer hohen Dampfdrücke nicht möglich war, erwies sich die Methode als perfekte Ergänzung zur TGA-FTIR, welche sich speziell für die Bestimmung kleinerer gasförmiger Zersetzungsprodukte eignet.

Die Publikation ist unter folgender Adresse einzusehen:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.057>

### 3.4.2 II. Veröffentlichung

Die Veröffentlichung „A new molecular understanding of the thermal degradation of PA 66 doped with metal oxides: experiment and computation“ wurde im März 2015 bei dem Journal „Polymer Degradation and Stability“ eingereicht und im Juli 2015 akzeptiert. Die Autoren sind E. Duemichen, U. Braun, H. Sturm, R. Krämer, P. Deglmann, S. Gaan und R. Senz. Die gesamten praktischen Analysearbeiten wurden von mir durchgeführt, beschrieben und ausgewertet. Die Probenherstellung erfolgte durch Herrn Krämer (BASF SE). Die Entwicklung der Reaktionsmechanismen wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Deglmann durchgeführt. Die quantenchemischen Berechnungen wurden von ihm ausgeführt. Die restlichen Autoren waren in die wissenschaftliche Diskussion involviert oder wirkten unterstützend bei der Bereitstellung der für die Messungen erforderlichen Infrastruktur.

Durch eine Kombination von thermo-analytischen Methoden wie der TGA-FTIR der Py-GC-MS sowie der neuartigen TED-GC-MS wurde der thermische Abbau von PA 66 untersucht, welches mit 2 wt% Metalloxidpartikeln dotiert war ( $\gamma$ - und  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO sowie geträgerte Partikel).

Aufgrund der Ergebnisse konnte ein komplexes thermisches Degradationsmodell für diese Materialien erstellt werden, wobei quantenchemische Berechnungen die Plausibilität unterstützten.

Die Metalloxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$ , führten zu einer Verminderung der Onset-Temperatur und damit zu einer Verringerung der thermischen Stabilität. Die beiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Metalloxide zeigten keinen Einfluss auf das Abbauverhalten. Die  $\text{CuO}$ -dotierten Proben wurden herausgenommen, aufgrund der unzureichenden Dotierung und der damit schlechten Vergleichbarkeit.

Mit  $\text{ZnO}$  als Dotierung konnte eine Rückstandserhöhung beobachtet werden. Quantitative Messungen mittels TGA-FTIR von reinem PA 66 ergaben, dass ca. 40 % des Sauerstoffs aus dem Polymer in  $\text{CO}_2$  und ca. 23 % des Stickstoffs aus dem Polymer in  $\text{NH}_3$  umgewandelt wurden. Dies erhöhte sich im Extremfall mit  $\text{ZnO}$  auf ca. 60 – 70 % für Sauerstoff und auf ca. 34 % für Stickstoff. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Metalloxide zu einer erhöhten Decarboxylierung sowie zu einer verstärkten Desaminierung während des Degradationsprozesses führen. Dies kann nur durch eine verstärkte Hydrolyse der Polymermatrix erfolgen. Die Identifizierung der komplexen Kohlenwasserstoffe mittels Py-GC-MS und TED-GC-MS führten zu vergleichbaren Ergebnissen, jedoch war eine semi quantitative Bestimmung einzelner Spezies nur mittels der TED-GC-MS möglich. Hauptabbauprodukte waren 1,6-Hexadiamin, Cyclopentanon sowie Kondensationsprodukte bestehend aus Cyclopentanon- und Pyridinderivaten. Die semiquantitativen Ergebnisse der TED-GC-MS Untersuchungen der dotierten Polymere ergaben eine erhöhte Freisetzung der Kondensationsprodukte.

Zusammen mit quantenchemischen Berechnungen konnte ein komplexes Degradationsmodell für die thermische Zersetzung von PA 66 und PA66, dotiert mit Metalloxiden erstellt werden. Der reaktionsbestimmende Schritt war zunächst die Zyklisierung des Adipinsäuresegmentes. Dies führte zur Bildung eines Fünfrings, einem Hemiaminal. Durch Umlagerung entstand daraus ein  $\beta$ -Ketoamid oder durch Freisetzung von Wasser ein  $\beta$ -Imidoamid. Diese konnten zu Isocyanaten zerfallen, welche schnell mit Wasser zu  $\text{CO}_2$  und Aminen weiterreagieren konnten. Diese wurden durch die Hydrolyse als Diamine detektiert. Die direkte Hydrolyse der  $\beta$ -Iminoamide bzw. Ketoamide führte zur Freisetzung von  $\text{CO}_2$  und Cyclopentanon bzw. einem Cyclopentanon-Iminderivat. Die Metalloxide im PA 66 und besonders das  $\text{ZnO}$  griffen durch ihre starke Lewis-saure Oberfläche katalytisch in die Bildung der Kondensationsprodukte von Cyclopentanon und Pyridinderivaten ein. Dies bewirkte eine verstärkte Wasserfreisetzung und war verantwortlich für vorzeitig einsetzende Hydrolysereaktionen und damit für die Verminderung der Onset-Temperatur. Durch die verstärkte Bildung von Kondensationsprodukten, welche wahrscheinlich auch zu einem Großteil in der Festphase verblieben, kam es zu einer Stabilisierung des Rückstandes und somit zu einer Rückstandserhöhung, wie im Falle des  $\text{ZnOs}$ .

Sie ist unter folgender Adresse einzusehen:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.011>

### 3.4.3 III. Veröffentlichung

Im Mai 2015 wurde die III. Veröffentlichung „Thermal extraction combined with thermal desorption, a powerful tool to investigate the thermo-oxidative degradation of polyamide 66 materials“ bei dem Journal “Journal of Analytical and Applied Pyrolysis” eingereicht und im August 2015 akzeptiert. Die Autoren sind E. Duemichen, U. Braun, R. Krämer, P. Deglmann und R. Senz. Alle experimentellen Messungen wurden von mir durchgeführt, beschrieben und ausgewertet. Desweiteren wurden von mir die Reaktionsmodelle erstellt und beschrieben. Die Proben wurden von Herrn Krämer (BASF SE) hergestellt und geliefert. Die übrigen Autoren waren in die wissenschaftliche Diskussion involviert oder wirkten unterstützend bei Korrekturen sowie der Bereitstellung der nötigen Infrastruktur mit.

Neben der thermische Stabilität spielt die thermo-oxidative Degradation auch eine wichtige Rolle für die Materialeigenschaften von PA 66. In der Vergangenheit wurden Techniken entwickelt, um auch mit Hilfe der Gaschromatographie-Massenspektrometrie thermo-oxidative Degradationsprodukte bei moderaten Temperaturen (max. ca. 200 °C) zu bestimmen. Es fehlte jedoch eine Methode für die Bestimmung von thermo-oxidativen Degradationsprodukten bis zu einer vollständigen Degradation des Polymers (ca. bis 700°C). Hier zeigte sich ein weiterer Vorteil der TED-GC-MS, die Trennung von Extraktion und Desorption. Durch die thermische Extraktion in der TGA, die in einer oxidierenden Atmosphäre durchgeführt werden kann, können so leicht thermo-oxidative Zersetzungsprodukte bei Temperaturen von bis 600 °C und bei Notwendigkeit auch mehr extrahiert werden.

Dies wurde in der Publikation am Beispiel von PA 66 gezeigt, welches mit den gleichen Metalloxidpartikeln dotiert war, wie schon bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens. Zunächst erfolgte ein direkter Vergleich des reinen PA 66 gemessen unter Luft und Stickstoff. Bemerkenswert war, dass unter Luft mehr Rückstand verblieb als unter Stickstoff (bis zu knapp 17 % mehr). Somit konnte von einer stabilisierenden Wirkung des Sauerstoffs ausgegangen werden. Die Analyse der Zersetzungsgase ergab, dass unter Luft die Hauptzerfallsprodukte der thermischen Degradation, Cyclopentanon und 1,6-Hexdiamin, nur noch in Spuren gefunden werden konnten. Hauptzerfallsprodukte der thermo-oxidativen Degradation waren vor allem Pyridin- und Piperidinderivate. Weitere Kondensationsprodukte

konnten in verstärktem Maße detektiert werden. Desweiteren wurden Nitrile und Caprolactam gefunden.

Die reinen Trägermaterialien  $\gamma$ - und  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  besaßen keinen Einfluss auf das thermo-oxidative Verhalten. Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Partikel und ZnO führten analog zur thermischen Degradation ebenfalls zu einer Erniedrigung der Onset-Temperatur um bis zu 50 °C (ZnO). ZnO zeigte auch hier eine rückstandsstabilisierende Wirkung. Die semiquantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte ergab eine Erhöhung der Kondensationsprodukte der Cyclopentanon- und Pyridinderivate bei einer Dotierung mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und ZnO-Partikeln, wobei ZnO den stärksten Einfluss hatte. Im Gegensatz dazu wurde die Freisetzung kleinerer aliphatischer Degradationsprodukte vermindert. Diese Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass Sauerstoff direkt in den Degradationsprozess eingreift. Der wahrscheinlichste Angriff des Sauerstoffs ist der am  $\alpha$ -Aminomethylen-Wasserstoff. Dieser führt zur Bildung eines Imids, welche bei einer C-N-Spaltung, und zwar egal an welcher Seite, zur Bildung eines primären Amids bzw. Amidfragments führt. Diese primären Amide sind wahrscheinlich für die verstärkte Bildung von Kondensationsprodukten durch die Reaktion mit Carbonylen (Cyclopentanonderivate) verantwortlich. Dabei ist auch die zwischenzeitliche Bildung von Nitrilen möglich, die nur unter oxidativen Bedingungen beobachtet wurden.

Die Publikation ist unter folgender Adresse einzusehen:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.08.006>

### 3.4.4 IV. Veröffentlichung

Die Veröffentlichung „Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples using a thermal decomposition method“ wurde im Juni 2015 bei dem Journal „Water Research“ eingereicht und im September 2015 akzeptiert. Die Autoren sind E. Dümichen, A.-K. Barthel, U. Braun, C. G. Bannick, K. Brand, M. Jekel und Rainer Senz. Die gesamten analytischen Messungen wurden von mir durchgeführt, beschrieben und ausgewertet. Die verwendeten Umweltmatrices wurden von Herrn Dr. Bannick (Umweltbundesamt, UBA) zur Verfügung gestellt. Die übrigen Autoren waren in die wissenschaftliche Diskussion involviert oder wirkten unterstützend bei Korrekturen sowie der Bereitstellung der nötigen Infrastruktur mit. Aufgrund der verstärkten Produktion von Kunststoffen, welche überwiegend als Verpackungsmaterial eingesetzt werden, gelangen immer mehr Kunststoffpartikel in die Umwelt. Um eine Bewertung von Schädlichkeit und Menge zu gewährleisten ist ein Analyseverfahren notwendig, dass es einem erlaubt, quantitative Aussagen zu erlangen. Derzeitige Analyseverfahren

beschränken sich meist auf die Bestimmung der Polymerart, Anzahl und Größe der Partikel, wobei spektroskopische bildgebende Verfahren (IR, Raman) zum Einsatz kommen. Diese haben den großen Nachteil, dass nur sehr geringe Probenmengen bearbeitet werden können. Eine quantitative Aussage ist außerdem nicht möglich. Mit der TED-GC-MS ist es möglich relative hohe Probemassen (bis zu 100 mg) zu analysieren, die eine homogene Verteilung von Polymerpartikeln in einer komplexen Matrix gewährleisten. Dies macht ein zeitaufwendiges Vorselektieren, wie es beispielsweise für die Py-GC-MS notwendig ist, überflüssig. Anhand der charakteristischen Zersetzungsprodukte ist es dann möglich nicht nur die Art, sondern auch den Gehalt der entsprechenden Polymersorte zu bestimmen. Dies ist bisher einmalig und wurde am Beispiel von PE-Partikeln in verschiedenen Umweltmatrices demonstriert. Als Matrices dienten Erdboden, gemahlene Muscheln sowie Schwebstoffe. Voraussetzung für den PE Nachweis ist, dass sich die Zersetzungsprodukte von Polymer und Matrix unterscheiden. PE konnte eindeutig anhand zweifach endständig ungesättigter Aliphaten in den komplexen Umweltmatrices identifiziert werden. Drei von ihnen zeigten bei einer Matrixkalibrierung mit 1 – 15 wt% PE gute Korrelationskoeffizienten. Diese führte zu einer guten Bestimmung einer mit PE dotierten Probe. Für andere Matrices konnten ebenfalls gute Ergebnisse erzielt werden, jedoch ist für eine genaue Bestimmung eine Matrixkorrektur notwendig.

Sie ist unter folgender Adresse einzusehen:

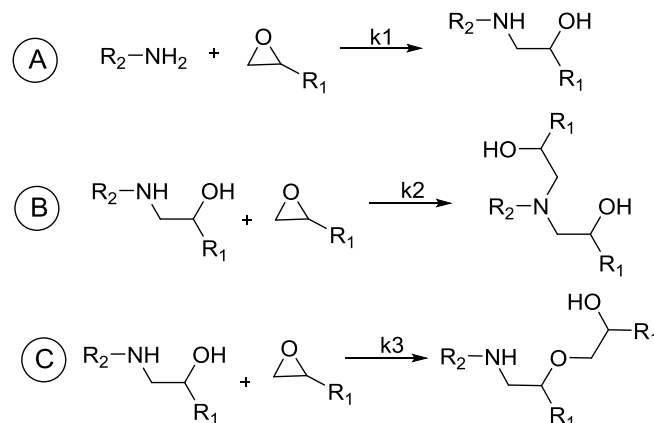
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002>



## 4 Untersuchung des Netzwerkaufbaus von Polymeren

### 4.1 Netzwerkaufbau von Polymeren (Epoxiden)

Epoxide können mit sich selbst (Homopolymerisation) aber auch mit anderen Verbindungen, in der Regel Härter genannt, reagieren und so ein makromolekulares Netzwerk bilden. Während des Reaktionsfortschritts können zwei makroskopische Änderungen der Eigenschaften beobachtet werden. Bei der Gelierung entsteht aus der flüssigen Phase, aufgrund der Bildung eines zusammenhängenden großen Makromoleküls, eine Gelphase, welche mit kleineren komplexen Molekülen durchsetzt ist. Erste Theorien zur Bestimmung des Gelpunkts gehen zurück auf *Flory* und *Stockmayer*.<sup>[138-139]</sup> Im Zuge des Reaktionsfortschritts kommt es zu einer physikalischen Veränderung der Verglasung. Das System wandelt sich von einem flüssigen oder gummielastischen in einen glasartigen Zustand um. Dies geschieht, wenn die Glastemperatur der Härtungstemperatur gleicht. Die Verglasung hat einen erheblichen Einfluss auf den Reaktionsfortschritt, der nahezu gestoppt wird.<sup>[140]</sup> Es wird von einem Einfrieren der Reaktion gesprochen.



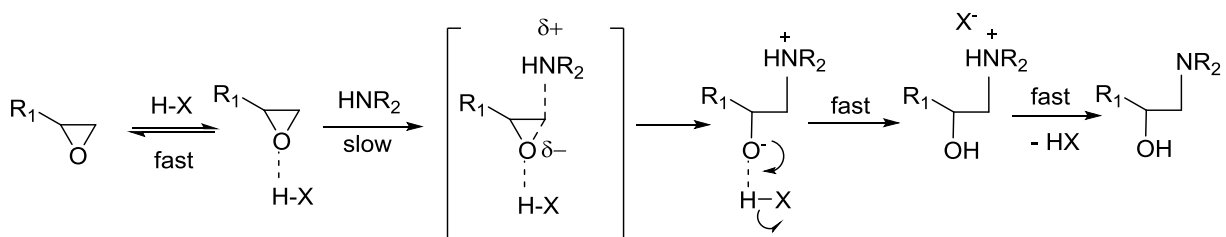
**Abb. 11 Schematische Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten von Epoxiden mit prim. Aminen**

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Analyse des Netzwerkaufbaus von Epoxiden, die mit aminischen Härtern und Anhydriden gehärtet werden. Prinzipiell können die Epoxide mit einem aminischen Härter auf drei Arten reagieren (Abb. 11). Durch Additionsreaktionen mit primären Aminen kommt es zur Bildung von  $\beta$ -Hydroxylaminen (A). Das zweite Proton desselben Amins kann ebenfalls reagieren und es kommt zur Bildung von tertiären Aminen (B). Die bei den Reaktionen gebildeten Hydroxylgruppen können ebenfalls mit dem Epoxid zu  $\beta$ -Hydroxyethern reagieren<sup>[17]</sup>. Die Bildung von Ethern (C) kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden, da diese nachweislich erst bei erhöhten Temperaturen und bei stei-

gendem Reaktionsfortschritt eine Rolle spielen. Homopolymerisation kann bei der Anwesenheit von Lewis-Säuren und/oder starken basischen Katalysatoren stattfinden.<sup>[141]</sup>

Die Reaktivität der Amine wird durch sterische und induktive Effekte beeinflusst. Amine mit Substituenten, die einen +I-Effekt besitzen, erhöhen die Reaktivität. Dies wird mit steigendem nukleophilen Charakter verstärkt. Die unterschiedliche Reaktivität von primären und sekundären Aminen wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Um diese zu beurteilen, werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der sekundären Amine durch die der primären Amine dividiert und ergeben das relative Reaktionsverhältnis  $r = k_2/k_1$ . Werte kleiner 1 zeigen eine erhöhte Reaktivität der primären Amine im Vergleich zu den sekundären Aminen. Die für verschiedene Amine bestimmten Werte lagen alle  $< 1$  und waren unabhängig von der Temperatur.<sup>[141]</sup> Neuere Simulationen zeigen jedoch, dass sekundäre Amine eine höhere Reaktivität besitzen müssten und der Schlüssel für die verminderte Reaktivität Solvatationseffekte sind.<sup>[142]</sup>

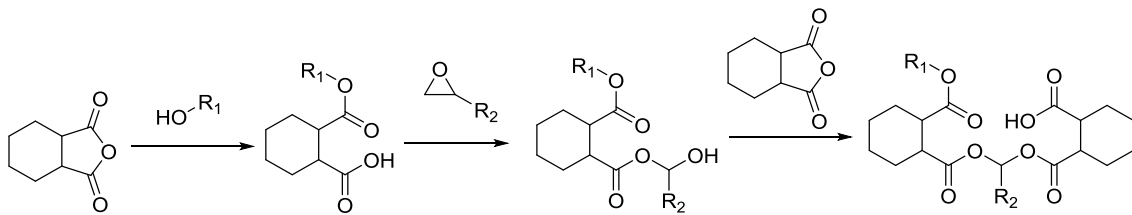
Der Reaktionsmechanismus der Polyaddition von Epoxiden mit primären Aminen wurde in der Vergangenheit vielfach untersucht und ist in Abb. 12 schematisch zusammengefasst.<sup>[143-145]</sup> Diese Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion in Anwesenheit von Protonendonatoren wie beispielsweise Wasser, Alkoholen, Säuren und Aminen, stark katalysiert wird.<sup>[143, 146]</sup> Hydroxylgruppen zeigten den stärksten katalytischen Effekt.<sup>[142]</sup> Es wurde zunächst eine bimolekulare Wechselwirkung zwischen einem Protonendonator und dem Sauerstoff des Oxiranrings postuliert.<sup>[145]</sup> Der reaktionsbestimmende Schritt, die weitere Reaktion mit einem Amin, führt zu einem termolekularen intermediären Zwischenzustand.<sup>[143]</sup> Die Ringöffnung wird durch die Wechselwirkung mit dem Protonendonator erleichtert und führt zur Bildung eines Betains, welches durch Protonentransfer zum  $\beta$ -Hydroxylamin reagiert.



**Abb. 12 Schematische Darstellung der Protonen katalysierten Polyaddition von Epoxiden mit Aminen nach Smith<sup>[145]</sup>**

Die Härtung von Epoxiden mit aminischen Härtern führt zwangsläufig zur Bildung von neuen polaren Gruppen (Hydroxylen), die zu einer Adsorption von weiteren polaren Gruppen/Verbindungen (z.B. Wasser) im ausgehärteten Zustand führen können. Dies kann die

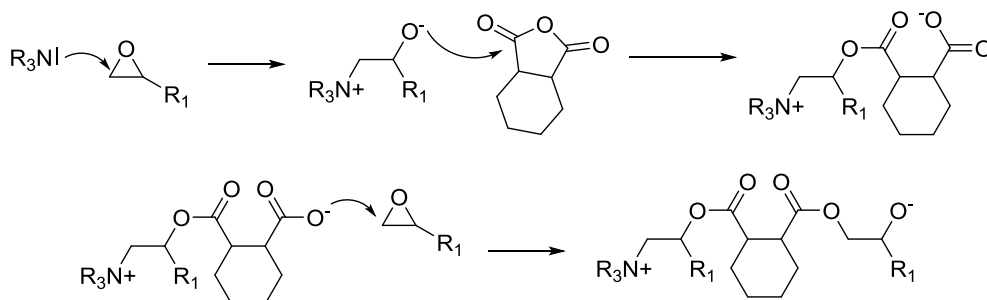
Endeigenschaften wie die mechanische Festigkeit und die Dielektrizitätskonstante negativ beeinflussen. Durch die Härtung mit anhydridischen Härtern kann dies vermindert werden. Im Vergleich zur aminischen Härtung kommt es im Allgemeinen zu einer geringeren Exothermie, Schrumpfung und internen Spannungen.<sup>[16, 147]</sup> Die Mechanismen der Härtung sind sehr komplex und bis heute Gegenstand von Untersuchungen. Es wird in Härtungsreaktionen unterschieden, die mit und ohne Katalysator durchgeführt werden. Der Mechanismus ohne den Einsatz eines Katalysators scheint weitestgehend geklärt und ist schematisch in Abb. 13 zusammengefasst.<sup>[148-151]</sup>



**Abb. 13 Schematische Darstellung der nicht katalysierten Härtung von Epoxiden mit anhydridischen Härtern.**

Durch Initiation von Hydroxylgruppen, welche partiell in dem Harz vorliegen, kommt es mit dem Anhydrid zur Bildung eines Esters und einer Carboxylgruppe. Durch anschließende Additionsreaktion und Esterbildung entsteht eine weitere Hydroxylgruppe, welche wieder mit einem Anhydrid zu einem Ester und einer Carboxylgruppe reagieren kann. Als Nebenreaktion können Ether durch die Reaktion der Hydroxide mit den Epoxiden entstehen.

Der Mechanismus der katalytischen Härtung ist noch nicht genau geklärt und immer noch Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.<sup>[152-156]</sup> Eine schematische Darstellung ist in der Abb. 14 dargestellt.

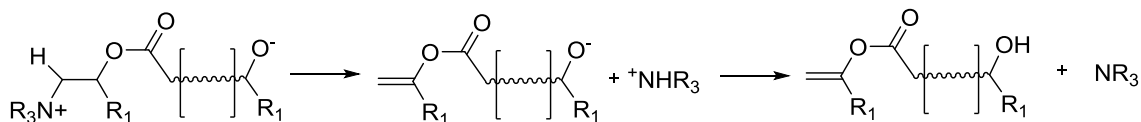


**Abb. 14 Schematische Darstellung der basenkatalysierten Härtung von Epoxiden mit anhydridischen Härtern**

Als Katalysatoren werden starke Lewis-Basen wie tertiäre Amine, Imine (Imidazolderivate) oder Ammoniumsalze eingesetzt. Ein kritischer Punkt der Reaktion ist die Startreaktion.

Nach *Fischer* et al. kommt es zunächst zu einer rein ionischen Aktivierung des Anhydrids durch das tertiäre Amin.<sup>[155]</sup> Nach *Tanaka* und *Kakiuchi* hingegen ist ein Protonendonator als Cokatalysator notwendig, der mit dem tertiären Amin einen Komplex bildet, welcher das Anhydrid aktiviert.<sup>[154, 156]</sup> Dieser Protonendonator kann durch Isomerisierung des Epoxids zu einem Allylalkohol während der Reaktion gebildet werden. *Antoon* und *Koenig* konnten allerdings keine Allylalkohole bei der basenkatalysierten Härtung von einem Epoxid mit einem Anhydrid finden.<sup>[149]</sup> Als Protonendonator schlugen sie im Epoxid bereits partiell vorhandene Hydroxylgruppen vor, wobei es zur Bildung eines termolekularen Übergangszustand kommt, ähnlich der aminischen Härtung. Im Gegensatz zu allen anderen erbrachte *Matejka* durch NMR-Untersuchungen den Beweis, dass es zunächst zu einer Aktivierung des Epoxids durch das tertiäre Amin kommt.<sup>[152]</sup>

Das gebildete Alkoxidanion reagiert dann mit dem Anhydrid zu einem Ester. Dabei entsteht ein Carboxylatanion. Dieses ist aufgrund der Resonanzstabilität der negativen Ladung reaktionsträger.<sup>[153]</sup> Durch Folgereaktion mit einer Oxirangruppe bildet sich ein weiteres Alkoxidanion. Dies ist jedoch nur möglich bei einem Überschuss an Epoxidgruppen aufgrund der Resonanzstabilität des Carboxylatanions. Eine sich wiederholende Reaktionsreihenfolge führt zu einem alternierenden Copolymer. Als mögliche Nebenreaktionen könnten partiell vorhandene Hydroxylgruppen mit den Anhydriden Ester und Carboxyle bilden. Es könnte ebenso zu einer Homopolymerisation kommen.<sup>[157]</sup> Jedoch zeigte sich bei dem Einsatz von 1-Methylimidazol als Katalysator, dass Nebenreaktionen so gut wie ausgeschlossen werden können.<sup>[158]</sup> Eine weitere strittige Frage ist die Regeneration des Katalysators (Abb. 15).



**Abb. 15 Schematische Darstellung der Regeneration des Katalysators durch eine Eliminierungsreaktion**

*Mauri* et al. sowie *Ricciardi* et al. schlugen eine Eliminierungsreaktion vor, bei der es durch eine Hofmann-Eliminierung oder einer intramolekularen Reaktion zur Bildung einer Doppelbindung und zur Abspaltung des protonierten Katalysators kommt.<sup>[157, 159]</sup> Durch einen Protonentransfer kann sich der Katalysator wieder regenerieren und es bildet sich eine Hydroxylgruppe, welche zwar das Kettenwachstum erschwert, jedoch katalytisch wirken kann.

## 4.2 Thermoanalytische Verfahren zur Untersuchung des Netzwerkaufbaus von Polymeren

Damit chemische Reaktionen ablaufen, ist das Überwinden einer Energiebarriere, der Aktivierungsenergie, nötig. Die Energie kann in Form von Wärme zugefügt werden. Dies präferiert besonders thermoanalytische Methoden für die Untersuchung von veränderlichen Netzwerkstrukturen bei Polymeren. Durch die permanente Zufuhr von Wärme bei der jeweiligen Analyseverfahren ist es möglich in endlichen Zeiträumen Informationen über die neugeknüpften Strukturen zu erhalten. Dies ermöglicht auch kinetische Betrachtungen durchzuführen, die besonders für die Verarbeitung der Materialien von großem Interesse sind. Bei einigen thermoanalytischen Verfahren wird indirekt über die Korrelation einer Materialeigenschaft wie die Viskosität<sup>[160]</sup>, der Ultraschallgeschwindigkeit<sup>[161-162]</sup> oder der auf- oder abgebenden Wärmemenge<sup>[163]</sup> auf die veränderlichen Netzwerkstrukturen geschlossen. Für die direkte Beobachtung der veränderlichen Netzwerkstrukturen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren eingeführt, das es erlaubt während des Aufheizens bzw. Aushärtens von Epoxidharzen direkt strukturell, veränderliche Netzwerkstrukturen anhand von NIR-Spektren zu beobachten. Dieses Verfahren wird verglichen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK/DSC), die am häufigsten eingesetzt wird, um die Aushärtung zu charakterisieren.

### 4.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK/DSC)

Bei der dynamischen Differenzwärmekalorimetrie (DDK, engl.: Dynamic scanning calorimetry, DSC) handelt es sich um ein thermisches Analyseverfahren, bei dem die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge einer Substanz im Zuge des Aufheizens oder Abkühlens sowie bei einer isothermen Temperierung bestimmt werden kann. Diese Wärmemenge kann durch physikalische Prozesse aber auch durch chemische Umwandlungen verbraucht werden bzw. entstehen. Dies führt zu einer Änderung der inneren Energie des Stoffes, die bei konstantem Druck, als Enthalpie bezeichnet wird. Für praktische Vorgänge ist besonders die Änderung der Enthalpie  $\Delta H$  zwischen zwei Zuständen relevant.<sup>[164]</sup> Diese berechnet sich über die Wärmekapazität  $c_p$  sowie der Temperaturänderung  $dT$  wie folgt:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT . \quad (2)$$

Endotherme Übergänge wie Schmelzen, Verdampfen sowie Glasübergänge führen zu einer

---

Erhöhung der Enthalpie. Exotherme Vorgänge wie Rekristallisation oder Aushärtereaktionen führen hingegen zu einer Verringerung der Enthalpie. Die Bestimmung der Wärmekapazität ist sehr zeitaufwendig, weshalb solche Übergänge durch das Erfassen des Wärmestroms  $\dot{Q}$ , die Wärmemenge pro Zeit und Masse, bestimmt werden. Der Wärmestrom ist direkt proportional zur Wärmekapazität, wobei der Proportionalitätsfaktor die Heizrate  $\beta$  ist:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = \beta \cdot c_p \quad (3)$$

Zur Bestimmung des Wärmestroms werden grundsätzlich zwei verschiedene DSC Verfahren eingesetzt. Bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DWDC) befinden sich Probe und Referenz in einem Ofenraum auf jeweils gleich aufgebauten wärmeleitenden Scheiben, die mit Temperatursensoren versehen sind. Beide (Probe und Referenz) unterliegen somit dem gleichen Heizprogramm und derselbe Wärmestrom gelangt vom Ofen in die Probe bzw. Referenz. Somit ist die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstellen konstant. Kommt es in Folge einer Reaktion oder eines Überganges zu einer Änderung der Temperaturdifferenz ergibt sich eine Änderung des Wärmestroms. Dieser kann durch eine zuvor ermittelte Gerätekonstante  $K$  ermittelt werden.<sup>[165]</sup>

$$\dot{Q} = -K \cdot \Delta T \quad (4)$$

Bei der Dynamischen Leistungs-Differenzkalorimetrie (DLDK) befinden sich Probe und Referenz in getrennten kleinen Öfen, die gleich aufgebaut sind und nach einem definierten Grundleistungsprogramm geregelt werden. Kommt es in Folge von exo- oder endothermen Prozessen in der Probe zu einer Temperaturdifferenz, wird diese durch Änderung der Heizleistung des Probeofens zu Null hin korrigiert. Die aufgebrauchte bzw. verminderte Heizleistungsdifferenz  $\Delta P$  entspricht der Wärmestromänderung  $\Delta \dot{Q}$ .

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Messungen nach dem Differenz-Wärmestrom-Prinzip durchgeführt, das sich durch eine robuste Handhabung sowie eine stabile Basislinie auszeichnet.

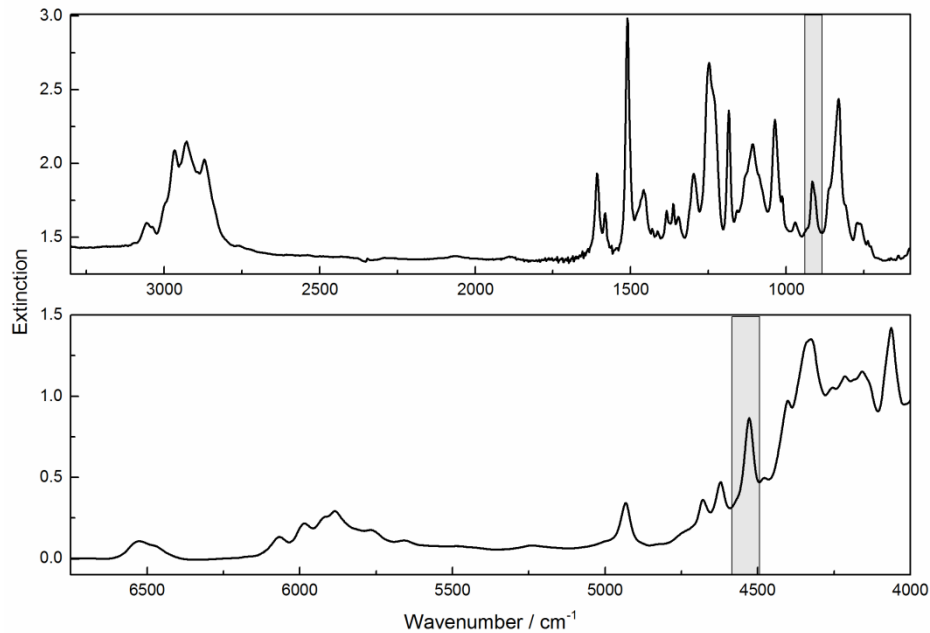
Die DSC eignet sich hervorragend zur Bestimmung von Reaktionswärmen, weshalb sie die am häufigsten eingesetzte Methode ist, um das Aushärteverhalten und damit den Netzwerkaufbau von Epoxiden zu untersuchen. Es wird angenommen, dass die Reaktionsenthalpie direkt proportional zum Reaktionsfortschritt ist. Dies kann für simple Reaktionen angenommen werden, ist aber nicht generell gültig bei komplexen Vernetzungsreaktionen, wie sie bei

Epoxiden auftreten.<sup>[163]</sup> Bei auftretenden Nebenreaktionen mit hohen Exothermien ist somit eine Bestimmung des Aushärtegrads nicht mehr möglich. Dies ist ein großer Nachteil der DSC.

Die Untersuchungen wurden in der Vergangenheit isotherm<sup>[166-167]</sup> sowie mit variablen Heizraten<sup>[168-169]</sup> durchgeführt. Isotherme Messungen bei erhöhten Temperaturen haben jedoch den Nachteil, dass es durch ein rapides Einsetzen der Härtung am Anfang der Reaktion zu einem Verlust an Informationen aufgrund des verzögerten Starts der Messung kommt. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung und damit der Einsatz von kontrollierten Heizraten prädestinieren die DSC zur Bestimmung von Aushärtungskinetiken über variable Heizraten. Es wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl an Modellen mittels DSC für die Aushärtung von Epoxiden entwickelt, die sich im Grunde gut für die Beschreibung der realen Verläufe eignen.<sup>[153, 166, 170]</sup>

### 4.2.2 NIR-Zelle

Die Spektren der NIR-Spektroskopie sind in der Regel aufgrund der Fülle an Absorptionsbanden, die durch komplexe Kombinations- und Obertonschwingungen erzeugt werden, schwer auszuwerten. Die Zuordnung von Absorptionsbanden zu funktionellen Gruppen ist dadurch kaum möglich. Deshalb wird vorrangig die MIR-Spektroskopie für die Strukturanalyse eingesetzt.<sup>[26]</sup> Speziell jedoch für die Untersuchung von Epoxiden, die mit aminischen oder anhydridischen Härten vernetzt werden, zeigt die NIR-Spektroskopie durch gute Bandenseparation, einfache Handhabung sowie den Einsatz von kostengünstigen Materialien (Glasküvetten) starke Vorteile gegenüber der MIR-Spektroskopie.<sup>[30, 171-172]</sup> In der Abb. 16 sind exemplarisch die NIR- (unten) und MIR-Spektren (unten) für ein Epoxidharzsystem mit einem aminischen Härter dargestellt. Es ist eine bessere Bandenseparation sowie eine bessere Peakform im NIR-Spektrum zu sehen.

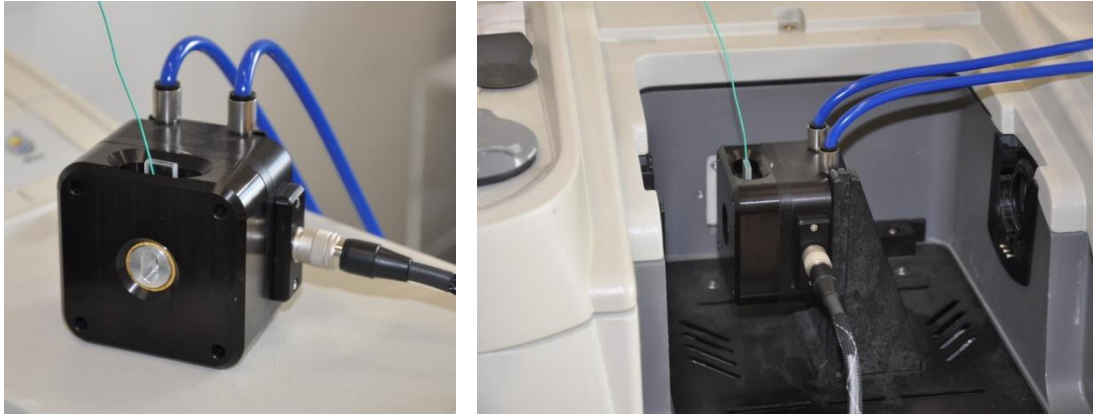


**Abb. 16 Vergleich der MIR- (oben) und NIR-Spektren (unten) eines Epoxidharzes mit einem aminischen Härter, die Epoxidbanden wurden grau hinterlegt**

Es wurde schon 1963 gezeigt, dass sich die NIR-Spektroskopie hervorragend dafür eignet Epoxid- und sogar Hydroxylgruppen quantitativ mit einer hohen Empfindlichkeit zu bestimmen.<sup>[28]</sup> Eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen wurden durchgeführt sowohl zwischen der NIR und MIR Spektroskopie als auch mit der DSC und der Größenausschlusschromatographie (SEC).<sup>[29, 32, 172-173]</sup> Die Untersuchungen ergaben, dass die Ergebnisse von NIR, DSC und SEC vergleichbar waren. Die MIR Ergebnisse führten hingegen zu reduzierten Umsatzgraden, da hier eine Überlagerung von anderen Signalen auftrat.<sup>[32]</sup> Ein weiterer Vorteil der NIR Spektroskopie ist, dass die Absorption von Glas die Messungen nicht beeinflusst. Somit ist einerseits der Einsatz von Glasküvetten für Transmissionsmessungen möglich und andererseits prinzipiell das Messen von Glasfaserverstärkten Compositen durchführbar.<sup>[174]</sup>

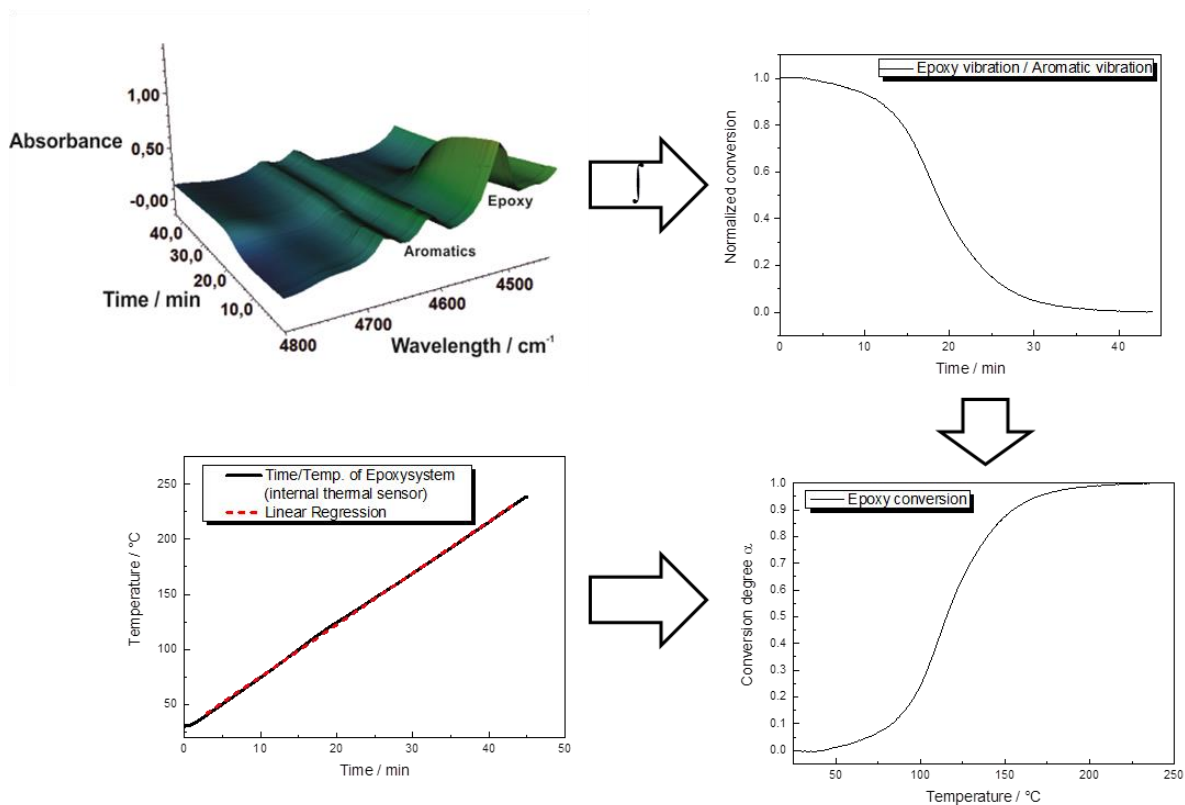
Bisher wurden alle bekannten Messungen mittels NIR-Spektroskopie mit isothermer Temperierung durchgeführt. Das Aufheizen wurde ohne kontrollierte Steuerung ausgeführt.<sup>[173, 175-176]</sup> Die Untersuchung der Aushärtung von Epoxiden mit isothermer Temperierung bei erhöhten Temperaturen ist aufgrund der schnell einsetzenden Härtingsreaktion und dem verzögerten Start der Messung problematisch. Somit ist der Einsatz von Temperaturgradienten von Vorteil.





**Abb. 17 Computergesteuerte beheizbare NIR-Zelle bestückt mit 1 mm Glasküvette und einem Temperatursensor**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb eine neue beheizbare, computergesteuerte NIR-Zelle von PIKE Technologies eingesetzt, die nach unseren Vorgaben von der Firma RESULTEC analytic equipment modifiziert wurde (Abb. 17). Mit ihr war es möglich von Raumtemperatur bis zu einer maximalen Temperatur von 300 °C mit einer maximalen Heizraten von 10 K min<sup>-1</sup> zu heizen. Voruntersuchungen ergaben, dass sich Glasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 mm am besten für die Untersuchungen eigneten. Der Probeneintrag erfolgte mit einer Spritze. Zur Erfassung der realen Proben temperatur wurde ein Temperatursensor in die Küvette platziert. Die Temperatur-Zeit-Daten wurden extern über ein Rechner system mitgeschrieben. Für alle weiteren Auswertungen wurden nur die realen Proben temperaturen berücksichtigt. Dies vermied unnötige Korrekturen aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen dem Heizblock und der Probe. Die Datenaufnahme der Spektren verlief kontinuierlich (Abb. 18 oben links). Je nach Einstellung der Geräteparameter (Auflösung, Spektr bereich, Anzahl an gemittelten Scans) wurde dafür ein bestimmtes Zeitintervall benötigt. Durch Integration der charakteristischen Absorptionsbanden wurden die jeweiligen Flächen in Abhängigkeit der Zeit bestimmt, mittels derer die Umsatzkurven errechnet werden konnten (Abb. 18 oben rechts). Die Zeitintervalle der Spektrenaufnahmen und der Temperatur-Zeit-Verläufe des internen Sensors stimmten nicht überein. Für eine Korrelation vom Zeitpunkt der Spektrenaufnahme zu einer Proben temperatur war es daher nötig, dass die Temperatur-Zeit-Verläufe über eine Funktion beschrieben wurden, die es ermöglichte die Proben temperatur zu errechnen. Durch die exakte Temperatursteuerung, konnten Geradengleichungen über lineare Regressionen bestimmt werden (Abb. 18 unten links). Somit war es möglich Umsatzkurven über die Proben temperatur zu ermitteln (Abb. 18 unten rechts).



**Abb. 18** Schematische Darstellung der Auswertung einer Messung eines Epoxidharzes mittels der NIR-Zelle, Oben links: 3D-Festphasenspektrum eines Epoxidharzes, Oben rechts: Durch Integration der charakteristischen Banden kann der Epoxidumsatz bestimmt werden, Unten links: Temperatur-Zeit-Verlauf des internen thermischen Sensors mit linearer Kurvenanpassung, Unten rechts: Umsatzgrad des Epoxids über die Temperatur

Durch die Variation der Heizraten war es erstmalig möglich mit Hilfe der NIR-Spektroskopie kinetische Parameter (über variable Heizraten) zu bestimmen. Über diese Parameter konnten Aushärtungsmodelle entwickelt werden, mit denen es möglich war sowohl isotherme als komplexe Aushärtungsszenarien zu simulieren.

Mittels der neuen Zelle können Aushärtungsszenarien für Harzsysteme schnell und kostengünstig entwickelt werden. Darüber hinaus ist in Zukunft durch den Einsatz der NIR-Spektroskopie eine Methode denkbar, die das Bestimmen des Aushärtegrades von großindustriell erzeugten Compositbauteilen, wie Epoxidharzen in Verbindung mit Glasfasern z. B. als Rotorblatt, zerstörungsfrei ermöglicht.

## 4.3 Veröffentlichungen

### 4.3.1 V. Veröffentlichung

Im Mai 2015 wurde die Veröffentlichung „Analyzing the network formation and curing kinetics of epoxy resins by in situ near-infrared measurements with variable heating rates“ bei dem Journal “Thermochimica Acta” eingereicht und im August 2015 akzeptiert. Die Autoren sind E. Duemichen, M. Javdanitehran, M. Erdmann, V. Trappe, H. Sturm, U. Braun und G. Ziegmann. Die NIR-Messungen wurden von mir durchgeführt, beschrieben und ausgewertet. Die experimentelle Durchführung mittels DSC wurden von Herrn Javdanitehran (TU Clausthal) durchgeführt. Sie wurden von mir jedoch ausgewertet und beschrieben. Die restlichen Autoren wirkten unterstützend bei wissenschaftlichen Diskussionen und Korrekturen sowie der nötigen Infrastruktur und den finanzielle Mitteln.

Es wurde die neuartige, computergesteuerte beheizbare NIR-Zelle vorgestellt. Sie erlaubte es Veränderungen der Netzwerkstruktur während des Aufheizens mit kontrollierten Heizraten (bis zu  $10 \text{ K min}^{-1}$  und bis  $300 \text{ °C}$ ) oder jedem beliebigen Temperaturprogramm mittels der NIR-Spektroskopie zu erfassen und so den genauen Aushärtegrad zu bestimmen. Die Temperaturerfassung wurde mit einem internen Sensor durchgeführt, der bei jeder Messung im Harz platziert war. Der Einsatz der NIR-Zelle wurde anhand zweier Harzsysteme basierend auf dem Bisphenol-A-diglycidylether gezeigt, welcher mit einem aminischen und einem anhydridischen Härter vernetzt wurde. Als Vergleichsmethode diente die DSC, die üblicherweise für die Untersuchung von Epoxidharzaushärtungen eingesetzt wird. Die Verfolgung der Aushärtereaktion erfolgte anhand der Epoxidbande bei  $4530 \text{ cm}^{-1}$ , die sich mit steigendem Aushärtegrad, aufgrund der Umwandlung in Hydroxide bzw. Ether, verringerte. Da ein Einfluss der Temperatur auf die Flächenintensitäten beobachtet werden konnte, wurden die Flächenintegrale der Epoxidbande über das Flächenintegral der aromatischen Absorptionsbande bei  $4620 \text{ cm}^{-1}$  korrigiert. Über den Verlauf der Umsatzgeraden in Abhängigkeit von vier verschiedenen Heizraten wurden für beide Methoden (NIR, DSC) und Harzsysteme kinetische Modelle berechnet.

Es wurde ein modellfreies und ein modellbasiertes kinetisches Modell mit einer autokatalytischen Reaktion n-ter Ordnung gewählt. Die bestimmten Parameter für beide Harzsysteme mit beiden Methoden waren bei der modellfreien Betrachtung sehr ähnlich und die Abweichungen lagen innerhalb der Fehlertoleranzen. Beide Modelle (NIR, DSC) führten zu guten Regressionen. Die Bestimmung der Parameter für das modellbasierte kinetische Modell ergab jedoch eine klare Verbesserung der Regressionen. Um die modellbasierten kineti-

schen Modelle zu testen, wurden isotherme und komplexe Aushärtungsszenarien beider Harzsysteme mittels der NIR-Zelle durchgeführt und die realen Aushärteverläufe bestimmt. Anschließend wurden über die modellbasierten Kinetiken der DSC und NIR sowie der gemessenen Temperaturverläufe die Umsatzverläufe berechnet. Die isothermen Messungen ließen sich deutlich besser mit den NIR bestimmten Kinetiken beschreiben und führten zu guten Korrelationen bei beiden Harzsystemen. Die DSC-Modelle hingegen zeigten mit steigendem Aushärtegrad eine immer größer werdende Abweichung. Bei den komplexen Aushärtungsszenarien (zweistufigen Temperaturrampe) besaßen beide Modelle bei beiden Harzsystemen eine gute Korrelation, wobei die NIR-Modelle die wahren Verläufe ebenfalls besser beschrieben. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass sich die neu eingeführte NIR-Zelle eignete, um die Veränderungen der Netzwerkstrukturen und damit die Aushärtung von Epoxiden, zu verfolgen. Durch nur wenige Messungen mit variablen Heizraten war es möglich Kinetiken zu erstellen. Diese ermöglichten die Simulation von isothermen und komplexen Aushärtungsszenarien, die gut mit der Realität übereinstimmten.

Die Publikation ist unter folgender Adresse einzusehen:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.008>

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue thermoanalytische Verfahren eingeführt und deren Vorteile und Limitierungen anhand von mehreren Anwendungsbeispielen zu verschiedenen Fragestellungen demonstriert.

Das erste Verfahren ist eine Kombination aus einer thermischen Extraktion mittels TGA und Festphasenadsorber und die anschließende thermische Desorption der beladenen Festphasen mittels der Thermodesorption gekoppelt mit der Gaschromatographie-Massenspektroskopie (TDS-GC-MS). Es wird als TED-GC-MS bezeichnet. Dieses Verfahren erlaubt es die gasförmigen Zersetzungsprodukte, die in der TGA entstehen zu sammeln, anschließend chromatographisch zu trennen und dann anhand charakteristischer Massenfragmentmuster eindeutig zu identifizieren. Aufgrund der robusten Bauweise der TGA sowie ihrer Hochtemperaturbeständigkeit auch unter oxidativen Bedingungen ist die TED-GC-MS besonders geeignet für die Untersuchung von Polymeren. Im Gegensatz zur Py-GC-MS hat sie den Vorteil, dass vergleichbare hohe Probenmenge (bis zu 100 mg) komfortabel in Tiegel eingewogen werden können. Dies ermöglicht die leichte Durchführung von sowohl semi-quantitativen- als auch quantitativen Messungen. Es können komplexe Kohlenwasserstoffe als Zersetzungsprodukte mit hohen Molekulargewichten ( $< 400$  g/mol) erfasst werden. Darüber hinaus ist der Wartungsaufwand des GC-MS minimal, da nur Verbindungen in das System gelangen, die bis ca.  $300$  °C in die Gasphase übergehen können (maximale Desorptionstemperatur ist ca.  $250$  °C). Ein Nachteil der Methode ist, dass kleinere Zersetzungsprodukte ( $\sim < C_5$ ) nicht an der Festphase adsorbieren und somit nicht erfasst werden können. Deshalb zeigte sich die Methode als perfekte Ergänzung zur TGA-MS/FTIR, mit der vorrangig kleine Zersetzungsprodukte wie  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $NH_3$  bestimmt werden können.

Zunächst wurden die optimalen Parameter für die TED-GC-MS ermittelt und die Reproduzierbarkeit überprüft. Die Messungen ergaben für den Großteil der Zersetzungsprodukte eine geringe relative Standardabweichung  $< 10$  %. Anschließend wurde die TED-GC-MS bei der Bearbeitung von drei großen Fragestellungen eingesetzt.

Die Methode wurde angewendet zur Aufklärung der Zersetzungsprodukte von PA 66 sowie die systematische Untersuchung des thermischen Abbauverhaltens von PA 66 dotiert mit Aluminiumoxid-, Zinkoxid- und Eisenoxidpartikeln (2 wt%). Ziel war es, ein molekulares Abbaumodell zu erstellen und Wege für die thermische Stabilisierung aufzuzeigen. Die Analyse der niedermolekularen Zersetzungsprodukte wie  $CO_2$  und  $NH_3$  wurden bei dieser Fragestellung mit der TGA-FTIR durchgeführt, und diese quantitativ bestimmt. Um ein größeres Gesamtbild über die Zersetzungsprodukte sowie deren Verteilung zu bekommen, wurde die Py-

GC-MS eingesetzt. Die systematische Untersuchung des Einflusses der Partikel war jedoch nur mit der TED-GC-MS möglich. Hier konnten klar die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden demonstriert werden. Es zeigte sich, dass eine Rückstandsstabilisierung besonders durch Kondensationsreaktionen begünstigt wird, die verstärkt bei der Dotierung des PA 66 mit ZnO entstanden. Durch die Freisetzung von Wasser kam es zu einem vorzeitigen Abbau. Aufgrund der Ergebnisse konnte ein komplexes Abbaumodell erstellt werden, welches mit der Unterstützung quantenchemischer Berechnungen verifiziert wurde.

Die zweite große Fragestellung, die mit der TED-GC-MS bearbeitet wurde, war der thermo-oxidative Abbau von PA 66, welches ebenfalls mit Metalloxidpartikeln dotiert wurde. Thermo-oxidative Untersuchungen (bis zu 600 °C) sind mit bekannten Methoden nur schwer durchzuführen, da die oxidativen Bedingungen eindeutige Identifizierungen mittels der Massenspektrometrie nur über komplexe Aufarbeitungsschritte (z.B. Extraktion mit Lösungsmitteln) erlauben. Durch die Separation der Festphasenextraktion in der TGA und der thermischen Desorption in der TDS-GC-MS konnte dieses Problem umgangen werden. Somit war eine Identifizierung komplexer Kohlenwasserstoffe auch unter oxidativen Bedingungen möglich. Es wurden unter thermo-oxidativen Bedingungen die thermischen Hauptabbauprodukte der thermischen Degradation nur noch in Spuren gefunden. Die Chromatogramme der TED-GC-MS wurden dominiert von aromatischen, kondensierten Spezies. Diese wurden zurückgeführt auf die oxidative Bildung von Imiden. Diese Imide führen durch Kondensationsreaktionen zur Bildung von rückstandsstabilisierenden Verbindungen (polyaromatische Verbindungen). Die zugesetzten Metalloxide können diesen Prozess zum Teil verstärken.

Die letzte große Fragestellung, die mit der TED-GC-MS bearbeitet wurde, war die Anwendung der Methode für den Nachweis von Kunststoffen in Umweltproben. Für das Monitoring von Polymerkonzentrationen in der Umwelt existiert derzeit noch kein aussagekräftiges Verfahren mit der eine derartig Fragestellung bearbeitet werden kann. Im Gegensatz zu den aktuell angewendeten zerstörungsfreien Methoden wie das IR- oder das RAMAN-Imaging erweist sich die thermische Zersetzung der Proben und die Anwendung der TED-GC-MS als der einzige Weg polymerspezifische Konzentration in komplexen Umweltmatrices zu bestimmen. Von Vorteil sind hier einerseits die relativ hohen, verwendbaren Probenmengen sowie die Möglichkeit polymerspezifische Abbauprodukte eindeutig zu identifizieren und zu bestimmen. Dies wurde anhand von PE, dem wichtigsten repräsentativen Vertreter von Mikroplastik, in verschiedenen Umweltmatrices demonstriert. Über doppelt ungesättigte aliphatische Abbauprodukte war es möglich, PE in den Umweltmatrices quantitativ zu bestimmen. Weitere Untersuchungen mit anderen Polymeren und Optimierungen müssen jedoch durchgeführt werden um ein Routineverfahren zu etablieren.

Thermo-analytische Methoden können nicht nur für die Untersuchung des Polymerabbaus sondern auch für die Untersuchung der sich bildenden Netzwerkstrukturen bei Polymerisation bzw. Härtung von Epoxidharzen eingesetzt werden. Mit dieser Fragestellung befasst sich der zweite Teil der Dissertation.

Für die Materialeigenschaften von Epoxidharzen ist vor allem der Vernetzungsgrad entscheidend. Diesen zu bestimmen bzw. vorherzusagen bedarf es Methoden die möglichst genau den Aushärtvorgang bestimmen können und diese Daten für Aushärtungskinetiken anwenden können. Dafür eingesetzt wird hauptsächlich die DSC, mit der indirekt über die Wärmefreisetzung der Reaktionswärme der Aushärtgrad bestimmt wird. Um diesen Aushärtgrad hingegen direkt über chemisch strukturelle Veränderungen zu bestimmen wurde eine neuartige, stufenlos regelbare NIR-Zelle eingeführt. Diese kann von Raumtemperatur bis zu 300 °C mit einer maximalen Heizrate von 10 °C min<sup>-1</sup> geheizt werden. Die NIR Spektroskopie zeigte, durch eine eindeutige Bandenseparation, sowie den möglichen Einsatz von Glasküvetten mit einer Schichtdicke von bis zu 2 mm, klare Vorteile gegenüber der MIR Spektroskopie. Das Verfahren wurde an zwei Harzsystemen auf Basis von DGEBA getestet, welches einerseits mit einem Amingemisch und andererseits mit einem Anhydridgemisch als Härter untersucht wurde. Als Vergleichsmethode wurde die DSC verwendet. Bei der NIR Zelle waren die Intensitäten der Signale unabhängig von der Heizrate. Dies ist ein klarer Vorteil zur DSC, bei der bei kleinen Heizraten ein Signal vom Rauschen nur schwer zu unterscheiden ist. Aufgrund der kontrollierten Temperatursteuerung war es erstmalig möglich mittels NIR Aushärtungskinetiken über definierte variable Heizraten zu bestimmen. Die über die NIR bestimmten Reaktionsmodelle und Kinetiken zeigten klare Vorteile gegenüber den DSC Modellen bei isothermen und komplex dynamischen Verifizierungsmessungen.

Durch die Implementierung zweier neuer thermo-analytischer Verfahren und die Anwendung auf verschiedenen Fragestellungen konnten neue Ergebnisse erzielt werden, die Grundlage weitere Forschung sein können.

Der Nachweis von Mikroplastik in Umweltproben stellt eine besonders relevante Fragestellung dar, da derzeit ein großes gesellschaftliches Interesse zu dieser Thematik vorherrscht. Neben dem Monitoring von Umweltproben als Bestandsaufnahme, sollte in Zukunft auch ganz besonders die Bildung von Mikroplastik in der Umwelt analysiert werden. Solche Alterungsprozesse unterliegen komplexen Degradationsmechanismen, welche analog der vorgestellten thermischen und thermo-oxidation Degradationsmechanismen von PA 66 untersucht werden könnten.

In Zukunft könnten auch die NIR Spektroskopie zum Aushärtungsmonitoring als Verfahren entwickelt werden. Vorstellbar ist ein Sensor, der in der Lage ist, vor Ort bei der Produktion

von industriell gefertigten großen Bauteilen den Aushärtegrad bei der Härtung online zu bestimmen.



## Literaturverzeichnis

- [1] R. G. Jones, E. S. Wilks, W. Val Metanowski, J. Kahovec, M. Hess, R. Stepto, T. Kitayama, *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC recommendations 2008*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**.
- [2] H.-G. Elias, *Polymere: von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen; eine Einführung; mit 54 Tabellen*, Hüthig und Wepf, Heidelberg; Oxford, CT/USA, **1996**.
- [3] G. W. Becker, M. Boysen, D. Braun, B. Carlowitz, *Die Kunststoffe: Chemie, Physik, Technologie: mit 772 Bildern und 89 Tabellen*, Hanser, München, **1990**.
- [4] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2014/15, An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*, **2015**.
- [5] C. P. MacDermott, A. V. Shenoy, *Selecting Thermoplastics for Engineering Applications: Second Edition, Revised and Expanded, Vol. 42*, CRC Press, New York, **1997**.
- [6] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren: ein Lehrbuch*, Vieweg, Braunschweig; Wiesbaden, **1997**.
- [7] S. V. Levchik, E. D. Weil, M. Lewin, *Thermal decomposition of aliphatic nylons*, *Polym. Int.* **1999**, 48, 532-557.
- [8] *European Commission, Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers*, **2007**.
- [9] H. Saechtling, K. Oberbach, *Kunststoff-Taschenbuch: mit 223 Tafeln*, Hanser, München, **2001**.
- [10] H.-J. Arpe, *Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1985**.
- [11] A. El Sayed, *Die Zwillinge unter den Polyamiden: Vergleich der Eigenschaften von PA66 und PA6, Vol. 83*, Hanser, München, **1993**.
- [12] J. E. Mark, *Polymer data handbook*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [13] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren*, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
- [14] L. L. Böhm, *Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung*, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5162-5183.
- [15] G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, *Polymerization of conjugated diolefins by homogeneous aluminum alkyl-titanium alkoxide catalyst systems. II. 1,2-polybutadiene and 3,4-polyisoprene*, *Makromol. Chem.* **1964**, 77, 126-138.
- [16] H. Q. Pham, M. J. Marks, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH **2000**.

- [17] J.-P. Pascault, R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers New Materials and Innovations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [18] G. Tesoro, *Epoxy resins-chemistry and technology, 2nd Edition*, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1988**, 26, 539-539.
- [19] C. A. May, A. C. Nixon, *Reactive Diluents for Epoxy Adhesives*, *J. Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53, 303-304.
- [20] J. Mleziva, R. Milič, L. Svoboda, J. Černý, Z. Hájek, F. Kadleček, J. Šváb, M. Večeřa, *Epoxidharze mit styrol als reaktivem verdünner*, *Angew. Makromolek. Chem.* **1984**, 127, 115-136.
- [21] S. Le Cruz, R. A. Pethrick, *Solvent Effects on Cure 1-Benzyl Alcohol on Epoxy Cure*, *Int. J. Polym. Mater* **2011**, 60, 441-455.
- [22] H. W. Siesler, *Vibrational Spectroscopy of Polymers*, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2011**, 16, 519-541.
- [23] N. J. Everall, J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, *Vibrational spectroscopy of polymers: principles and practice*, John Wiley & Sons, Chichester, England; Hoboken, NJ, **2007**.
- [24] U. Braun, K. Brademann-Jock, W. Stark, *Cure monitoring of epoxy films by heatable in situ FTIR analysis: correlation to composite parts*, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131.
- [25] J. Charles, G. R. Ramkumaar, S. Azhagiri, S. Gunasekaran, *FTIR and Thermal Studies on Nylon-66 and 30% Glass Fibre Reinforced Nylon-66*, *E-J. Chem.* **2009**, 6, 23-33.
- [26] M. C. Celina, N. H. Giron, M. R. Rojo, *An overview of high temperature micro-ATR IR spectroscopy to monitor polymer reactions*, *Polymer* **2012**, 53, 4461-4471.
- [27] G. Reggers, M. Ruysen, R. Carleer, J. Mullens, *TG-GC-MS, TG-MS and TG-FTIR applications on polymers and waste products*, *Thermochim. Acta* **1997**, 295, 107-117.
- [28] H. Dannenberg, *Determination of functional groups in epoxy resins by near-infrared spectroscopy*, *Polym. Eng. Sci.* **1963**, 3, 78-88.
- [29] G. Lachenal, A. Pierre, N. Poisson, *FT-NIR spectroscopy: Trends and application to the kinetic study of epoxy/triamine system (comparison with DSC and SEC results)*, *Micron* **1996**, 27, 329-334.
- [30] L. Xu, J. H. Fu, J. R. Schlup, *In situ Near-Infrared Spectroscopic Investigation of Epoxy Resin-Aromatic Amine Cure Mechanisms*, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2821-2826.
- [31] C. E. Miller, *Near-Infrared Spectroscopy of Synthetic Polymers*, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1991**, 26, 277-339.
- [32] N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau, *Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system*, *Vib. Spectrosc.* **1996**, 12, 237-247.

- [33] L. Merad, M. Cochez, S. Margueron, F. Jauchem, M. Ferriol, B. Benyoucef, P. Bourson, *In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy*, *Polym. Test.* **2009**, 28, 42-45.
- [34] V. K. Hana Vašková, in *Proceedings of the 13th WSEAS international conference on automatic control, modelling & simulation*, World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), Canary Islands, Spain, **2011**, pp. 357-361.
- [35] V. Janarthanan, G. Thyagarajan, *Temperature and radiation effects on the Raman bands of epoxy resin*, *J. Chem. Sci. (Bangalore, India)* **1990**, 102, 721-723.
- [36] S. M. Weidner, S. Trimpin, *Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 4811-4829.
- [37] G. Montaudo, R. Lattimer, *Mass spectrometry of polymers*, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
- [38] B. Schrader, D. Bougeard, *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*, VCH, Weinheim; New York, **1995**.
- [39] Y. Roggo, P. Chalus, L. Maurer, C. Lema-Martinez, A. Edmond, N. Jent, *A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2007**, 44, 683-700.
- [40] S. Carroccio, C. Puglisi, G. Scaltro, T. Ferreri, G. Montaudo, *Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight investigation of Nylon 6 and Nylon 66 thermo-oxidation products*, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2007**, 13, 397-408.
- [41] H. Choi, E. K. Choe, E. K. Yang, S. Jang, C. R. Park, *Characterization of synthetic polyamides by MALDI-TOF mass spectrometry*, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 2354-2358.
- [42] M. Oehme, *Practical introduction to GC-MS analysis with quadrupoles*, Hüthig Verlag, Heidelberg, **1998**.
- [43] M. N. Grigg, *Thermo-oxidative degradation of polyamide 6*, **2006**.
- [44] J. Rychly, L. Matisova-Rychla, K. Csmorova, L. Achimsky, L. Audouin, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, *Kinetics of mass changes in oxidation of polypropylene*, *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, 58, 269-274.
- [45] S. Girois, P. Delprat, L. Audouin, J. Verdu, *Oxidation thickness profiles during photooxidation of non-photostabilized polypropylene*, *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, 56, 169-177.
- [46] B. Marek, E. Lerch, *Photodegradation and Yellowing of Polyamides*, *J. Soc. Dyers Colour.* **1965**, 81, 481-487.
- [47] D. Fromageot, A. Roger, J. Lemaire, *Thermooxidation yellowing of aliphatic polyamides*, *Angew. Makromolek. Chem.* **1989**, 170, 71-85.
- [48] G. Cirilo, F. Iemma, I. Wiley, *Antioxidant polymers synthesis, properties, and applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., **2012**.

- [49] M. Tolinski, in *Additives for Polyolefins (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, **2015**, pp. 19-31.
- [50] U. Braun, H. Bahr, B. ScharTEL, *Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6*, *E-Polymers* **2010**, *41*, 1-14.
- [51] U. Braun, B. ScharTEL, *Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene*, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2185-2196.
- [52] H. Seefeldt, U. Braun, *A New Flame Retardant for Wood Materials Tested in Wood-Plastic Composites*, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297*, 814-820.
- [53] K. Janssen, P. Gijsman, D. Tummers, *Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts*, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *49*, 127-133.
- [54] P. Cerruti, C. Carfagna, *Thermal-oxidative degradation of polyamide 6,6 containing metal salts*, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 2405-2412.
- [55] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel, *Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification*, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3060-3075.
- [56] A. L. Andrady, *Microplastics in the marine environment*, *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62*, 1596-1605.
- [57] R. C. Thompson, Y. Olsen, R. P. Mitchell, A. Davis, S. J. Rowland, A. W. G. John, D. McGonigle, A. E. Russell, *Lost at sea: Where is all the plastic?*, *Science* **2004**, *304*, 838-838.
- [58] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, T. S. Galloway, *Microplastics as contaminants in the marine environment: A review*, *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62*, 2588-2597.
- [59] C. J. Moore, *Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat*, *Environ. Res.* **2008**, *108*, 131-139.
- [60] S. L. Wright, R. C. Thompson, T. S. Galloway, *The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review*, *Environ. Pollut.* **2013**, *178*, 483-492.
- [61] A. Mc Cormick, T. J. Hoellein, S. A. Mason, J. Schluep, J. J. Kelly, *Microplastic is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River*, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 11863-11871.
- [62] H. K. Imhof, N. P. Ivleva, J. Schmid, R. Niessner, C. Laforsch, *Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles*, *Curr. Biol.* **2013**, *23*, R867-R868.
- [63] K. Magnusson, F. Norén, *Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant.*, IVL Swedish Environmental Research Institute, Sweden, **2014**.

- [64] K. Tanaka, H. Takada, R. Yamashita, K. Mizukawa, M.-a. Fukuwaka, Y. Watanuki, *Accumulation of plastic-derived chemicals in tissues of seabirds ingesting marine plastics*, *Mar. Pollut. Bull.* **2013**, 69, 219-222.
- [65] A. Bakir, S. J. Rowland, R. C. Thompson, *Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions*, *Estuar. Coast. Mar. Sci.* **2014**, 140, 14-21.
- [66] W. Schnabel, *Polymer degradation: principles and practical applications*, Hanser Publishers; Oxford University Press, Munich; New York, **1981**.
- [67] L. Sojak, R. Kubinec, H. Jurdakova, E. Hajekova, M. Bajus, *High resolution gas chromatographic-mass spectrometric analysis of polyethylene and polypropylene thermal cracking products*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, 78, 387-399.
- [68] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, G. San Miguel, *An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py-GC/MS*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, 74, 370-378.
- [69] G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Primary Thermal-Degradation Mechanisms of PET and PBT*, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, 42, 13-28.
- [70] F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, G. Montaudo, *Thermal degradation of poly(butylene terephthalate) at the processing temperature*, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83, 11-17.
- [71] M. L. Marín, A. Jiménez, J. López, J. Vilaplana, *Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate)*, *J. Therm. Anal.* **1996**, 47, 247-258.
- [72] I. C. McNeill, L. Memetea, W. J. Cole, *A study of the products of PVC thermal degradation*, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, 49, 181-191.
- [73] H. M. Zhu, X. G. Jiang, J. H. Yan, Y. Chi, K. F. Cen, *TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 82, 1-9.
- [74] U. Braun, P. Eisentraut, S. Fuchs, P. Deglmann, *Sulphurous additives for polystyrene: Influencing decomposition behavior in the condensed phase*, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132.
- [75] G. G. Cameron, *Mechanism of volatile production during pyrolysis of polystyrene*, *Makromol. Chem.* **1967**, 100, 255-261.
- [76] L. Dean, S. Groves, R. Hancox, G. Lamb, R. S. Lehrle, *Pyrolysis-GC and MS applied to study oligomer formation in the degradation of polystyrene and styrene copolymers*, *Polym. Degrad. Stab.* **1989**, 25, 143-160.
- [77] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber*, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 1421-1432.
- [78] N. M. Emanuel, *The oxidation of hydrocarbons in the liquid phase*, Pergamon Press, Oxford; New York, **1965**.
- [79] P. Gijsman, G. Meijers, G. Vitarelli, *Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate*, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 65, 433-441.

- [80] F. Gugumus, *Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state—6. Kinetics of thermal oxidation of polypropylene*, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *62*, 235-243.
- [81] G. A. Russell, *Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Aralkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals*, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3871-3877.
- [82] D. F. McMillen, D. M. Golden, *Hydrocarbon Bond Dissociation Energies*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 493-532.
- [83] W. L. Hawkins, *Thermal and oxidative degradation of polymers*, *Polym. Eng. Sci.* **1964**, *4*, 187-192.
- [84] E. A. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials. Volume 1*, Academic Press, San Diego; London, **1997**.
- [85] J. M. García, F. C. García, F. Serna, J. L. de la Peña, *High-performance aromatic polyamides*, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 623-686.
- [86] W. L. Hawkins, W. Matreyek, F. H. Winslow, *The morphology of semicrystalline polymers. Part I. The effect of temperature on the oxidation of polyolefins*, *J. Polym. Sci.* **1959**, *41*, 1-11.
- [87] M. Iring, T. Kelen, F. Tüdös, *Study of the thermal oxidation of polyolefines—II: Effect of layer thickness on the rate of oxidation in the melt phase*, *Eur. Polym. J.* **1975**, *11*, 631-636.
- [88] H. Zweifel, R. D. Maier, M. Schiller, *Plastics additives handbook*, Hanser Publications, Cincinnati, Ohio, **2009**.
- [89] A. V. Pocius, D. A. Dillard, M. K. Chaudhury, *Adhesion science and engineering*, Elsevier, Amsterdam; Boston, **2002**.
- [90] X. C. Weng, M. H. Gordon, *Antioxidant activity of quinones extracted from tanshen (Salvia miltiorrhiza Bunge)*, *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 1331-1336.
- [91] N. Grassie, G. Scott, *Polymer degradation & stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge; New York, **1985**.
- [92] R. N. Rethon, P. R. Hornsby, *Flame retardant effects of magnesium hydroxide*, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 383-385.
- [93] K. Pál, H. Macskásy, *Plastics: their behaviour in fires*, Elsevier, Amsterdam; New York, **1991**.
- [94] J. Green, *Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review*, *J. Fire Sci.* **1996**, *14*, 426-442.
- [95] M. Le Bras, S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama, C. Wilkie, *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2005**.

- [96] J. Troitzsch, W. Becker, *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing and Approval*, Hanser, München, **1990**.
- [97] P. O. Darnerud, *Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife*, *Environ. Int.* **2003**, 29, 841-853.
- [98] P. O. Darnerud, G. S. Eriksen, T. Jóhannesson, P. B. Larsen, M. Viluksela, *Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology*, *Environ. Health Perspect.* **2001**, 109, 49-68.
- [99] S. V. Levchik, E. D. Weil, *A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants*, *J. Fire Sci.* **2006**, 24, 345-364.
- [100] C.-E. Wilén, R. Pfaendner, *Chapter 8 - Design and Utilization of Nitrogen Containing Flame Retardants Based on N-Alkoxyamines, Azoalkanes and Related Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- [101] M. Le Bras, S. Bourbigot, *FIRE RETARDED INTUMESCENT THERMOPLASTICS FORMULATIONS, SYNERGY AND SYNERGISTIC AGENTS – A REVIEW*, Woodhead Publishing, **1998**.
- [102] M. C. Gupta, A. T. Jais, *Effect of Metal-Oxides on the Kinetics of Thermal Oxidative-Degradation of Nylon-6*, *Thermochim. Acta* **1993**, 230, 155-165.
- [103] P. Cerruti, J. Rychlý, L. Matisová-Rychlá, C. Carfagna, *Chemiluminescence from oxidation of polyamide 6,6: II. The effect of metal salts*, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 84, 199-206.
- [104] G. T. Linteris, V. R. Katta, F. Takahashi, *Experimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames*, *Combust. Flame* **2004**, 138, 78-96.
- [105] L. Liping, B. Li, Feitang, *Thermal stability and properties of flame retarded glass fiber reinforced polyamide 66 composite*, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2008**, 27, 277-285.
- [106] U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, C. Jager, *Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6*, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 1528-1545.
- [107] A. B. Morgan, *A Review of Transition Metal-Based Flame Retardants: Transition Metal Oxide/Salts, and Complexes*, Vol. 1013, American Chemical Society, **2009**.
- [108] M. Lin, B. Li, Q. Li, S. Li, S. Zhang, *Synergistic effect of metal oxides on the flame retardancy and thermal degradation of novel intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethanes*, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 1951-1960.
- [109] A. A. Sertsova, M. Y. Koroleva, E. V. Yurtov, O. B. Pravednikova, O. S. Dutikova, L. S. Gal'braikh, *Fire-resistant polymer nanocomposites based on metal oxides and hydroxides*, *Theor. Found. Chem. En.* **2010**, 44, 772-777.
- [110] J. Simon, M. S. Szitányi, T. Kántor, *Analysis of various metal oxide/organohalide-based flame retardants*, *J. Therm. Anal.* **1987**, 32, 1915-1922.

- [111] E. Gallo, U. Braun, B. Schartel, P. Russo, D. Acierno, *Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate*, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1245-1253.
- [112] S. R. Powell, *The Antioxidant Properties of Zinc*, *J. Nutr.* **2000**, *130*, 1447S-1454S.
- [113] N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, I. P. Skibida, *Katalytische Wirkung von Übergangsmetallverbindungen bei der Flüssigphasen-Oxidation von Kohlenwasserstoffen*, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 91-101.
- [114] E. D. Weil, N. G. Patel, *Iron compounds in non-halogen flame-retardant polyamide systems*, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *82*, 291-296.
- [115] L. R. M. Estevão, M. Le Bras, R. Delobel, R. S. V. Nascimento, *Spent refinery catalyst as a synergistic agent in intumescent formulations: influence of the catalyst's particle size and constituents*, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 444-455.
- [116] Y. Wu, Y. Xu, D. Wang, Y. Zhao, S. Weng, D. Xu, J. Wu, *FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts*, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2869-2875.
- [117] S. Materazzi, *Thermogravimetry infrared spectroscopy (TG-FTIR) coupled analysis*, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1997**, *32*, 385-404.
- [118] S. Materazzi, A. Gentili, R. Curini, *Applications of evolved gas analysis: Part 1: EGA by infrared spectroscopy*, *Talanta* **2006**, *68*, 489-496.
- [119] H. Seefeldt, E. Duemichen, U. Braun, *Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate: thermal and thermo-oxidative effects*, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 1608-1616.
- [120] J. Giuntoli, S. Arvelakis, H. Spliethoff, W. de Jong, A. H. M. Verkooijen, *Quantitative and Kinetic Thermogravimetric Fourier Transform Infrared (TG-FTIR) Study of Pyrolysis of Agricultural Residues: Influence of Different Pretreatments*, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 5695-5706.
- [121] F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker, *Quantitative calibration of spectroscopic signals in combined TG-FTIR system*, *Thermochim. Acta* **2006**, *440*, 81-92.
- [122] M. Mittleman, *Quantitative TG/IR*, *Thermochim. Acta* **1990**, *166*, 301-308.
- [123] S. Materazzi, A. Gentili, R. Curini, *Applications of evolved gas analysis: Part 2: EGA by mass spectrometry*, *Talanta* **2006**, *69*, 781-794.
- [124] M. Maciejewski, A. Baiker, *Quantitative calibration of mass spectrometric signals measured in coupled TA-MS system*, *Thermochim. Acta* **1997**, *295*, 95-105.
- [125] E. Kaisersberger, E. Post, *Applications for skimmer coupling systems, combining simultaneous thermal analysers with mass spectrometers*, *Thermochim. Acta* **1998**, *324*, 197-201.
- [126] C. F. Poole, *The essence of chromatography*, Elsevier, Amsterdam; Boston, **2003**.



- [127] T. P. Wampler, *Applied pyrolysis handbook*, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, Fla, **2007**.
- [128] C. F. Poole, *Gas chromatography*, Elsevier, Amsterdam; Boston, **2012**.
- [129] M. Wada, S. Fujishige, S. Uchino, N. Ohguri, *Gas chromatography of styrene oligomers using a curie-point pyrolyzer*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1995**, 33, 149-156.
- [130] R. K. Bregg, *Horizons in polymer research*, Nova Science Publishers, New York, **2005**.
- [131] B. Zhang, Z. Zhong, K. Ding, Z. Song, *Production of aromatic hydrocarbons from catalytic co-pyrolysis of biomass and high density polyethylene: Analytical Py-GC/MS study*, *Fuel* **2015**, 139, 622-628.
- [132] C. Watanabe, S. Tsuge, H. Ohtani, *Development of new pyrolysis-GC/MS system incorporated with on-line micro-ultraviolet irradiation for rapid evaluation of photo, thermal, and oxidative degradation of polymers*, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 1467-1472.
- [133] T. Yuzawa, C. Watanabe, N. Nemoto, H. Ohtani, *Rapid evaluation of photo, thermal and oxidative degradation of high impact polystyrene by a xenon lamp-based online ultraviolet irradiation-pyrolysis-GC/MS system*, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98, 671-676.
- [134] W. V. Ligon, M. C. George, *Analysis of volatile constituents in commercial polymers by direct thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1978**, 16, 2703-2709.
- [135] T. J. Lever, D. M. Price, S. B. Warrington, *Evolved gas collection from a thermogravimetric analyzer and identification by gas chromatography-mass spectrometry*, **2000**.
- [136] P. Tsytsik, J. Czech, R. Carleer, G. Reggers, A. Buekens, *Thermogravimetric desorption and de novo tests I: Method development and validation*, *Chemosphere* **2008**, 73, 113-119.
- [137] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, *Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles*, *J. Microcolumn Sep.* **1999**, 11, 737-747.
- [138] P. J. Flory, *Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation*, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3083-3090.
- [139] W. H. Stockmayer, *Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking*, *J. Chem. Phys* **1944**, 12, 125-131.
- [140] S. Montserrat, *Vitrification and further structural relaxation in the isothermal curing of an epoxy resin*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 44, 545-554.
- [141] J. Mijovic, J. Wijaya, *Reaction Kinetics of Epoxy/Amine Model Systems. The Effect of Electrophilicity of Amine Molecule*, *Macromolecules* **1994**, 27, 7589-7600.

- [142] J.-E. Ehlers, N. G. Rondan, L. K. Huynh, H. Pham, M. Marks, T. N. Truong, *Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy–Amine Curing Reaction*, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4370-4377.
- [143] L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkijy, *Glycidyl Ether Reactions with Amines*, *J. Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 94-97.
- [144] B. A. Rozenberg, *Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines*, Vol. 75, Springer Berlin Heidelberg, **1986**.
- [145] I. T. Smith, *The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines*, *Polymer* **1961**, *2*, 95-108.
- [146] S. Choi, A. P. Janisse, C. Liu, E. P. Douglas, *Effect of water addition on the cure kinetics of an epoxy-amine thermoset*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4650-4659.
- [147] B. Ellis, *Chemistry and technology of epoxy resins*, Blackie Academic & Professional, London; New York, **1993**.
- [148] B. Steinmann, *Investigations on the curing of epoxy resins with hexahydrophthalic anhydride*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *37*, 1753-1776.
- [149] M. K. Antoon, J. L. Koenig, *Crosslinking mechanism of an anhydride-cured epoxy resin as studied by fourier transform infrared spectroscopy*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1981**, *19*, 549-570.
- [150] W. Fisch, W. Hofmann, J. Koskikallio, *The curing mechanism of epoxy resins*, *J. Appl. Chem.* **1956**, *6*, 429-441.
- [151] G. C. Stevens, *Cure kinetics of a low epoxide/hydroxyl group-ratio bisphenol a epoxy resin–anhydride system by infrared absorption spectroscopy*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 4259-4278.
- [152] L. Matějka, J. Lövy, S. Pokorný, K. Bouchal, K. Dušek, *Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1983**, *21*, 2873-2885.
- [153] X. Fernández-Francos, X. Ramis, À. Serra, *From curing kinetics to network structure: A novel approach to the modeling of the network buildup of epoxy–anhydride thermosets*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2014**, *52*, 61-75.
- [154] Y. Tanaka, H. Kakiuchi, *Epoxy compounds. VIII. Stereoregular and stereorandom polymerization of phenyl glycidyl ether with tertiary amines, and infrared spectra of poly(phenyl glycidyl ether)*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1966**, *4*, 109-129.
- [155] R. F. Fischer, *Polyesters from epoxides and anhydrides*, *J. Polym. Sci.* **1960**, *44*, 155-172.
- [156] Y. Tanaka, H. Kakiuchi, *Study of epoxy compounds. Part VI. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine, acid, alcohol, and phenol as catalysts*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1964**, *2*, 3405-3430.

- [157] F. Ricciardi, W. A. Romanchick, M. M. Joullié, *Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1983**, 21, 1475-1490.
- [158] V. Trappe, W. Burchard, B. Steinmann, *Anhydride-cured epoxies via chain reaction. 1. The phenyl glycidyl ether/phthalic acid anhydride system*, *Macromolecules* **1991**, 24, 4738-4744.
- [159] A. N. Mauri, N. Galego, C. C. Ricciardi, R. J. J. Williams, *Kinetic Model for Gelation in the Diepoxide–Cyclic Anhydride Copolymerization Initiated by Tertiary Amines*, *Macromolecules* **1997**, 30, 1616-1620.
- [160] J.-P. Eloundou, J.-F. Gerard, D. Harran, J. P. Pascault, *Temperature Dependence of the Behavior of a Reactive Epoxy–Amine System by Means of Dynamic Rheology. 2. High-Tg Epoxy–Amine System*, *Macromolecules* **1996**, 29, 6917-6927.
- [161] J. McHugh, W. Stark, J. Doring, *Evaluation of the cure behaviour of epoxy resin using rheometric and ultrasonic techniques*, Springer-Verlag Berlin, **2003**.
- [162] J. Doring, W. Stark, J. Bartusch, J. McHugh, W. Simon, *Ultrasound process control yields mechanical parameters of thermosetting plastics*, *Materialprüfung* **2007**, 49, 238-242.
- [163] R. A. Fava, *Differential scanning calorimetry of epoxy resins*, *Polymer* **1968**, 9, 137-151.
- [164] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser, München, **2003**.
- [165] H. J. Flammersheim, W. Hemminger, G. W. H. Höhne, *Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners*, Springer, Berlin, **1996**.
- [166] S. Sourour, M. R. Kamal, *Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics*, *Thermochim. Acta* **1976**, 14, 41-59.
- [167] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, *Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1970**, 8, 1357-1372.
- [168] J. Y. Lee, H. K. Choi, M. J. Shim, S. W. Kim, *Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis*, *Thermochim. Acta* **2000**, 343, 111-117.
- [169] D. Roşu, C. N. Caşcaval, F. Mustaţă, C. Ciobanu, *Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data*, *Thermochim. Acta* **2002**, 383, 119-127.
- [170] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, *Mechanism and Kinetics of Epoxy–Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry*, *Macromolecules* **1996**, 29, 1867-1873.
- [171] H. Yamasaki, S. Morita, *Identification of the epoxy curing mechanism under isothermal conditions by thermal analysis and infrared spectroscopy*, *J. Mol. Struct.* **2014**, 1069, 164-170.
- [172] J. H. Fu, J. R. Schlup, *Mid- and near-infrared spectroscopic investigations of reactions between phenyl glycidyl ether (PGE) and aromatic amines*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 49, 219-227.

- [173] S. D. Pandita, L. Wang, R. S. Mahendran, V. R. Machavaram, M. S. Irfan, D. Harris, G. F. Fernando, *Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system*, *Thermochim. Acta* **2012**, 543, 9-17.
- [174] C. Ibarra-Castanedo, A. Bendada, N. P. Avdelidis, X. P. V. Maldague, *Nondestructive Assessment of Glass Fibre Composites by Mid-Wave and Near Infrared Vision Mater. Trans.* **2012**, 53, 601-603.
- [175] F. Carrasco, P. Pagès, T. Lacorte, K. Briceño, *Fourier transform IR and differential scanning calorimetry study of curing of trifunctional amino-epoxy resin*, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 98, 1524-1535.
- [176] L. Xu, J. H. Fu, J. R. Schlup, *In Situ Near-Infrared Spectroscopic Investigation of the Kinetics and Mechanisms of Reactions between Phenyl Glycidyl Ether (PGE) and Multifunctional Aromatic Amines*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 963-972.

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
ATH	Aluminiumtrihydroxid
BADGE (DGEBA)	Bisphenol-A-diglycidylether
$\text{BF}_3$	Bortrifluorid
CI	Chemische Ionisation
Cl	Chlor
CO	Kohlenstoffmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
Cu	Kupfer
$\text{CuO}$	Kupferoxid
DDK/DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DLDK	Dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DTG	Differenziertes Signal der Thermogravimetrie
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eV	Elektronenvolt
Fe	Eisen
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Eisen(III)-oxid
FTIR	Fourier transformierte Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
H	Wasserstoff
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
HCL	Salzsäure
I	Induktiv
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KAS	Kaltaufgabesystem
KBr	Kaliumbromid
KI	Kaliumiodid

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
M	Molekül
MALDI	Matrix-unterstützte Laser Desorption/Ionisation
Me	Metall
MIR	IR-Spektroskopie mit mittlerem Infrarot
MS	Massenspektrometrie
Na	Natrium
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NIR	Nahinfrarotspektroskopie
NO	Stickstoffmonoxid
O	Sauerstoff
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PBB	Polybromierte Biphenyle
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBT	Polybutylenterephthalat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
POP	Persistent organic pollutant
PP	Polypropylen
PPTA	Poly(p-phenylenterephthalamid)
Py	Pyrolyse
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SBSE	Stir bar sorptive extraction
SEC	Größenausschlusschromatographie
TDS	Thermische Desorption
TED	Thermische Extraktion/Desorption
TGA	Thermogravimetrie
TOF	Flugzeitmassenanalysator
UV	Ultraviolett
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid

---

## Symbolverzeichnis

---

Symbol	Bedeutung
$c_p$	Wärmekapazität
$D$	Federkonstante
$H$	Enthalpie
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$K$	Gerätekonstante
$m_1, m_2$	Atommasse
$\alpha$	Polymerisationsgrad
$n$	Energieniveau
$P$	Heizleistung
$\dot{Q}$	Wärmestrom
$r$	Reaktionsverhältnis
$T$	Temperatur
$z$	Ladung
$\beta$	Heizrate
$\gamma$	Reduzierte Masse
$\lambda$	Wellenlänge

---

## Gesamtliste der Veröffentlichungen

### Referierte Veröffentlichungen

1. **E. Duemichen**, Ulrike Braun, Claus G. Bannick, Katrin Brand, Rainer Senz, *Analyzing of polyethylene microplastics in environmental samples by a thermal decomposition method*, *Water Research* **2015**, 85, 451-457.
2. M. Javdanitehran, D. C. Berg, **E. Duemichen**, G. Ziegmann, *An iterative approach for isothermal curing kinetics modelling of an epoxy resin system*, *Thermochim. Acta* **2015**, (Revisions).
3. **E. Duemichen**, M. Javdanitehran, U. Braun, M. Erdmann, H. Sturm, G. Ziegmann, V. Trappe, *New approach of analyzing the network formation and curing kinetics of epoxy resins by dynamic Near-infrared measurements*, *Thermochim. Acta* **2015**, 616, 49-60.
4. **E. Duemichen**, U. Braun, R. Kraemer, P. Deglmann, R. Senz, *Thermal extraction combined with thermal desorption, a powerful tool to investigate the thermo-oxidative degradation of polyamide 66 materials*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, 115, 288-298.
5. **E. Duemichen**, U. Braun, H. Sturm, R. Kraemer, P. Deglmann, S. Gaan, R. Senz, *A new molecular understanding of the thermal degradation of PA 66 doped with metal oxides: experiment and computation*, *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, 120, 340–356.
6. **E. Duemichen**, U. Braun, R. Senz, G. Fabian, H. Sturm, *Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry*, *J. Chromatogr. A* **2014**, 1354, 117-128.
7. H. Seefeldt, **E. Duemichen**, U. Braun, *Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate: thermal and thermo-oxidative effects*, *Polym. Int.* **2013**, 62, 1608-1616.



## Vorträge

1. **E. Duemichen**, A.-K. Barthel, U. Braun, C. G. Bannick, *Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung von Mikroplastik in der Umwelt*, **2015**, DGL, Essen, Germany
2. A.-K. Barthel, **E. Duemichen**, U. Braun, C. G. Bannick, *Thermal decomposition extraction technique for the identification of microplastic in environmental samples*, **2015**, PDDG, Stockholm, Sweden
3. **E. Duemichen**, U. Braun, *Analyzing the thermal- and thermo-oxidative degradation of polymers by a combination of thermal solid-phase extraction and thermal desorption (TED-GC-MS)*, **2015**, International Summit on Current Trends in Mass Spectrometry, New Orleans, USA
4. U. Braun, **E. Duemichen**, A.-K. Barthel, *Qualitative and Quantitative Analysis of Microplastic Using Thermo-Analytical Methods*, **2015**, First Workshop TARA Mediterranean Expedition, Nice, France
5. **E. Duemichen**, U. Braun, *Prüfung der Beständigkeit von Kunststoffen im täglichen Gebrauch – thermische Analyseverfahren und Anwendungen an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung*, **2014**, Bizz, Hochschule Hamm-Lippstadt, Germany
6. **E. Duemichen**, U. Braun, *Decomposition gas analysis of polymers by thermogravimetry solid-phase extraction thermal desorption gas chromatography mass spectrometry (TGA-SPE/TDS-GC-MS)*, **2014**, Gefta, Berlin, Germany
7. **E. Duemichen**, U. Braun, *The impact of metal oxide particles on the thermal and thermo-oxidative degradation of polyamide 66*, **2014**, MoDeSt, Portoroz, Slovenia
8. U. Braun, **E. Duemichen**, *Techniques for Understanding Fire Retardant Behaviour: Molecular Degradation and Decomposition Schemas*, **2014**, FRT14, Preston, United Kingdom

## Poster/Nicht-referierte Veröffentlichungen

1. K. Wendt-Potthoff, M. Schulze, **E. Dümichen**, U. Kuhlicke, T. R. Neu, *Mikrobielle Besiedlung von Mikroplastik aus kommerziellen Produkten*, **2015**, DGL, Essen, Germany
2. M. Erdmann, **E. Dümichen**, U. Braun, V. Trappe, H. Sturm, *Non Isothermal Cure Kinetics of an Epoxy/Amine Resin by In Situ Near Infrared Spectroscopy*, **2015**, PDDG, Stockholm, Sweden (Posterpreis)
3. G. Deussing, *Der Fänger im Spülgas, Möglichkeiten der thermischen Analyse (TGA) erweitern*, Laborpraxis Juni **2015**, Redaktionelle Aufarbeitung und Darstellung der Methode TED-GC-MS  
<http://www.laborpraxis.vogel.de/labortechnik/articles/490995/index1.html>
4. Dr. Claus Gerhard Bannick, Dr. Reinhard Bierle, Dr. Ulrike Braun, Kathrin Brand, **Erik Duemichen**, Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel, Sascha Klein, Prof. Dr. Thomas P. Knepper, Fabian König, David Miklos, Dr. Bettina Rechenberg, Ina Steffens, *Mikroplastik in der aquatischen Umwelt – Ein Beitrag zur aktuellen Diskussion in Deutschland*, Vom Wasser **2015**
5. U. Braun, **E. Duemichen**, A.-K. Barthel, *Cure Monitoring Using Infrared Spectroscopy*, **2014**, Wissenschaftskolloquium „Nanotechnologie für Kunststoffverbunde“, Braunschweig, Germany
6. **E. Duemichen**, U. Braun, P. Deglemann, R. Krämer, H. Sturm, R. Senz, T. Rybak, M. Schneider, T. Kukofka, *Investigation of the Degradation Mechanism of Transition Metal Doped Polyamides and Polyester*, **2013**, PDDG, Paris, France
7. **E. Duemichen**, U. Braun, R. Senz, *Investigation of a flame retardant high-temperature polyamide*, **2010**, Tag der Chemie, Berlin, Germany