

# **Gassensor – Detektionsmechanismen für Schwelgase von PA – Granulat und PET - Fasern**

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
der Justus-Liebig-Universität Gießen  
Fachbereich 07

vorgelegt von  
Natalia Felde  
aus Gießen

Institut für Angewandte Physik  
der Justus-Liebig-Universität Gießen  
Februar 2005



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>7</b>
3.1	HALBLEITERGASSENSOREN .....	8
3.1.1	<i>Das Kristallvolumen</i> .....	8
3.1.2	<i>Die Halbleiteroberfläche</i> .....	9
3.1.3	<i>Polykristalline Schichten</i> .....	14
3.2	POLYMERE KUNSTSTOFFE .....	16
3.2.1	<i>Die Klassifizierung der Polymertypen</i> .....	17
3.2.2	<i>Großtechnische Herstellung polymerer Werkstoffe</i> .....	20
3.2.3	<i>Polyamide</i> .....	23
3.2.4	<i>Polyester</i> .....	26
3.2.5	<i>Abbaureaktionen von Polymeren</i> .....	30
3.2.6	<i>Brennverhalten von Polyamid 6 und Polyamid 6.6 und Schadstoffentstehung</i> .....	33
3.2.7	<i>Brennverhalten von Polyethylenterephthalat und Schadstoffentstehung</i> ....	33
3.2.8	<i>Polymeradditive und Zusatzstoffe</i> .....	34
3.3	NOMENKLATUR DER ABBAUKOMPONENTEN .....	36
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b> .....	<b>40</b>
4.1	KUNSTSTOFFPROBEN .....	41
4.1.1	<i>Polyamid 6 und Polyamid 6.6</i> .....	41
4.1.2	<i>Polyethylenterephthalat</i> .....	41
4.2	RÖHRENOFEN .....	42
4.3	TEMPERATURMESSUNG .....	43
4.4	HALBLEITERGASSENSOREN .....	44
4.4.1	<i>Regelung der Sensorschichttemperatur</i> .....	44
4.4.2	<i>Messung des Schichtwiderstands und Datenaufnahme</i> .....	45
4.5	PROBENNAHMETECHNIKEN .....	47
4.5.1	<i>Statische Headspaceprobennahme</i> .....	47
4.5.2	<i>Anreicherungsverfahren</i> .....	48
4.6	HIGH RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY / SELECTIVE ODORANT MEASUREMENT BY SENSOR ARRAY (HRGC/SOMSA) .....	50
4.6.1	<i>Gaschromatograf</i> .....	51
4.6.2	<i>Massenspektrometer</i> .....	52
4.6.3	<i>Sensorarray</i> .....	61
4.6.4	<i>Geräteparameter</i> .....	61
4.7	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	62
4.7.1	<i>Statische Headspacemessungen</i> .....	62
4.7.2	<i>Verschmelzung der Proben</i> .....	62
4.7.3	<i>Anreicherung</i> .....	63
4.7.4	<i>Direktmessung</i> .....	64
4.8	IDENTIFIKATION DER SUBSTANZEN .....	64
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>67</b>
5.1	TEMPERATURMESSUNG UND VERSCHWELUNGSPROZESS .....	68
5.2	GCMS-ANALYSEN .....	73

5.2.1	<i>Probenahmetechniken</i> .....	73
5.2.2	<i>Thermische Abbaukomponenten</i> .....	81
5.2.3	<i>Reproduzierbarkeit der GC-MS-Analysen</i> .....	96
5.3	HRGC-SOMSA-MESSUNGEN .....	98
5.3.1	<i>Sensor-MS-Korrelation</i> .....	98
5.3.2	<i>Beurteilung der Sensorreaktion</i> .....	99
5.3.3	<i>Sensorreaktion</i> .....	104
5.4	DIREKTMESSUNGEN .....	126
5.4.1	<i>Temperaturverlauf im Ofen</i> .....	126
5.4.2	<i>Sensorreaktion</i> .....	128
<b>6</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>137</b>
6.1	METHODIK DER IDENTIFIKATION DER SUBSTANZEN UND URSPRUNG DER ABBAUKOMPONENTEN .....	138
6.1.1	<i>Thermischer Abbau von Polyethylterephthalat</i> .....	138
6.1.2	<i>Thermischer Abbau von Polyamid</i> .....	143
6.2	SELEKTIVITÄT DER SENSOREN .....	148
6.2.1	<i>Sensorreaktion auf Avivagen</i> .....	149
6.2.2	<i>Sensorreaktion auf Abbauprodukte des PET's</i> .....	151
6.2.3	<i>Sensorreaktion auf Abbauprodukte der Polyamide</i> .....	152
6.3	ENTWICKLUNG EINES SENSORSYSTEMS ZUR UNTERSCHIEDUNG VERSCHIEDENER FASERTYPEN.....	155
6.3.1	<i>HRGC-SOMSA-Verfahren zur Charakterisierung von Sensoren auf     organische Komponenten</i> .....	158
<b>7</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>161</b>
7.1	TABELLARISCHE AUFLISTUNG DER IDENTIFIZIERTEN ABBAUKOMPONENTEN .....	161
7.2	TABELLARISCHE AUFLISTUNG DER SENSORREAKTION AUF DIE ABBAUKOMPONENTEN .....	166
7.3	STRUKTURFORMELN EINIGER THERMISCHER ABBAUKOMPONENTEN .....	171
7.3.1	<i>Polyethylterephthalat</i> .....	171
7.3.2	<i>Polyamid</i> .....	173
<b>8</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>176</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>180</b>

## 1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion halbleitender **Metalloxidsensoren** auf thermische Abbaukomponenten und Verbrennungsprodukte **polymerer Kunststoffe** untersucht.

Die Untersuchungen werden exemplarisch an den gebräuchlichsten synthetischen Textilfaserstoffen **Polyamid 6 (PA6)**, **Polyamid 6.6 (PA6.6)** und **Polyethylterephthalat (PET)** durchgeführt.

An den bereits mit **Avivagen** (fett- und öl-haltige Substanzen zur Verbesserung der Gleiteigenschaften) belegten PET-Fasern wird zudem der Einfluss von Zusatzstoffen auf die Zusammensetzung der thermischen Abbaukomponenten und auf die Sensorreaktion untersucht.

Als Sensorelemente kommen kommerziell erhältliche **Zinndioxid-Schichten** (Typ: GGS 1330, GGS 7330) und **Wolframtrioxid-Dickschichten** (Typ: W330, GGS 5330) der Fa. UST zum Einsatz.

Zur Untersuchung der Abbaukomponenten werden vier verschiedene Probertemperaturen gewählt (200°C, 280°C, 385°C, 485°C).

Das Erhitzen der Proben ( $T_{\text{Probe}} = 200^\circ\text{C}$ ) erfolgt im Ofen des automatischen Probenaufgabesystems eines Gaschromatograf-Massenspektrometer-Systems (GC-MS). Zur Verschmelzung der Proben (280°C – 485°C) wird ein Röhrenofen eingesetzt.

Zur Untersuchung der Sensorreaktion auf organische Abbaukomponenten (Molekülgewicht  $\geq 50\text{u}$ ) wird eine Methode verwendet, die ein GC-MS-System mit einem Array aus Halbleitersensoren koppelt. Dieses als **High Resolution Gas Chromatography – Selective Odorant Measurement by Sensor Array (HRGC-SOMSA)** bezeichnete System ist so ausgelegt, dass die in der GC-Säule aufgetrennten Analyten zeitgleich das Massenspektrometer und die Sensoroberfläche erreichen. Somit kann jedem mit dem MS detektierten Analyten ein Sensorsignal zugeordnet werden.

Bei Probertemperaturen von 200°C werden die entstehenden thermischen Abbaukomponenten über das statische Headspacesystem des automatischen Probenaufgabesystems in den GC injiziert. Bei höheren Probertemperaturen werden die Abbaukomponenten auf **Aktivkohle** oder per **Festphasenmikroextraktion (SPME)** angereichert. Die einzelnen Anreicherungstechniken werden hinsichtlich der Anzahl und Größe der im Analysenspektrum auftretenden Peaks, des angereicherten Molekülmassenbereichs und der angereicherten Verbindungsklassen miteinander verglichen.

Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen erfolgt vornehmlich über die NIST-Datenbank [NIST].

Bei den meisten, der auf den Polymerabbau zurückzuführenden Analyten handelt es sich um zyklische Verbindungen, insbesondere beim PET ist stets mindestens ein Aromatring in der Molekülstruktur enthalten.

Als Hauptabbaukomponente des Polyamids 6 wird sein Monomer **Caprolactam** identifiziert.

Beim Polyamid 6.6 hingegen treten mehrere dominante Peaks im Abbauspektrum auf. Sie werden als **Cyclopentanon**, **Hexandinitril**, **1,8-Naphtalendiamin** und **Pyridin** identifiziert.

Hauptabbauprodukt des PET's ist **Benzoessäure**. Zudem sind **Phenol** und **1-phenyl-1,2-Propandion** dominant im Spektrum vertreten.

Beim thermischen Abbau der hier untersuchten PET Proben treten weiterhin eine Reihe **aliphatischer Aldehyde** und **Ketone** (Kettenlänge C<sub>5</sub> – C<sub>19</sub>) auf, die dem thermischen Abbau der Avivagen zugeordnet werden.

Die identifizierten Substanzen werden mit Literaturdaten verglichen und es werden Abbaumechanismen vorgeschlagen.

Die **Auswertung der Sensorreaktion** erfolgt zum Einen unter dem Gesichtspunkt der **Reproduzierbarkeit der Leitwertänderung**.

Es werden sowohl Änderungen der Detektionseigenschaften über einen Zeitraum von mehreren Wochen hinweg, als auch kurzzeitige Sensitivitätsänderungen in Abhängigkeit von der Anzahl und Konzentration der Analyten, mit denen die Sensoroberfläche während eines GC-Laufs beaufschlagt wird, festgestellt.

Dabei erweist sich insbesondere der Zinndioxidssensor **GGs 7330** als unreproduzierbar in seinen Detektionseigenschaften. Die anderen Sensortypen reagieren auf die Mehrzahl der Analyten mit stabilen Leitwertänderungen.

Die Veränderung von Detektionseigenschaften wird hinsichtlich eines Einfluss von Co-adsorbaten während eines GC-Laufs und hinsichtlich Schichtalterungseffekten diskutiert.

Weiterhin wird der **Zusammenhang zwischen Molekülstruktur / -masse und der Leitwertänderung** (Selektivität) des Sensors untersucht.

Die Sensortypen **W 330**, **GGs 5330** und **GGs 1330** reagieren nur auf einige wenige der identifizierten Verbindungen. Insbesondere die in hoher Konzentration auftretenden Verbindungen Benzoesäure, Caprolactam, Phenol und Hexandinitril rufen eine sehr schwache oder gar keine Leitwertänderung im Metalloxid hervor.

Zu einer starken Sensorreaktion führen die dem thermischen Abbau der Avivagen zuzuordnenden aliphatischen Aldehyde und Ketone. Speziell die Wolframtrioxidssensoren reagieren auf keine der Abbaukomponenten des PET's mit einer vergleichbar hohen Leitwertänderung.

Nur eine einzige Verbindung, die sicher auf den thermischen Abbau des Polymers zurückzuführen ist (1-phenyl-1,2-Propandion) ruft eine signifikante Reaktion bei den Sensortypen GGS 1330 und GGS 5330 hervor.

Die thermische Abbaukomponente des Polyamids, die von den Sensortypen W 330, GGS 5330, GGS 1330 mit der stärksten Leitwertänderung detektiert wird, wird als Pyrrol identifiziert.

Mittelstarke Sensorreaktionen rufen die Cycloalkylketone Cyclopentanon und [1,1'-Bicyclopentyl]-2-on hervor.

Die **Selektivität** der Sensoren wird anschließend anhand von Literaturdaten diskutiert.

Unterschiede im Ansprechverhalten von Zinndioxid- und Wolframtrioxidssensoren werden mit den verschiedenen **Aciditäts-, Basizitätseigenschaften** der jeweiligen Oberfläche erklärt.

Zur Erklärung der molekülstrukturabhängigen Selektivität werden der Einfluss von **Reaktivität des Moleküls** (im Speziellen Anfälligkeit gegenüber Oxidation) und **Aktivierungstemperaturen** für die jeweilige Reaktion auf der Halbleiteroberfläche diskutiert.

Neben HRGC-SOMSA-Messungen werden auch **Direktmessungen** durchgeführt, bei denen die Sensoren der Summe aller – bei der Verschmelzung – entstehenden Gase ausgesetzt werden.

Der Signalverlauf ist für alle verwendeten Sensortypen qualitativ fast identisch. Bei der Verschmelzung von Polyamid ist die Leitwertänderung eng an die bei Temperaturen von

350°C einsetzende Rauchentwicklung des schwelenden Polymers gekoppelt. Es wird vermutet, dass bei dem vorliegendem Messaufbau im wesentlichen Verbrennungsgase wie CO, NO<sub>x</sub> und Feuchte das Sensorsignal beeinflussen.

Bei der Verschwelung von PET liegt eine sehr ähnliche Signalcharakteristik vor, allerdings tritt hier bei Probetemperaturen von ca. 250°C bereits ein erstes Nebenmaximum im Leitwertverlauf auf. Dieses Nebenmaximum wird auf das Abdampfen der Avivagen zurückgeführt.

Die Ergebnisse der Direktmessungen werden abschließend mit den Ergebnissen der HRGC-SOMSA-Messungen verglichen und hinsichtlich der Entwicklung eines Systems zur Faserstofferkennung mit Halbleitersensoren diskutiert.



## 2 Einleitung

Zur qualitativen und quantitativen Analyse polymerer Werkstoffe (im speziellen polymerer Textilfaserstoffe) existiert eine Reihe von Verfahren.

Für ein Vorabscreening werden Schnellmethoden wie

- Brennprobe (Brennverhalten, Geruch, Rückstand)
- Oxidative Pyrolyse (Erhitzen der Probe und Untersuchung der Dämpfe mit Lackmus-Papier, Filterpapier mit Bleiacetat etc.)
- Löseversuche
- Anfärbeverhalten (anfärben mit Testfarbstoffmischungen und anschließende Identifikation des Fasertyps anhand von Tabellen)

eingesetzt.

Eine genauere qualitative Analyse liefern instrumentelle Methoden oder nasschemische Verfahren wie

- IR-Spektroskopie
- Pyrolyse/GC-MS
- Mikroskopische Untersuchungen (Länge, Querschnitt)
- Heizmikroskop (Schmelzpunktbestimmung)
- Nasschemischer Aufschluss

Die Anwendung der hier aufgezählten Verfahren erfordert geschultes Personal und ist zudem zeit- und kostenaufwändig. Daher stellt die Faserstofferkennung noch immer ein ungelöstes Problem in der Wareneingangskontrolle der Textilindustrie dar. Angelieferte Waren sind oft gar nicht, unzureichend oder falsch deklariert. Aus diesem Grund ist eine Wareneingangskontrolle im Textilbetrieb unverzichtbar. Falsche Auswahl von Chemikalien kann hier die Zerstörung bestimmter Faserarten zur Folge haben.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit methodischen Untersuchungen zur Sensorqualifizierung für die Identifikation und Unterscheidung textiler Faserstoffe anhand ihrer thermischen Abbaukomponenten.

Anwendungsbereiche für ein solches Sensorsystem liegen nicht nur in der Wareneingangskontrolle in Textilbetrieben, sondern ebenso in der Brandlasterkennung. Die Identifizierung von brennendem Material kann sowohl für die Einstufung der Toxizität der entstehenden Rauchgase, als z. B. auch für spätere polizei- oder versicherungstechnische Fragen von Bedeutung sein (s. dazu auch [Ebe03]).

Die Unterscheidung textiler Faserstoffe anhand ihrer thermischen Abbaukomponenten mit Halbleitersensoren ist einem Arbeitsgebiet zuzuordnen, das lange Zeit unter dem Begriff „Entwicklung elektronischer Nasen“ betrieben wurde. Zahlreiche Arbeiten und Studien zielten darauf ab, Sensorsysteme zu entwickeln, die den Fähigkeiten der menschlichen Nase möglichst nahe kommen. D.h. sie sollten möglichst flexibel einsetzbar sein und möglichst hohe Korrelation mit dem Geruch z. B. eines Lebensmittels aufweisen. [Nat97] [Gar94]

Elektronischen Nasen bestehen daher aus einem Array von Sensoren, die nur teilweise auf eine Vielzahl von Gerüchen reagieren [Gar94]. Die Palette der hierfür verwendeten Sensoren reicht dabei von MOS-Chemosensoren über Polymersensoren und Elektrochemische Zellen bis hin zu QMB's und Massenspektrometern [Gar94], [Pea02], [Pér02].

In der Literatur finden sich zahlreiche Anwendungen, für die der Einsatz von elektronischen Nasen getestet wurde. Die Hauptanwendungsgebiete liegen in der Lebensmittel-

überwachung [Nat97], [Nat01], [Ber04], [Tau03], aber z. B. auch in der medizinischen Diagnostik [Gar00] oder in der Umweltüberwachung [Bar02].

Die Signalauswertung erfolgt über Mustererkennungsverfahren, wie PCA (Principal Component Analysis), SOM (self organizing map) oder FCM (fuzzy data clustering) [Dut03].

Das System wird dabei über das statische Headspaceangebot des Aromas eines Lebensmittels auf die verschiedenen zu erkennenden Zustände des Lebensmittels (wie z. B. Frische, Reifegrad, Herkunft, Garzustand) trainiert.

Allerdings ist bei vielen dieser Anwendungen die Anzahl der möglichen Zustände so hoch, dass die elektronische Nase unmöglich auf alle trainiert werden kann. Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist der Signaldrift der Sensoren, der die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse häufig auf wenige Tage beschränkt.

Daher ist bislang noch kein Gerät in nennenswerte Stückzahlen eingesetzt worden [Gar04].

Heute wird zunehmend dazu übergegangen, Gassensoren für den Einsatz in sehr spezifischen Anwendungen zu entwickeln. Dabei kommen nur wenige, hochselektive Sensoren zum Einsatz. In diesem Zusammenhang verliert sich auch der Gebrauch des Begriffs der elektronischen Nase und wird ersetzt durch die Bezeichnung SAT-Systeme (Sensor Arrays Technology-Systeme) [Mie98], [Fel00]. An dieses Vorgehen lehnen sich auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Arbeiten an.

### 3 Theoretische Grundlagen

3.1	HALBLEITERGASSESENSOREN .....	8
3.1.1	<i>Das Kristallvolumen</i> .....	8
3.1.2	<i>Die Halbleiteroberfläche</i> .....	9
3.1.2.1	Adsorptionsprozesse auf der Sensoroberfläche .....	10
	Physisorption .....	10
	Chemisorption .....	10
	Adsorption von Sauerstoff .....	11
3.1.2.2	Sensorreaktion .....	12
	Ionsorption .....	12
	Oberflächenreaktion mit ionosorbiertem Sauerstoff .....	13
	Oberflächenreaktion mit ionosorbiertem Gittersauerstoff .....	13
	Reaktionen organischer Verbindungen .....	13
3.1.3	<i>Polykristalline Schichten</i> .....	14
3.2	POLYMERE KUNSTSTOFFE .....	16
3.2.1	<i>Die Klassifizierung der Polymertypen</i> .....	17
3.2.2	<i>Großtechnische Herstellung polymerer Werkstoffe</i> .....	20
3.2.3	<i>Polyamide</i> .....	23
3.2.3.1	Die Polykondensation von $\omega$ -Aminocarbonsäuren und dicarbonsäuren Diaminen .....	24
3.2.3.2	Polyamidbildung aus Lactamen .....	24
	Hydrolytische Polymerisation .....	24
	Die ionische Polymerisation .....	25
3.2.3.3	Die Bildung von ringförmigen Oligomeren .....	25
3.2.4	<i>Polyester</i> .....	26
3.2.4.1	Polycarbonate .....	26
	Ausgangskomponenten .....	26
	Das Polykondensationsverfahren .....	27
3.2.4.2	Polyalkylenterephthalate .....	28
3.2.4.3	Ungesättigte Polyesterharze .....	29
	Ausgangskomponenten .....	29
	Veresterungsverfahren .....	29
3.2.5	<i>Abbaureaktionen von Polymeren</i> .....	30
3.2.6	<i>Brennverhalten von Polyamid 6 und Polyamid 6.6 und Schadstoffentstehung</i> .....	33
3.2.7	<i>Brennverhalten von Polyethylenterephthalat und Schadstoffentstehung</i> .....	33
3.2.8	<i>Polymeradditive und Zusatzstoffe</i> .....	34
3.3	NOMENKLATUR DER ABBAUKOMPONENTEN .....	36

### 3.1 Halbleitergassensoren

Das Prinzip von Halbleiter-Gassensoren basiert auf einer reversiblen Änderung der elektronischen Leitfähigkeit einer halbleitenden Schicht aufgrund von Adsorptions- oder Reaktionsprozessen von Gasmolekülen auf der Sensoroberfläche. Als Materialien werden meist halbleitende Metalloxide (z. B.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) oder organische Halbleiter (z. B. Phthalocyanine, Porphyrine) eingesetzt. Die Schichten können sowohl als Dick-schichten (z. B. Suspensionsschichten, Siebdruckschichten) als auch als Dünnschichten (z. B. Sputterschichten, Aufdampfschichten) auf ein Substrat aufgebracht werden. Das Substrat besteht aus einem isolierenden Material (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), einer Elektrodenstruktur zum Auslesen des Sensorleitwerts und einer Widerstandsheizbahn zur Einstellung der Betriebstemperatur des Sensors. Typische Betriebstemperaturen für Metalloxid-Schichten sind 200 - 700 °C, für organische Halbleiterschichten 50 – 200 °C. Die Betriebstemperaturen sind jeweils abhängig vom Material der sensitiven Schicht und dem optimalen Ansprechverhalten. Halbleiter-Gassensoren sind im Allgemeinen nicht selektiv auf ein Gas, sondern reagieren auf mehrere Gase (meist oxidierende oder reduzierende Verbindungen) mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten. Die Selektivität kann durch Modifikation der Schichten (z. B. Material, Korngrößen, Schichtdicke, Additive, Deckschichten), des Substrats (z. B. Elektrodenmaterial, Elektrodenstruktur) und der Betriebsbedingungen (z. B. Betriebstemperatur, Elektrodenpotenzial) beeinflusst werden. [Ebe03]

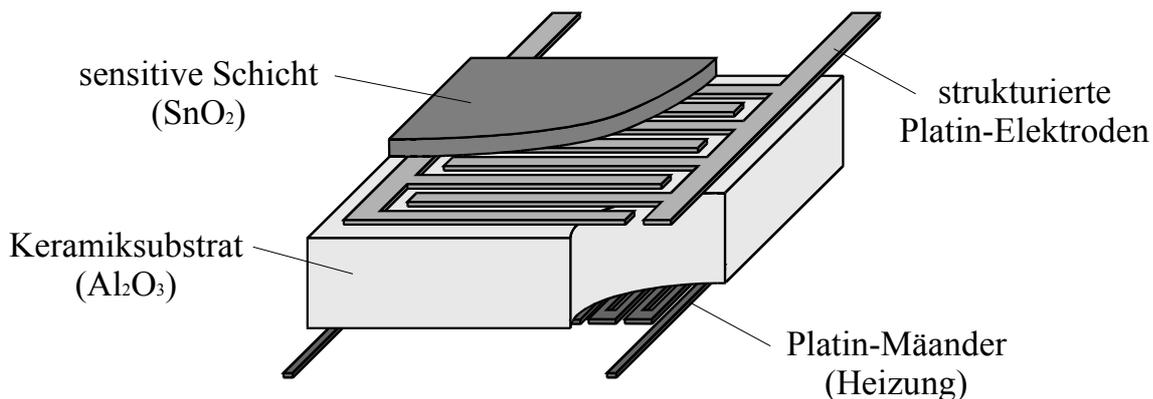


Abb. 3-1 Schematischer Aufbau eines Halbleitersensors mit Interdigitalstruktur (strukturierte Pt-Elektroden) [Lin96]

#### 3.1.1 Das Kristallvolumen

Die elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_e$  des Kristallvolumens ergibt sich aus der Summe der Leitfähigkeit der negativen Ladungsträger im Leitungsband und der Leitfähigkeit der positiven Ladungsträger im Valenzband. Dabei berechnet sie sich für den jeweiligen Ladungsträgertyp aus dem Produkt der Ladungsträgerkonzentration  $n$ , der Ladung  $q$  und Beweglichkeit  $\mu$ . [Mad89]

$$\sigma_e = nq_n\mu_n + pq_p\mu_p$$

Gl. 3-1

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Metalloxide sind aufgrund eines Sauerstoffdefizits im Kristallgitter n-leitend. Die Valenzelektronen der Metallionen, die keinen Sauerstoffpartner haben, wirken als Elektronendonatoren.

Die Stöchiometrie des Kristallgitters, des sogenannten bulks, ist stark vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsluft abhängig, so dass sich bei hohen Temperaturen ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen dem Sauerstoffgehalt der Umgebungsluft und dem des Kristallgitters ausbildet. Bei niedrigen Temperaturen kann die Einstellung des Gleichgewichtes so lange dauern, dass die Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter quasi „eingefroren“ sind [Boc97]. Bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ist dies beispielsweise unterhalb von  $700^\circ\text{C}$  der Fall [Fle 91], bei  $\text{SnO}_2$  hingegen gilt dies nur bis etwa  $280^\circ\text{C}$ .

Typische Fehlstellendichten für Metalloxide liegen in der Größenordnung von  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  bis  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ . Neben den Sauerstofffehlstellen können auch andere Gitterdefekte oder Verunreinigungen zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke bilden, die als Elektronenakzeptoren oder –donatoren wirken.

### 3.1.2 Die Halbleiteroberfläche

Der Abbruch des Kristallgitters an der Oberfläche stellt eine starke Störung dar. Durch nicht abgesättigte Valenzen entstehen zusätzliche Oberflächenniveaus (Tamm'sche Zustände [Ber92]). Liegen diese lokalen Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke, können sie je nach Energieniveau als Elektronenakzeptoren oder –donatoren wirken. Liegt z. B. ein Akzeptorzustand vor, wird er mit Elektronen aus dem Leitungsband besetzt. Die entstehende Oberflächenladung drängt die Ladungen im Kristallinneren - aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zurück. Es bildet sich eine Raumladungsschicht unterhalb der Kristalloberfläche aus. Die örtliche Ausdehnung der Raumladungsschicht wird durch die Debye-Länge festgelegt.

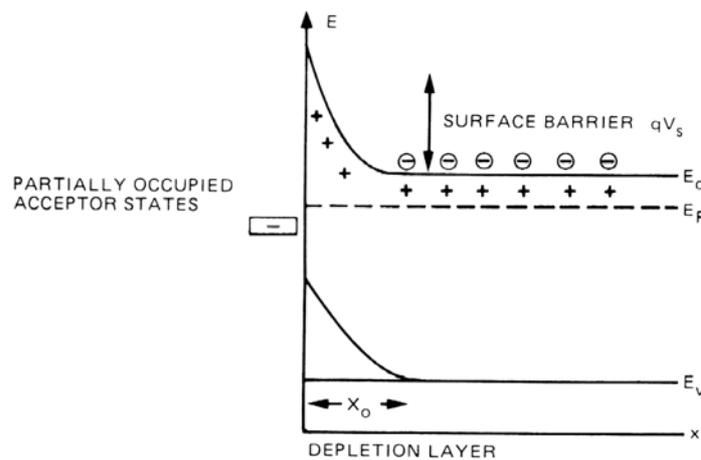
Im Bändermodell des Festkörpers äußert sich die Raumladungsschicht in einer Bandverbiegung deren Verlauf sich durch Lösen der Poisson-Gleichung (hier in eindimensionaler Form dargestellt)

$$\frac{\delta^2\Phi(x)}{\delta x^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} \quad \text{Gl. 3-2}$$

mit

- $\phi(x)$  elektrisches Potential
- $\rho(x)$  Ladungsdichte im Bulk
- $\epsilon_r$  Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
- $\epsilon_0$  Permittivität =  $8,854 \cdot 10^{-12}$  As/Vm

und der Randbedingung des Potentials für  $x = 0$  bestimmen lässt (Schottky-Modell) [Mad89], [Wei80].



**Abb. 3-2 Verarmungsrandschicht freier Ladungsträger an der Oberfläche eines n-leitenden Halbleiters. Elektronen aus dem Leitungsband werden von Oberflächenzuständen eingefangen und führen zu einer negativ geladenen Oberfläche. Dadurch entsteht eine Doppelladungsschicht, die sich in einer Bandverbiegung äußert. [Boc97]**

Liegen die lokalen Oberflächenzustände nicht innerhalb der Bandlücke, existiert keine Bandverbiegung. Dies ist beim  $\text{SnO}_2$  für die intrinsischen Oberflächenzustände einer reinen (110)-Oberfläche [Koh89] sowie für Sauerstoff-Fehlstellen an der Kristalloberfläche [Koh89] der Fall. Die Bandverbiegung beim  $\text{SnO}_2$  wird im wesentlichen durch adsorbatinduzierte Oberflächenzustände von chemisorbiertem Sauerstoff bestimmt [Mad89]. Bei  $\text{TiO}_2$  sind zudem Sauerstoff-Fehlstellen an der Kristalloberfläche von Bedeutung [Koh89].

### 3.1.2.1 Adsorptionsprozesse auf der Sensoroberfläche

Bei der Adsorption von Gasen auf einer Sensoroberfläche unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption.

#### Physisorption

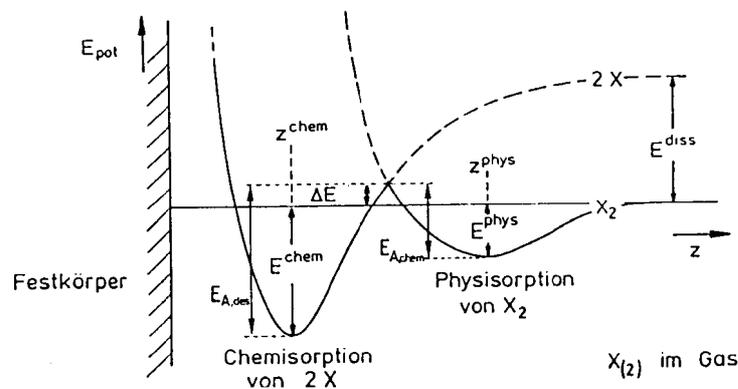
Die Physisorption von Molekülen stellt eine Adsorption mit einer schwachen Bindung auf der Oberfläche dar. Dabei tritt ein absorbiertes Molekül mit mehreren Teilchen der Festkörperoberfläche in Wechselwirkung. Die Bindung wird hauptsächlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vermittelt, die zu einer Bindungsenergie von ca. 20 kJ/mol [Mad 89] führen. Die Physisorption äußert sich in einer hohen Bedeckungsrate der Oberfläche bei geringen Temperaturen und niedrigen Bedeckungsraten bei hohen Temperaturen.

#### Chemisorption

Zu einer wesentlich festeren Bindung der adsorbierten Spezies auf der Oberfläche führt die Chemisorption. Sie geht meist mit einer Dissoziation des zuvor physisorbierten (precursor) Moleküls einher und führt zu Bindungsenergien von mehr als 50 kJ/mol [Mad 89].

Die Chemisorption kann sowohl molekular als auch dissoziativ unter Aufwendung einer Aktivierungsenergie erfolgen. Auf Metalloberflächen bilden sich bevorzugt kovalente Bindungen mit dem chemisorbierten Molekül aus, während auf Halbleiteroberflächen überwiegend Ionenbindungen (Ionosorption) entstehen [Hen94]. Dabei wird das Adsorbat ionisiert, indem Ladung aus dem Leitungsband extrahiert oder in das Leitungsband injiziert wird. Die Bindung erfolgt durch elektrostatische Kräfte.[Ebe03]

Abb.3.3 zeigt schematisch die Potentialverläufe in denen sich ein zweiatomiges Molekül bewegt, dass zunächst physisorbiert und anschließend chemisorbiert. Nähert sich das Molekül  $X_2$  der Oberfläche, so kommt es in einem Abstand  $z_{\text{phys}}$  zu einem Energieminimum von Anziehung und Abstoßung. Diese Stelle nennt man Physisorptionsposition von  $X_2$ . Dies ist in der rechten Kurve dargestellt. Nach Aufwendung der Dissoziationsenergie  $E^{\text{diss}}$  kann man die beiden einzelnen Atome  $X$  der Oberfläche nähern. Dies ist in der linken Kurve zu sehen. Die beiden Atome werden dann in einem Abstand  $z^{\text{chem}}$  an die Oberfläche gebunden. Man erkennt nun aus der Abbildung, dass die beiden Kurven sich in einem Punkt schneiden, der um  $\Delta E$  höher liegt als die Energie eines ruhenden Teilchens, welches unendlich weit entfernt ist. Die Chemisorption kann also nur dann aus dem Physisorptionszustand heraus erfolgen, den man auch precursor state nennt, wenn eine Aktivierungsenergie aufgebracht wird. Diese kann z. B. durch eine thermische Aktivierung gewonnen werden. Deshalb findet bei tiefen Temperaturen fast keine Chemisorption, sondern nur Physisorption statt.



**Abb. 3-3** Schematische Darstellung eines Potentialdiagramms für die dissoziative Chemisorption [Hen94], [Och97]

Chemische Reaktionen von Teilchen mit Festkörperoberflächen werden durch die Änderung der Gibbschen Energie (freien Enthalpie)  $\Delta G$  bestimmt. Dabei läuft eine Oberflächenreaktion ab, wenn die Differenz der Gibbschen Energie des Systems vor und nach der Oberflächenreaktion negativ ist, d.h. wenn gilt :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad \text{Gl. 3-3}$$

wobei  $S$  für die Entropie des Systems und  $T$  für die Temperatur und  $H$  für die Enthalpie steht.

Die Gibbsche Energie und nicht die potentielle Energie bestimmt also den Verlauf einer Oberflächenreaktion. [Och97]

### Adsorption von Sauerstoff

Besetzt ein Luftsauerstoffatom einen freien Oberflächenzustand, entzieht es dem Leitungsband Elektronen und die Oberflächenladung wird größer. Adsorbierende Sauerstoffatome fungieren also als Akzeptoren [Ber92].

Auf einer  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche existieren die Sauerstoffspezies  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  und  $\text{O}^{2-}$  [Koh89]. Der gasförmige Sauerstoff wird zuerst als  $\text{O}_2^-$  ionosorbiert. Dieses kann unter Aufnahme eines Elektrons zu zwei  $\text{O}^-$  dissoziieren. Diese beiden Formen bilden den überwiegenden Teil der Adsorbate, wobei  $\text{O}^-$  oberhalb von  $180^\circ\text{C}$  dominiert [Koh89].  $\text{O}^{2-}$  tritt nur in geringen Anteilen als Adsorbat auf, da es sehr instabil ist. Es benötigt zur Stabilisierung ein hohes Madelung-Potenzial, was z. B. durch den Einbau in das Oberflächengitter erreicht werden kann [Koh89]. Von dort kann der eingebaute Sauerstoff in das Kristallvolumen diffundieren und Fehlstellen besetzen. Auf diese Weise kann sich bei ausreichender Temperatur ( $\text{SnO}_2$ :  $250^\circ\text{C}$  [Kru98]) das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffgehalt der Luft und den Fehlstellen im Kristallvolumen einstellen.

Die Anzahl der Sauerstoffadsorbaten wird durch die Fermi-Statistik begrenzt. Erreicht die Energie des obersten besetzten Oberflächenzustands das Ferminiveau des bulks kann keine weitere Chemisorption stattfinden. Für die maximale Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff ergibt sich das sogenannte Weisz-Limit von  $10^{12}$  bis  $10^{15}$  Molekülen pro  $\text{cm}^2$  [Hei88]

Die Adsorption oxidierender Gase drückt sich in einer Leitwerterniedrigung aus.

Bei der Adsorption reduzierender Gase gibt das Adsorbat ein Elektron an das Leitungsband ab und es kommt zu einer Leitwerterhöhung.

### 3.1.2.2 Sensorreaktion

Für die Sensorreaktion eines Gasmoleküls mit der Metalloxidoberfläche können im wesentlichen drei verschiedene leitfähigkeitsbeeinflussende Mechanismen unterschieden werden. Dies sind die Ionosorption von Gasmolekülen, Oberflächenreaktionen der Gasmoleküle mit ionosorbiertem Sauerstoff und Oberflächenreaktionen mit Gittersauerstoff [Koh89].

#### Ionosorption

Bei der Ionosorption chemisorbieren die Gasmoleküle auf der Sensoroberfläche unter Beteiligung eines Ladungstransfers zwischen Molekül und Oberfläche. Dabei bilden sich Akzeptor- oder Donatorzustände.

Die Ionosorption eines Moleküls mit Akzeptorcharakter entspricht der in Kapitel 3.1.2.1 beschriebenen Ionosorption von Sauerstoff. Durch die Besetzung der Akzeptorzustände mit Elektronen aus dem Leitungsband und die daraus resultierende Verarmungsrandschicht verringert sich der Sensorleitwert. Voraussetzung ist eine hohe Elektronenaffinität des Gasmoleküls und damit ein Akzeptorniveau, das unterhalb den entsprechenden Zuständen des ionosorbierten Sauerstoffs liegt. Höher liegende Akzeptorniveaus werden aufgrund des Fermi-Level-Pinnings und des Weisz-Limits nicht besetzt (siehe Kap. „Adsorption von Sauerstoff“). Für die Ionosorption von Gasen mit tiefer liegenden Akzeptorniveaus folgt eine Absenkung des Ferminiveaus, die eine Reduzierung der Bedeckung mit ionosorbiertem Sauerstoff zur Folge hat. Ein Beispiel für diesen Reaktionsmechanismus ist die (teilweise irreversible) Reaktion von  $\text{SnO}_2$ -Sensoren mit  $\text{SO}_2$  unter Ionosorption von Sulfatgruppen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) [Kru98].

Ionosorbiert ein Molekül mit Donatorcharakter werden Elektronen aus dem Donatorzustand in das Leitungsband injiziert. Die daraus resultierende Anreicherungsrandschicht erhöht den Sensorleitwert. Dieser Reaktionsmechanismus tritt z. B. bei der Ionosorption von atomarem Wasserstoff auf [Koh89].

Ionosorbierte Moleküle bilden häufig den Ausgangspunkt für Reaktionen mit anderen adsorbierten Molekülen und/oder der Sensoroberfläche.

#### **Oberflächenreaktion mit ionosorbierten Sauerstoff**

Gasmoleküle können an der Oberfläche oxidiert werden, indem sie ionosorbierten Sauerstoff aufnehmen bzw. dieser während der Reaktion verbraucht wird. Dabei ist der als O<sup>-</sup> ionosorbierte Sauerstoff wesentlich reaktiver als die O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Spezies [Koh89]. Der Verbrauch des als Akzeptor wirkenden ionosorbierten Sauerstoffs ist mit einer Leitwerterhöhung verbunden. Voraussetzung dafür ist eine langsame Nachlieferung des Sauerstoffs aus der Luft, sodass sich im dynamischen Gleichgewicht eine unter dem Weisz-Limit liegende Sauerstoffbedeckung einstellt. Ein Beispiel für diesen Reaktionsmechanismus ist die Oxidation von Doppelbindungen in Kohlenwasserstoffen [Koh89].

#### **Oberflächenreaktion mit ionosorbierten Gittersauerstoff**

Redox-Reaktionen zwischen Gasmolekülen und der Oberfläche können unter Beteiligung von Gittersauerstoff ablaufen.

Bei der Oxidation von Gasmolekülen kann Gittersauerstoff der Metalloxydoberfläche verbraucht werden. Oberflächenreaktionen dieser Art laufen meist in mehreren Schritten ab, an deren Anfang die Adsorption des Gasmoleküls steht. Bei den Reaktionen ist insbesondere exponierter Gittersauerstoff an Stufenversetzungen der Kristalloberfläche von Bedeutung [Koh89]. Da Sauerstoff-Fehlstellen der Kristalloberfläche keine Zustände in der Bandlücke haben, ist diese Reaktion nicht direkt mit einer Leitwertänderung verbunden. Die Sauerstoff-Fehlstellen können allerdings in das Kristallvolumen diffundieren, wo sie als Donatoren wirken und den Leitwert erhöhen. Dazu ist eine Diffusionsstrecke von zwei Kristallebenen ausreichend [Koh01a]. Voraussetzung ist eine genügend hohe Temperatur, bei der die Fehlstellen nicht eingefroren sind (SnO<sub>2</sub>: 250°C [Kru98]). Die Nachlieferung des Sauerstoffs aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen den Sauerstoff-Fehlstellen im Kristall und dem Sauerstoffgehalt der Luft kann für die Sensorreaktion als ausreichend langsam angesehen werden [Koh89]. Der beschriebene Reaktionsmechanismus tritt z. B. bei der Reaktion von zwei ionosorbierten Wasserstoffatomen mit Gittersauerstoff zu Wasser auf [Koh89].

Sauerstoffhaltige Gasmoleküle können an der Oberfläche reduziert werden und Sauerstoff in das Oberflächengitter einlagern. Dieser Sauerstoff kann wiederum in das Kristallvolumen diffundieren und dort eine Fehlstelle auffüllen. Die Reduzierung der als Donator wirkenden Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallvolumen äußert sich in einer Leitwerterhöhung. Die Randbedingungen entsprechen den oben beschriebenen. Die Einlagerung von Sauerstoff in das Kristallgitter ist z. B. ein Reaktionsschritt der Oberflächenreaktion von Essigsäure auf SnO<sub>2</sub> [Koh89].

#### **Reaktionen organischer Verbindungen**

Die Reaktion von organischen Verbindungen auf Metalloxydoberflächen läuft im Allgemeinen in mehreren Schritten ab. In [Koh89] sind die Reaktionsmechanismen auf SnO<sub>2</sub>-Oberflächen ausführlich untersucht und diskutiert. Im Folgenden werden einige Mechanismen näher beschrieben.

Viele organische Verbindungen adsorbieren dissoziativ unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung einer Alkoxy-Gruppe. So adsorbiert Methan als Methyl-Gruppe auf einem Sauerstoffatom des Oberflächengitters. Ethanol dissoziiert unter Abspaltung des

Wasserstoffatome der Hydroxy-Gruppe und adsorbiert auf einem Zinnatom. In beiden Fällen ist ein Kohlenstoffatom über ein Sauerstoffatom mit einem Zinnatom verbunden. Anschließend laufen je nach Adsorbat, Metalloxid, Oberflächenstruktur und Umgebungsbedingungen (z. B. Temperatur, Sauerstoffgehalt) unterschiedliche Reaktionsmechanismen ab.

Die desorbierenden Reaktionsprodukte sind

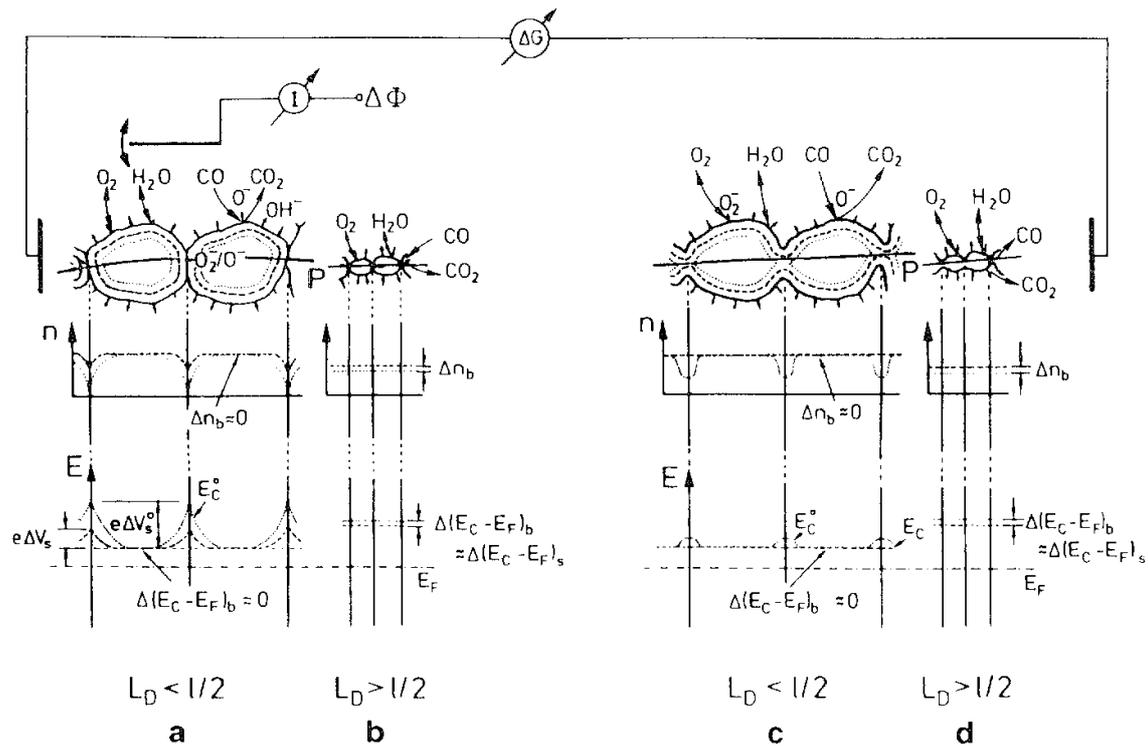
- **Produkte der vollständigen Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$**   
Die organische Verbindung wird komplett zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert. Dabei werden ionosorbierter Sauerstoff und Gittersauerstoff verbraucht und der Leitwert erhöht.
- **Produkte der partiellen Oxidation zum Redoxpartner**  
Die organische Verbindung wird partiell oxidiert, sodass eine andere organische Verbindung entsteht. Ein Beispiel ist die Oberflächenreaktion von Ethanol zu Acetaldehyd unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen. Diese können mit ionosorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff zu Wasser reagieren. Auf diese Weise erhöht sich der Leitwert.
- **Sonstige Reaktionsprodukte**  
Bei Oberflächenreaktionen können auch oxidierbare Produkte entstehen, die keine Redoxpartner sind (z. B.  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ). Der Einfluss auf die Leitfähigkeit hängt von individuellen Reaktionen ab.

Für mehrstufige Reaktionsschritte ist die komplette Redoxbilanz ausschlaggebend. Aus Sicht der Moleküle (organische Verbindungen) ist die Oxidationszahl der Kohlenstoffatome entscheidend. Ein organisches Molekül wird meistens unter Abgabe von Wasserstoff oder Aufnahme von Sauerstoff oxidiert. Bei Betrachtung der Kristalloberfläche ist es von Bedeutung, ob Sauerstoff entfernt oder zugefügt wurde. Der Reduktionsprozess der Oberfläche erfolgt meistens durch Entfernen von adsorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff. Da zwei adsorbierte Wasserstoffatome mit ionosorbiertem Sauerstoff oder Gittersauerstoff zu Wasser reagieren können, sind beide Betrachtungsweisen konsistent.

### 3.1.3 Polykristalline Schichten

Die Einbuße an Leitfähigkeit durch die Unterbrechung der Gitterperiodizität an der Oberfläche beträgt meist nur einen geringen Teil der Volumenleitfähigkeit. Aus diesem Grund besteht die sensitive Schicht von Gassensoren auf der Basis oxidischer Halbleiter in der Regel nicht aus einem Einkristall, sondern aus einer polykristallinen Sinterschichtstruktur, deren Widerstand sehr viel stärker von adsorbierten Molekülen beeinflusst wird.

Je nach Grad des Zusammensinterns der Einzelkristallite durch Temperprozesse wird die Leitfähigkeit des Gesamtsystems durch das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenleitfähigkeit (Randschichtmodell der Chemisorption) oder Korngrenzeneffekte bestimmt. Mit dem Grad des Zusammensinterns ändert sich auch das Übergangsverhalten an den Korngrenzen von einem Schottky-Dioden-Verhalten hin zu einem fast ohmschen Verhalten. Abb. 3.4 zeigt dies schematisch.



**Abb. 3-4** Schematische Darstellung polykristalliner Schichten mit unterschiedlich versinterten Körnern. Eingezeichnet sind die beiden Grenzfälle von nicht gesinterten Schichten (links) und gesinterten Schichten (rechts), wobei jeweils die Ladungsträgerkonzentration und die Energie  $E$  der Elektronen aufgetragen ist. [Bec00]

Dabei beeinflusst das Verhältnis zwischen Kristallitgröße und Debye-Länge der Elektronen wesentlich die Leitfähigkeit des Sensors [Göp96].

Die Ladungsträger müssen eine Potentialbarriere von  $q \cdot V_s$  überqueren, die von den Verarmungsschichten an der Oberfläche eines jeden Kristalliten gebildet wird, um von einem Korn in das nächste Korn zu gelangen. In einer halbquantenmechanischen Betrachtung ergibt sich für die Leitfähigkeit [Mad 89].

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \quad \text{Gl. 3-4}$$

wobei  $G_0$  alle anderen zur Leitfähigkeit beitragende Anteile enthält. [Bec00]

### 3.2 Polymere Kunststoffe

Die günstigen Eigenschaften polymerer Werkstoffe nutzt der Mensch schon sehr lange durch die Verwendung von Holz, Seide, Gummi, Baumwolle etc.. Die gezielte Herstellung und Verarbeitung synthetischer Polymerer (Kunststoffe) beginnt jedoch erst mit dem 20. Jahrhundert als L. H. Backeland 1907 den ersten vollsynthetischen Kunststoff aus Phenol und Formaldehyd herstellt [Gal02]. Im gleichen Jahr wird auch die Viskose-Folie erfunden.

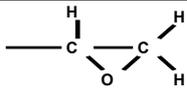
Wesentliche Arbeiten auf dem Gebiet der Polykondensate – zu denen auch der größte Teil der Polyamide und Polyester zählt – leistete W. Carothers, der 1931 das erste Patent über Polyamide anmeldete und 1935 zum ersten Mal Polyamid-66 (PA 66) herstellte. Großtechnisch beginnt die PA 66 Herstellung 1938 bei der Fa. DuPont, die ihr Produkt unter dem Namen Nylon schützen lässt.

Ein Jahr später beginnt die IG Farben mit der Herstellung von PA 6 unter dem Namen Perlon.

Die ersten Textilfasern aus Polyester werden 1941 von Whinfield und Dickinson entwickelt. 1946 erlangt die Textilfaserherstellung aus gesättigten Polyestern bei DuPont Produktionsreife.

Ungesättigte Polyesterharze und Polycarbonate werden seit den 1950'er Jahren in Deutschland großtechnisch produziert.[Gal02]

Polymeres entsteht durch die kovalente Verknüpfung n Monomerer. Die Reaktion findet dabei über selektive Verknüpfung funktioneller Gruppen statt. Um ein Monomer in eine polymere Kette einzubauen, muss es mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen (bifunktionell sein).

Funktionelle Gruppe / Strukturformel			
Hydroxyl-Gruppe	—OH	Vinyl – Gruppe	—CH=CH <sub>2</sub>
Chlorid -	—Cl	Vinyliden -	—CH=C=CH <sub>2</sub>
Amino -	—NH <sub>2</sub>	Allyl -	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
Mercapto -	—SH	Keten -	—CH=C=O
Aldehyd -	—CHO	Epoxy -	
Säure -	—COOH	Isocyanat -	—N=C=O
Säurechlorid -	—COCl		

Tab. 3-1 Die wichtigsten funktionellen Gruppen über die die Verknüpfung zu einem Polymer erfolgen kann

Die organischen Rohstoffe zur Herstellung synthetischer Kunststoffe werden aus Erdöl bzw. Steinkohle oder aus dem Recyclingprozess von Kunststoffabfällen gewonnen.

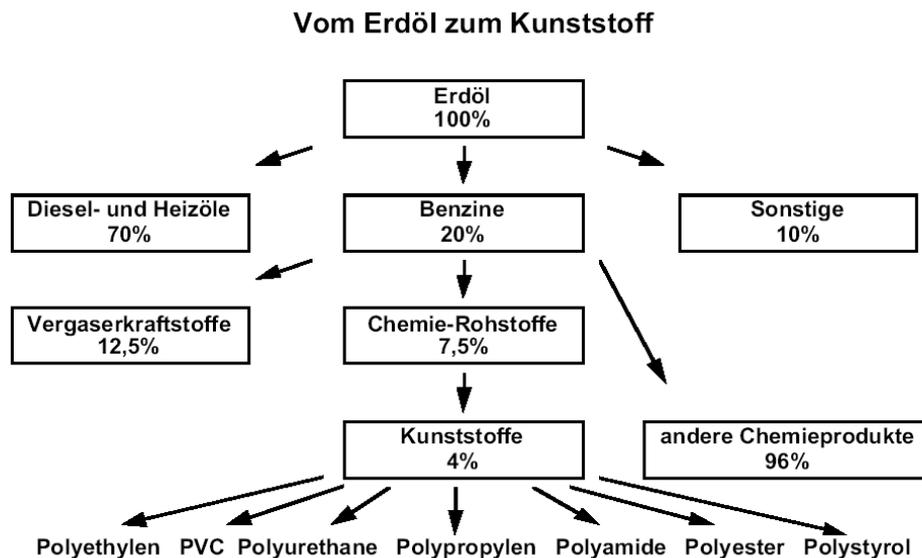


Abb. 3-5 Darstellung der Rohstoffkette vom Erdöl zum Kunststoff [Mül01]

### 3.2.1 Die Klassifizierung der Polymertypen [Tie97]

#### A) Anzahl und Anordnung der Polymerbausteine

Polymere können aus einem Monomertyp (Homopolymer) oder aus verschiedenen Monomerbausteinen (Copolymer, Terpolymer) aufgebaut sein. Bei Co- und Terpolymeren ist die Anordnung der Bausteine ein weiteres Charakteristikum:

statistisch: ABAABBBABBA

alternierend: ABABABAB

blockförmig: AAABBBAAA

gepfropft:

```

AAAAAAA
 B  B  B
 B  B  B
  B
  
```

#### B) Polymerstruktur

Die sich aus dem Monomeren bildenden Ketten können linear, verzweigt, vernetzt oder sternförmig sein

#### C) Herkunft / Verarbeitung

##### Natürliche Polymere

Polysaccharide, Gummi/Harze, Proteine

##### Synthetische Polymere

- **Thermoplaste**

lineare Polymere, die oberhalb der Glas- bzw. Schmelztemperatur fließfähig werden; sie sind schmelzbar, schweißbar, quellbar und löslich.

Bsp.: Polyamide, Polyalkylterephthalate, Polycarbonate, Polyethylen, Polystyrol.

- **Duroplaste**

stark vernetzte Polymere, die durch Gießen des Monomeren und anschließender

thermischer Vernetzung hergestellt werden  
 Sie sind nicht schmelzbar, nicht schweißbar, unlöslich und schwach quellbar  
 Bsp.: Epoxydharze, Polyesterharze, Phenolharze, Aminoharze.

- **Elastomere**  
 weitmaschig räumlich vernetzte Polymere  
 Sie sind schmelzbar, unlöslich und quellbar.  
 Bsp.: Polyisopren, Polybutadien, Polyisobuten

## D) Bildungsreaktion des Polymeren

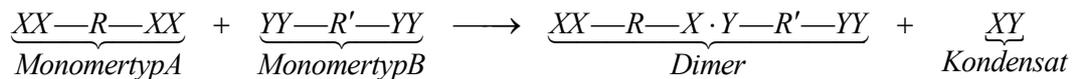
Die Bildung aus dem Monomeren kann in Stufenwachstums- oder Kettenwachstumsreaktionen erfolgen.

- **Stufenwachstumsreaktionen**

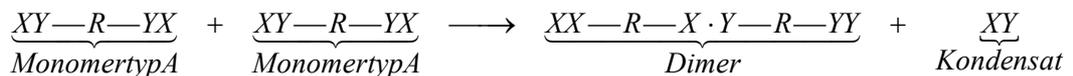
Die Bildung des Polymeren erfolgt stufenweise. In der ersten Stufe verknüpfen sich zwei Monomere zu einem Dimeren. In der zweiten Stufe zwei Dimere zu einem Tetrameren usw., so dass sich nach dem Durchlaufen von n-1 Stufen ein n-meres ausgebildet hat.

- **Polykondensation**

Bei der Polykondensation bildet sich das Polymere aus dem Monomeren unter Abspaltung kleiner Moleküle (z.B. Wasser, Methanol etc.)



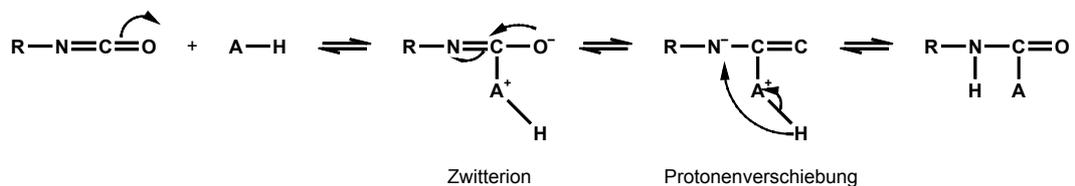
### Gl. 3-5 Cokondensation zweier verschiedener Monomertypen [Zah03-1]



### Gl. 3-6 Selbstkondensation zweier gleicher Monomere [Zah03-1]

- **Polyaddition**

Unter Polyaddition versteht man die kovalente Verknüpfung zweier verschiedener Monomere. Meist wandert dabei ein aktives H-Atom von einem zum anderen Partner



### Gl. 3-7 Beispiel einer Polyaddition [Zah03-1]

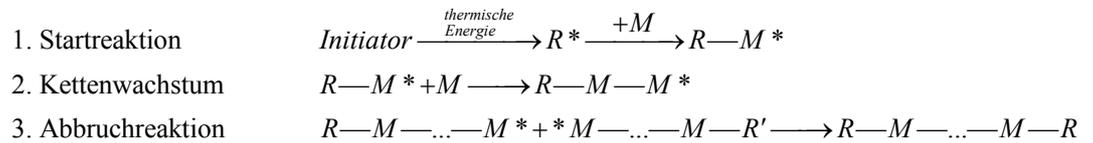
- **Kettenwachstumsreaktionen [Zah03-1]**

Polymere aus Kettenwachstumsreaktionen bezeichnet man als Polymerisate. Reaktionsträger sind hierbei hochreaktive Zwischenprodukte in Form von Radikalen, Ionen oder Komplexverbindungen.

Den Start der Kettenreaktion bildet die Entstehung des aktiven Moleküls  $\mathbf{RM}^*$  aus dem aktiven Zwischenprodukt  $\mathbf{R}^*$  und dem Monomer  $\mathbf{M}$ .

Während des Kettenwachstums findet eine fortgesetzte Anlagerung von Monomeren an  $\mathbf{R}^*$  statt, wobei der aktive Zustand stets auf das zuletzt angelagerte Monomer übergeht.

Die Kettenreaktion wird abgebrochen, indem das aktive Zwischenprodukt unter Bildung inaktiver Endprodukte vernichtet wird.



### Gl. 3-8 Prinzipieller Ablauf einer Kettenwachstumsreaktion

**Kettenwachstumsreaktionen** werden unterteilt in:

- Radikalische Polymerisation
- Kationische Polymerisation
- Anionische Polymerisation
- Koordinative Polymerisation

### Übersicht über die wichtigsten synthetischen Kunststoffe

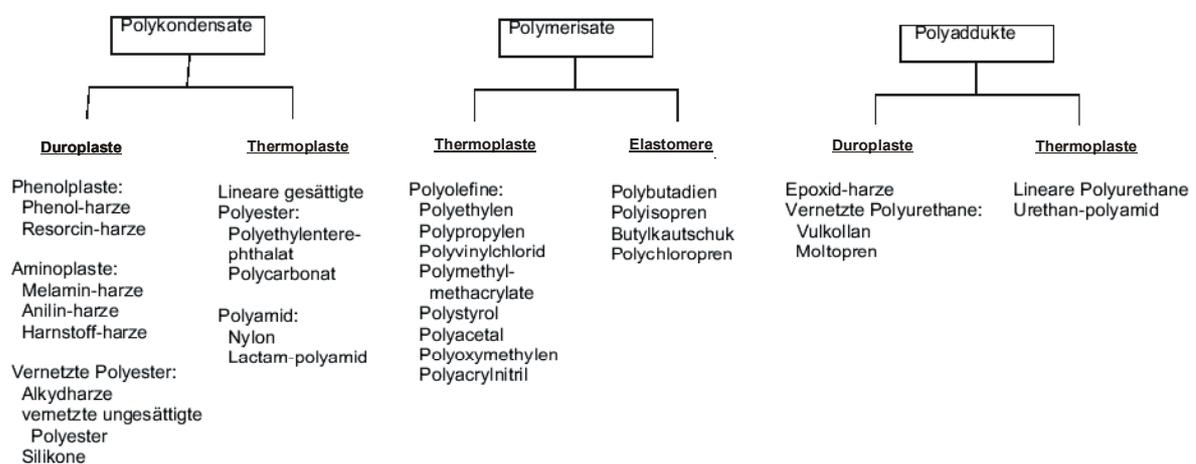


Abb. 3-6

### Übersicht über die wichtigsten synthetischen Kunststoffe

Typische Molekulargewichte für synthetische Makromoleküle liegen zwischen 8.000 und 300.000, allerdings gibt diese Zahl nur den Mittelwert einer Molekulargewichtsverteilung an.

Das mittlere Molekulargewicht eines Polymeren ist definiert als:

$$\overline{M} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

mit

Gl. 3-9

$N_i$  – Anzahl der Moleküle mit der Länge  $i$

$M_i$  – Masse der Moleküle mit der Länge  $i$

Daraus ergibt sich der mittlere Polymerisationsgrad zu:

$$\overline{X} = \frac{\overline{M}}{M_0}$$

mit

Gl. 3-10

$M_0$  – Gewicht des Ausgangsmonomeren

Neben dem mittleren Molekulargewicht ist auch die Verteilungsfunktion der Molekulargewichte um  $\overline{M}$  ein Charakteristikum, das die Eigenschaften des Polymers beeinflusst. Je größer die Halbwertsbreite der Verteilungsfunktion ist, als desto uneinheitlicher bezeichnet man das Polymer.

Um die thermischen Eigenschaften von Polymeren zu beschreiben, existieren zwei charakteristische Größen:

- a. Die Glastemperatur  $T_G$  (Übergang Glaszustand  $\rightarrow$  Gummizustand)
- b. Die Schmelztemperatur  $T_m$  (Übergang kristalline Phase  $\rightarrow$  isotrope Schmelze)

Polymere liegen in der Regel teilkristallin vor, d.h. es existieren amorphe und kristalline Bereiche nebeneinander. Den Übergang des starren amorphen Bereichs zu einem Zustand erhöhter Flexibilität kennzeichnet die Glastemperatur.

Das Aufschmelzen der Kristallite ist durch  $T_m$  gekennzeichnet.  $T_m$  ist meist ein Temperaturbereich, da die Kristallite unterschiedlich groß sind.

### 3.2.2 Großtechnische Herstellung polymerer Werkstoffe

Bei der großtechnischen Herstellung polymerer Werkstoffe müssen folgende Punkte besonders beachtet werden:

- Reinheit der Rohmaterialien
- Exakte Einhaltung der Masseanteile der Komponenten
- Größe und Geometrie des Reaktors
- Abfuhr der Reaktionswärme, Temperaturführung und -kontrolle
- Ausschluss von Luft und anderen Verunreinigungen
- Kontrolle des Polymerisationsgrads
- Abtrennung des Polymeren von Reaktionsansatz und eventuellem Kondensat
- Rückgewinnung nicht umgesetzter Monomere und Lösungsmittel

Für die großtechnische Kunststoffherstellung existieren eine Vielzahl von Reaktoren. In der Regel sind sie mit einer Heizung bzw. Kühlung ausgestattet. Die Ausgangskomponenten werden entweder im Reaktor selber (Rührkesselreaktor) oder in einem Vorreaktor (z. B. Röhrenreaktor) vermischt.

Eine weitere Produktionsmethode ist das „Reaction Injection Molding“. Hier werden die Monomerkomponenten in einer Kammer vermischt und anschließend in eine Werkzeugform injiziert, die temperiert wird und somit als Reaktionskessel dient. Es ist also lediglich ein Verarbeitungsschritt vom Monomer zum fertigen Formteil notwendig. Geeignet ist die Methode für Polyadditionsreaktionen, die je nach Initiator/Katalysator innerhalb von Sekunden ablaufen können.

Die Kunststoffproduktion ist seit 1950 explosionsartig angestiegen. Seit Ende der 1980´er Jahre liegt das Gesamtvolumen aller produzierten Kunststoffe über dem Gesamtvolumen des weltweit gewonnenen Rohstahls. 2002 wurden weltweit 202 Mio. Tonnen Kunststoffe produziert, 16,8 Kilotonnen davon in Deutschland

<b>Kunststoffproduktion in Deutschland 2002</b>	
<i>Standardkunststoffe</i>	<i>Menge [kt]</i>
Polyvinylchlorid (PVC)	1.900
Polypropylen (PP)	1.600
Polyethylen (PE) <b>LD, LLD</b>	1.550
Polyethylen (PE) <b>HD</b>	1.220
Polystyrol (PS, EPS)	760
Polyethylenterephthalat (PET)	400
<i>Technische Kunststoffe (Verbrauch 2002)</i>	<i>Menge [kt]</i>
Polyamid (PA)	300
Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS)	220
Styrol/Acrylnitril (SAN)	
Polycarbonat (PC)	100
Polymethylmethacrylat (PMMA)	100
Polyoxymethylen (POM)	75
Polybutylenterephthalat (PBT)	70
<i>Chemiefasern</i>	<i>Menge [kt]</i>
Polyester (PET)	290
Polyamid (PA)	187
Polyacryl	186
Sonstige	71

Tab. 3-2

Kunststoffproduktion in Deutschland 2002 [Vke04]

<b>Einsatzgebiete von Kunststoffen (Deutschland 2001)</b>	
Verpackung	29,5%
Bau	24,5%
Fahrzeugindustrie	9,0%
Elektro/Elektronik	7,5%
Möbel	7,0%
Haushaltswaren	4,5%
Landwirtschaft	2,0%
Sonstiges (Maschinenbau, Medizin, Luft- und Raumfahrt, Textilien...)	16,0%

Tab. 3-3

Einsatzgebiete von Kunststoffen in Deutschland (2001) [Gal02]

### 3.2.3 Polyamide [Vie66]

Als Polyamide bezeichnet man eine Gruppe von Polymeren, deren Monomere durch eine Säureamidgruppe verknüpft werden.

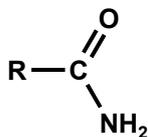


Abb. 3-7 Strukturformel der Säureamidgruppe

Die Vorteile des Polyamids liegen neben dem relativ hohen Schmelzpunkt insbesondere in seiner hervorragenden Reiß- und Scheuerfestigkeit.

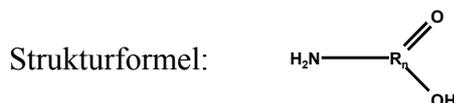
In der Natur kommen Polyamidverbindungen häufig vor. Ihre Monomere sind die  $\alpha$ -Aminosäuren und sie werden als Polypeptide bezeichnet und dienen zum Aufbau von Haaren, Horn, Wolle etc..

In der Familie der synthetischen Polyamide machen die Polyamidtypen 6 und 6,6 (Nylon und Perlon) über 90% der weltweiten Polyamidherstellung aus.

Sie bestehen aus linearen unverzweigten Ketten, die je nach Monomertyp durch Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsreaktionen polymerisiert wurden. Als lineare Polymertypen zählen sie zu der Gruppe der Thermoplaste.

Polyamide entstehen aus der Verknüpfung einer Amino- und einer Säureendgruppe. Sitzen Amino- und Säureendgruppe an einem Monomer, so bezeichnet man das entstehende Polyamid als vom Typ AB. Als monomere Grundkomponente dienen hierbei  $\omega$ -Aminocarbonsäuren oder die entsprechenden Lactame.

Allgemeine Summenformel der Aminocarbonsäuren:  $C_nH_{2n+1}NO_2$



<i>Lactame (allg. Summenformel : <math>C_nH_{2n-1}NO</math>)</i>					
<b>Name</b>	Pyrrolidon	Piperidon	Caprolactam	Önanthlactam	Capryllactam
<b>Summenformel</b>	$C_4H_7NO$	$C_5H_9NO$	$C_6H_{11}NO$	$C_7H_{13}NO$	$C_8H_{15}NO$
<b>Zugeh. Aminocarbonsäure</b>	Aminobutan-säure	Aminovalerian-säure	Aminocapron-säure	Aminoheptan-säure	Aminocapryl-säure
<b>Strukturformel</b>					

Tab. 3-4

Polymerisiert das Polyamid aus zwei verschiedenen Monomeren, wobei an dem einen zwei Amino- und an dem anderen zwei Säureendgruppen sitzen, so handelt es sich um ein Polyamid der Typklasse AA-BB. Monomere sind hier Dicarbonsäuren und Diamine.

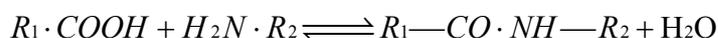


Abb. 3-8 Allgemeine Strukturformel eines Diamins (links) und einer Dicarbonsäure (rechts)

### 3.2.3.1 Die Polykondensation von $\omega$ -Aminocarbonsäuren und dicarbonsauren Diaminen

Reagieren eine Dicarbonsäure und ein Diamin miteinander oder eine  $\omega$ -Aminocarbonsäure mit sich selbst, so verknüpfen sich die an jedem Molekül befindlichen beiden funktionellen Gruppen unter Abspaltung von Wasser zu einem Säureamid.

Das Säureamid trägt ebenfalls zwei funktionelle Gruppen und ist in der Lage – ebenfalls in einer Polykondensationsreaktion – zu einem polymeren Gebilde zu wachsen.



Gl. 3-11 Reaktionsschema der Polykondensation einer Säuregruppe und einer Aminogruppe unter Abspaltung von Wasser

Um die Kondensation einer Säureendgruppe und einer Aminendgruppe zu einer Säureamidgruppe zu begünstigen, muss das entstehende Wasser aus dem Reaktionsablauf entfernt werden.

Es ist zu beachten, dass bei der Polymerbildung auch ringförmige Gebilde entstehen können. Insbesondere 5- und 6-gliedrige Ringe sind stets energetisch bevorzugt. Um langkettige lineare Polyamide zu erhalten, muss die Möglichkeit zur Ringbildung unterbunden werden. Dies erreicht man, indem in den Monomeren mindestens fünf  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen den beiden funktionellen Gruppen stehen.

Das bedeutet, dass für die Polykondensation aus Aminocarbonsäuren erst bei Verwendung der Aminocapronsäure die Bildung eines langkettigen Polyamids gegenüber der Kondensation zu Caprolactam begünstigt ist. Gleichermäßen führt die Kondensation von Diaminen und Dicarbonsäuren erst ab der Verwendung von Hexamethyldiamin und Adipinsäure zu einem linearen Polymer.

### 3.2.3.2 Polyamidbildung aus Lactamen

Bei der Entstehung von Polyamid aus einem Lactam – bei dem die Kondensation intramolekular bereist stattgefunden hat – ist sowohl eine ionische Polymerisation (d.h. Ringöffnung und Verknüpfung der reaktiven Enden) in Abwesenheit von Wasser als auch eine hydrolytische Reaktion in Gegenwart von Wasser möglich. Während die hydrolytische Polymerisation zur Vermeidung von Ringbildungen nur mit mindestens sechs C-Atomen im Monomer möglich ist, kann die ionische Polymerisation auch mit kleineren Monomeren stattfinden.

#### Hydrolytische Polymerisation

Erhitzt man reines Caprolactam, so hat sich seine Struktur selbst nach langer Zeit kaum verändert. Erst in Gegenwart von Wasser setzt eine starke Polymerisation ein. Die ablaufende Reaktion kann in drei Schritte unterteilt werden:

## I. Ringöffnungsreaktion



## II. Polykondensation mit Wasserabspaltung



## III. Polyaddition



Mit  
*CL – Caprolactam*  
*ACS – Aminocapronsäure*

**Gl. 3-12 Reaktionsschritte der hydrolytischen Polymerisation von Caprolactam**

Die Polyaddition stellt hierbei die maßgebende Reaktion dar. Sie verläuft um Größenordnungen schneller als die Polykondensation.

Schmilzt man ein so vorbehandeltes Produkt, so verändert es sich, indem es einerseits das extrahierte Monomer wieder zurückbildet und andererseits das Polycaprolactam weiterkondensiert, was die Schmelzviskosität ansteigen lässt.

**Die ionische Polymerisation**

Neben den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Vorgängen zur Bildung des Polymeren kann trockenes Caprolactam in Gegenwart von Aminsalzen starker Säuren oder Carbonsäuren (kationische Polymerisation) oder in Gegenwart von starken Alkalien (anionische Polymerisation) polymerisieren.

**3.2.3.3 Die Bildung von ringförmigen Oligomeren**

Bei der Polymerisation von Polyamid entstehen neben aliphatischen Polymeren und Oligomere auch ringförmige Oligomere, die keine funktionellen Endgruppen mehr besitzen. Zahn und Spoor [Zah56] geben für einen PA6-Extrakt folgenden prozentualen Gehalt ringförmiger Oligomere an:

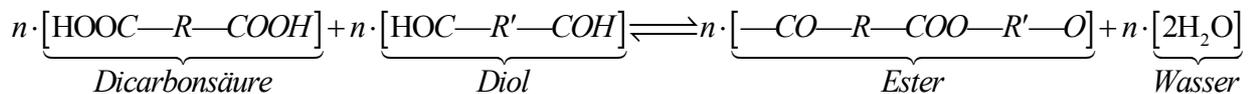
Caprolactam	8,4%
Cycl. Di- und Trimeres	1,3%
Cycl. Tetrameres	0,6%
Cycl. Pentameres	0,5%
Cycl. Hexameres u. höhere Ringe	0,7%

**Tab. 3-5** Bildung ringförmiger Oligomere bei der Polymerisation von Caprolactam

Bei der Wiederaufschmelzung von Polyamiden, die von cyclischen Oligomeren befreit wurden, bilden sich diese ringförmigen Niederpolymere langsam nach.

### 3.2.4 Polyester [Vie73]

Der Begriff Polyester bezeichnet eine Gruppe von Makromolekülen, deren hochmolekularer Zustand durch eine Veresterungsreaktion, d.h. eine Polykondensationsreaktion oder durch Polymerisation über Estergruppen entsteht.



#### Gl. 3-13 Polykondensation eines Polyesters aus einer Dicarbonsäure und einem Diol

Man unterscheidet die Polymerklasse der Polyester weiterhin in drei Untergruppen:

1. Polycarbonate
2. Polyalkylterephthalate
3. Ungesättigte Polyesterharze (UP)

Die Unterteilung in diese Gruppen resultiert weniger aus dem unterschiedlichen chemischen Aufbau der einzelnen Polymere, als vielmehr aus ihren unterschiedlichen Anwendungsgebieten, Eigenschaften und Verarbeitungsmethoden.

Polycarbonate sind lineare, gesättigte Polyester, die aus der Polykondensation von gesättigten Diolen mit Derivaten der einfachsten bifunktionellen Carbonsäure – der Kohlensäure – gewonnen werden.

Den Polyalkylterephthalaten kommt auf dem Gebiet der Kunststoffe eine besondere technische Bedeutung zu. Ihr Name resultiert aus der Verwendung von Terephthalsäure als einer monomeren Komponente.

Polycarbonate und Polyalkylterephthalate sind schmelzbar und löslich und zählen daher zur Gruppe der Thermoplaste.

UP's bestehen aus ungesättigten Polyestern, die mit ungesättigten Monomeren copolymerisiert werden. Sie enthalten C-C-Doppelbindungen im Säure- oder Alkoholanteil.

Die reaktionsfähigen Doppelbindungen führen zu einer starken Vernetzung des Polymeren, da die Doppelbindung immer einen Einbau des Monomeren in mehrere wachsende Ketten ermöglicht. Durch die starke Vernetzung sind sie unschmelzbar und unlöslich und zählen somit zur Klasse der Duroplaste.

Ausgangskomponenten, Eigenschaften und Herstellung der drei Untergruppen werden im folgenden getrennt beschrieben.

#### 3.2.4.1 Polycarbonate

##### Ausgangskomponenten

Zumeist werden Polycarbonate aus einem zweiwertigem Phenol oder Alkohol und aus Kohlensäure, die in Form ihrer Derivate verwandt wird, kondensiert. Dabei werden Molekulargewichte von 12.000-20.000 angestrebt. Höhere Molekulargewichte werden aufgrund der zu stark ansteigenden Schmelzviskosität vermieden. Polycarbonate besitzen einen hohen Schmelzpunkt, sind löslich und beständig gegen Wasser und Säuren.

Aus der Gruppe der zur Polycarbonatherstellung verwandten Phenole ist das Bisphenol A das bei weitem technisch interessanteste. Es wird aus einer Kondensationsreaktion von Phenol und Aceton gewonnen.

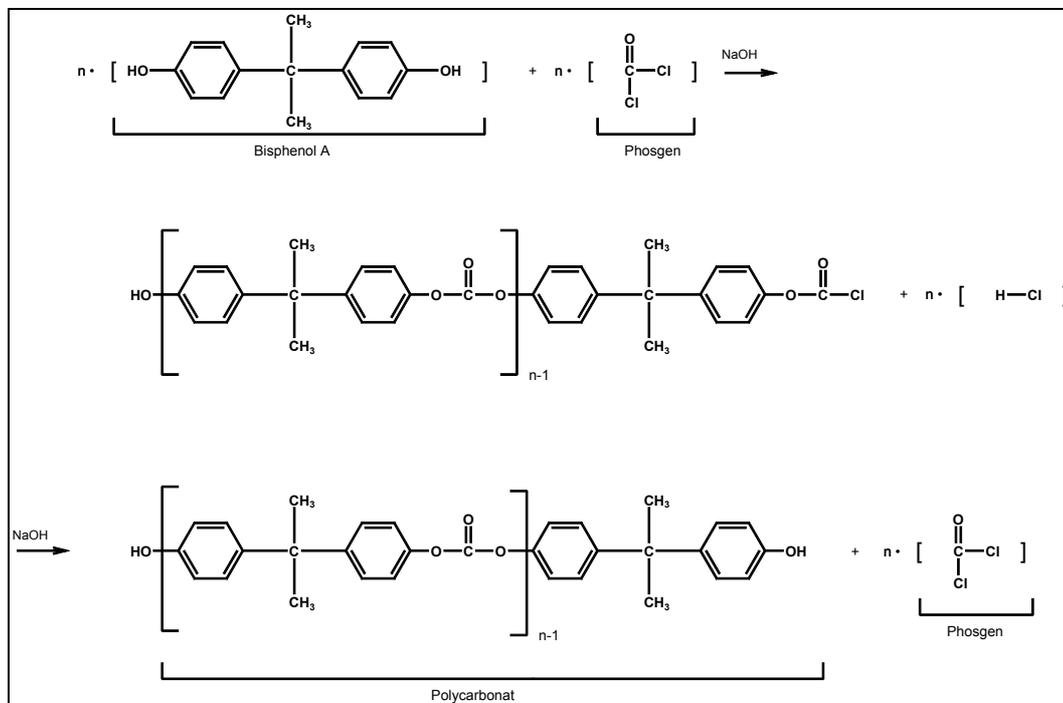
Neben dem Bisphenol A stehen zur Polycarbonatherstellung eine große Anzahl weiterer zweiwertiger Phenole und zweiwertiger Alkohole zur Verfügung, auf die wegen ihrer geringen technischen Bedeutung nicht weiter eingegangen werden soll.

Die Auswahl an benutzbaren Kohlendioxidderivaten ist gering. Die freie Säure ist unbekannt und als Reaktionspartner mit Bisphenolen kommen nur das Säurechlorid, das Phosgen, ihre Ester und ihre Säurechloridester (Chlorameisensäureester) in Frage.

### Das Polykondensationsverfahren

Bei der Kondensation der Polycarbonate unterscheidet man zwischen der Polykondensation in Lösung (in disperser und in homogener Phase) und der Polykondensation in der Schmelze.

Bei der Polykondensation in Lösung wird dem in einem geeigneten Lösemittel gelösten Bisphenol A Phosgen zugesetzt. Die Kondensation erfolgt dann über die Schotten-Baumann-Reaktion (Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Alkoholen).



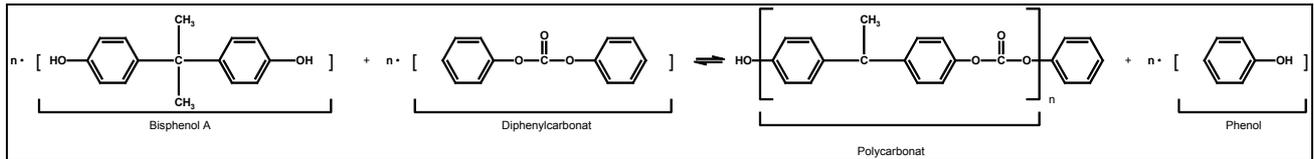
#### Gl. 3-14 Polykondensation eines Polycarbonats in Lösung

Die Reaktion wird abgebrochen, wenn das Reaktionsprodukt das gewünschte Molekulargewicht erreicht hat, was über die Viskosität des entstehenden Breis bestimmt wird.

Als Kettenabbrécher können einwertige Phenole, wie z. B. p-tert.-Butylphenol eingesetzt werden.

Das ebenfalls in Lösung vorliegende Endprodukt muss nun in einem weiteren Verarbeitungsschritt von seinem Lösungsmittel getrennt werden. Auf die Verfahrensweise im Einzelnen soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Die Polykondensation in der Schmelze findet statt durch Umesterungsreaktion einfacher Kohlendioxidester (Diphenylcarbonat, Bisphenylcarbonat) mit zweiwertigen Phenolen unter Abspaltung von Phenol.



### Gl. 3-15 Polykondensation eines Polycarbonats in der Schmelze

Die Reaktionstemperatur beträgt dabei 150°C-300°C. Bei zu hohen Reaktionstemperaturen kommt es zu Abbaureaktionen der Ausgangskomponenten, was z. B. Verfärbungen hervorrufen kann.

Um das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Entstehung des Polymeren zu verschieben, muss das entstehende Phenol vollständig aus dem Reaktionsablauf entfernt werden.

Im Gegensatz zu den Polyamiden zeigen die Polycarbonate keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie erweichen oberhalb der Einfriertemperatur und gehen zunächst in einen thermoelastischen, später in einen thermoplastischen Zustand über.

Amorphes Polycarbonat aus Bisphenol A schmilzt bei 220°C – 230°C

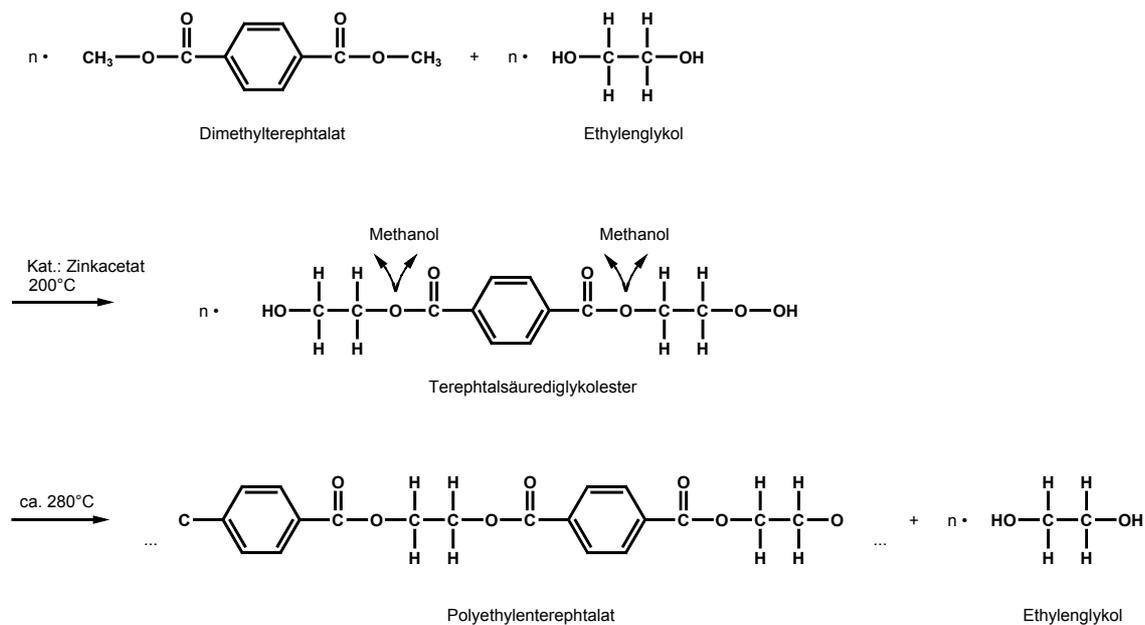
Weitgehend kristallines bei 255°C – 265°C.

Präziser als die Schmelztemperatur ist die Einfriertemperatur, die daher eher zur Beschreibung der Polycarbonate angegeben wird.

### 3.2.4.2 Polyalkylterephthalate

Polyalkylterephthalate stellten sich in den 1960'er Jahren als interessantestes fadenbildendes Polykondensat auf Polyesterbasis heraus. Heute werden sie maßgeblich zur Faser- und Folienherstellung verwendet.

Sie entstehen aus der Umsetzung von Terephthalsäure mit Ethylenglykol, bzw. 1,4-Butandiol zu Polyethylterephthalat (PET), bzw. Polybutylterephthalat.



### Gl. 3-16 Zweistufiges Polykondensationsverfahren von Polyethylterephthalat

Die Polykondensationsreaktion wird bei 280°C bzw. 240°C im Vakuum im Beisein metalloxidischer Katalysatoren durchgeführt. Um das Reaktionsgleichgewicht auf die rechte

Seite zu verschieben, muss der als Nebenprodukt entstehende Alkohol aus dem Reaktionsablauf entfernt werden.

Der Schmelzpunkt von Polyethylterephthalat liegt bei etwa 265°C, der von Polybutylterephthalat bei etwa 230°C.

Polyalkylterephthalate zeichnen sich durch Härte und Steifigkeit aus, sie sind reibungs- und verschleißarm und mechanisch hoch belastbar.

### 3.2.4.3 Ungesättigte Polyesterharze (UP's)

#### Ausgangskomponenten

UP's entstehen aus der Copolymerisation ungesättigter Polyester mit ungesättigten Monomeren für die jeweils eine Reihe von Ausgangskomponenten zur Verfügung steht. Für die Herstellung von Standardharzen entscheidet die technische Verfügbarkeit und der Preis über die Auswahl der Rohstoffe. Einzig für die Erzielung bestimmter mechanischer, optischer, elektrischer etc. Eigenschaften wird auf andere Ausgangskomponenten zurückgegriffen.

Ungesättigte Polyester entstehen aus der Veresterung von  $\alpha,\beta$ - ungesättigten Dicarbonsäuren und Diolen, wobei die reaktionsfähigen Doppelbindungen entweder an der sauren oder an der alkoholischen Monomerkomponente sitzen können.

Die Härtungsgeschwindigkeit ungesättigter Polyester wird enorm gesteigert durch die Zugabe ungesättigter Monomere. Durch die Entdeckung dieser Copolymerisationsreaktion im Jahre 1937 begann die Ära des neuen Kunststoffgebiets der ungesättigten Polyesterharze.

Nachdem die ungesättigten Polyester mit Monomeren zu Polyesterharzen ausgehärtet wurden, werden sie durch die starke Vernetzung sehr spröde. Man „verdünnt“ daher die Menge der ungesättigten Bindungen mit gesättigten Dicarbonsäuren, welche bei Verwendung von ungesättigten Diolen auch als Bausteine für ungesättigte Polyester dienen können:

Die jeweils wichtigsten Vertreter der erwähnten Verbindungsklassen, die zur Herstellung ungesättigter Polyesterharze eingesetzt werden sind im folgenden aufgelistet:

1.  $\alpha,\beta$ - ungesättigte Dicarbonsäuren

Bei  $\alpha,\beta$ - ungesättigte Dicarbonsäuren steht die C-C-Doppelbindung in Konjugation zu den Carbonyldoppelbindungen in der Säuregruppe. Die zur Herstellung von ungesättigten Polyestern am häufigsten verwendeten sind die Maleinsäure, die Fumarsäure und das Maleinsäureanhydrid

2. Diole

Häufig eingesetzte Diole sind das Ethylenglykol, das 1,2-Propylenglykol und das 1,4-Butandiol

3. gesättigte Dicarbonsäuren

Bernsteinsäureanhydrid, Adipinsäure, Sebazinsäure

4. Monomere zur Copolymerisation

Styrol und dessen Derivate, Vinylester, stickstoffhaltige Verbindungen (z.B. N-Vinylpyrrolidon) und Allylverbindungen.

#### Veresterungsverfahren

Die Molekulargewichte ungesättigter Polyester liegen zwischen 1000 und 5000. Üblicherweise findet die Veresterung zu Makromolekülen über Schmelzkondensation oder azeotrope Kondensation statt. Reaktionstemperaturen liegen bei 170°C-230°C.

Um das Reaktionsgleichgewicht auf die rechte Seite zu verschieben, muss das Reaktionswasser entfernt werden.

Als Katalysatoren kommen prinzipiell Säuren und Basen in Frage. Allerdings bringen diese oft Nachteile, wie Verfärbungen mit sich weshalb man zumeist auf ihren Einsatz verzichtet. Außerdem ist der Prozess der Reaktionswasserentfernung im allgemeinen geschwindigkeitsbestimmend, so dass der Katalysatoreinsatz zu keiner weiteren Erhöhung des Umsatzes führt.

Der azeotrope Veresterungsprozess ist dem der Schmelzkondensation sehr ähnlich. Additiv wird ein indifferentes Lösungsmittel (Toluol, Xylol) zugesetzt, welches mit dem Reaktionswasser gasförmig entweicht.

Nachdem die Polyester kondensiert sind, werden die ungesättigten Monomere zugemischt.

Der größte Anteil hergestellter Polyesterharze sind Standardharze, die allgemein einsetzbar sind und leicht zugängliche, billige Rohstoffe haben.

Nur für hochwertige optische, elektrische, mechanische, thermische etc. Eigenschaften greift man auf andere Ausgangsprodukte zurück:

- Chemikalienfeste Harze: der Einsatz sterisch blockierter Esterbindungen verhindert die Spaltung der Harze in kleine Bruchstücke durch organische Lösemittel wie Aceton oder Methylenchlorid.
- Hochtemperaturbeständige Harze: einen hohen Erweichungsbereich erreicht man durch eine hohe Vernetzungsdichte im Polymer (d.h. Einsatz vieler ungesättigter Bindungen) und durch „steife“ Bausteine (d.h. geringe Anzahl linearer Einfachbindungen und Einsatz cyclischer Strukturen).
- Elastische Harze: einen tiefen Erweichungsbereich erreicht man durch Einsatz langkettiger aliphatischer Dirole.
- Schwer entflammable Harze: der Einsatz von Verbindungen des Chlors, Broms, Phosphors und des Antimons als monomere Komponenten verringern die Brennbarkeit in starkem Maße. Allerdings können sie sich negativ auf andere Eigenschaften des Harzes auswirken oder sind ggf. toxisch.

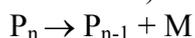
### 3.2.5 Abbaureaktionen von Polymeren

Alle Reaktionen, die zu einer Verringerung des Polymerisationsgrads führen, werden unter dem Begriff Abbaureaktionen zusammengefasst.

Der Abbau des Polymeren erfolgt zumeist durch die Spaltung kovalenter Bindungen der Hauptkette. Die dazu erforderliche Energie kann durch Licht, Wärme, Ultraschall, mechanische Energie, Hydrolyse oder reduktive Spaltung aufgebracht werden. [Zah03-1].

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Gruppen von Abbaureaktionen:

1. Depolymerisation, d.h. Rückbildung des Monomeren (Umkehrreaktion der Polymerisation)



Sie tritt nur dann ohne Nebenreaktionen auf, wenn die Substituenten viel stabiler als die Hauptkette sind. Polymere mit großen Substituenten depolymerisieren leicht, wegen der in der Molekülkette herrschenden Spannung. Die Rückbildung des Monomeren hält so lange an, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Können Monomere abgeführt werden, so depolymerisiert das Makromolekül solange, bis nur noch Monomeres vorhanden ist. [Zah03-1], [Ul92]

## 2. Kettenspaltung (Umkehr der Polyaddition)



Polymere, die nicht zur Depolymerisation neigen, werden statistisch gespalten. Die entstehenden Bruchstücke zerfallen weiter mit fortschreitendem Reaktionsverlauf. Kettenspaltung tritt bevorzugt an Ketten mit leicht aktivierbaren Gruppe auf. Dazu gehören Polymere mit Heteroatom-Gruppierungen in der Kette. Insbesondere Esterbindungen werden leicht hydrolysiert oder umgeestert. [Eli90]

Kettenspaltung und Depolymerisation sind Prozesse, die schon bei vergleichbar niedrigen Temperaturen (150°C-200°C) einsetzen. Bei vielen Polymeren laufen beide Prozesse gleichzeitig ab. [Ul92]

Bei höheren Temperaturen kommt es neben den eben beschriebenen Prozessen auch zur Pyrolyse, bzw. Verbrennung des Polymeren.

Unter Pyrolyse versteht man per Definition einen - durch erhöhte Temperatur initiierten- irreversiblen chemischen Abbau ohne Oxidation [Elo91]

Anfällig gegenüber Pyrolyse sind Verzweigungsstellen, elektronenanziehende Gruppen, lange Methylsequenzen und alle Gruppen, die leicht 5 bis 6-gliedrige Ringe bilden können. [Eli90]

Die Verbrennung polymerer Kunststoffe kann in drei Gruppen unterteilt werden [Elo91]:

1. Verbrennung mit offener Flamme
2. Verschwelung (langsame Verbrennung ohne Emission von Licht, einhergehend mit Rauchbildung und Temperaturanstieg)
3. Verglühung (Verbrennung ohne offene Flamme, allerdings mit Lichtemission).

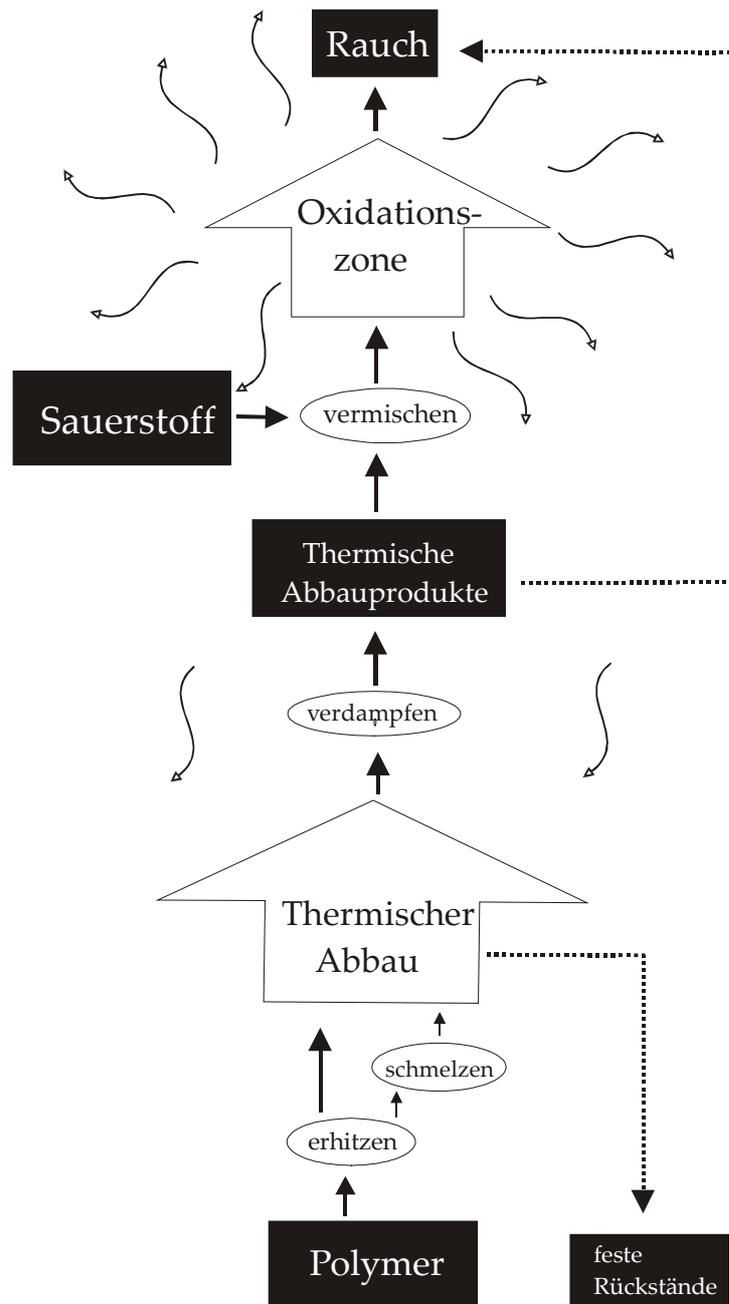


Abb. 3-9 Schematischer Ablauf eines Polymer-Verbrennungsprozess' [Elo91]

### 3.2.6 Brennverhalten von Polyamid 6 und Polyamid 6.6 und Schadstoffentstehung

Polyamide sind leicht entflammbar und brennen teilweise auch außerhalb der Zündquelle weiter.

Hauptverbrennungsprodukte beim PA6.6 sind neben Feuchte und Stickoxiden [Ort95]:

CO (100-380 mg/g),  
CO<sub>2</sub> (290-1420 mg/g),  
Ethen (ca. 80 mg/g),  
Cyanwasserstoff (20-70 mg/g),  
Methan (ca. 30 mg/g),  
Acetylen (ca. 7 mg/g),  
Ammoniak (ca. 4 mg/g)

Hauptverbrennungsprodukte beim PA6 sind neben Feuchte und Stickoxiden [Ort95]:

CO (70-510 mg/g),  
CO<sub>2</sub> (170-2100 mg/g),  
Cyanwasserstoff (0-101 mg/g),  
Formaldehyd (0-1 mg/g)

Thermische Eigenschaften von PA6.6:

Verformungstemperatur: 140°C [Hahl]  
Schmelzpunkt: ca. 260°C [Tie97]  
Beginn der Zersetzung: 300-350 °C [Ort95]  
Entflammungstemperatur: ca. 400°C  
Entzündungstemperatur: ca. 450°C

Thermische Eigenschaften von PA6:

Verformungstemperatur: 120°C [Hahl]  
Schmelzpunkt: ca. 215°C [Tie97]  
Beginn der Zersetzung: 300-350 °C [Ort95]  
Entflammungstemperatur: 420°C [Ort95]  
Entzündungstemperatur: 450°C [Ort95]

### 3.2.7 Brennverhalten von Polyethylenterephthalat und Schadstoffentstehung

PET ist leicht entflammbar und brennt auch außerhalb der Zündquelle weiter.

Hauptverbrennungsprodukte beim PET sind neben Feuchte und Stickoxiden [Ort95]:

CO (80-380 mg/g),  
CO<sub>2</sub> (260-1840 mg/g),  
Acrolein (0,5 mg/g)

Thermische Eigenschaften von PET

Verformungstemperatur: 80°C [Tie97]  
Schmelzpunkt: 265°C [Tie97]  
Beginn der Zersetzung: 285-305 °C [Ort95]  
Entflammungstemperatur: 440°C [Ort95]  
Entzündungstemperatur: 480°C [Ort95]

### 3.2.8 Polymeradditive und Zusatzstoffe

Um aus Polymeren technisch nutzbare Kunststoffe zu machen, werden sowohl bei der Polymerherstellung, als auch bei der Weiterverarbeitung eine Vielzahl von Zusatzstoffen eingesetzt.

Prinzipiell kann dabei zwischen Zusatzstoffen unterschieden werden, die die Kunststoffeigenschaften im Hinblick auf den späteren Gebrauch verbessern und Zusatzstoffen, die die Eigenschaften hinsichtlich einer besseren Weiterverarbeitbarkeit beeinflussen.

Die Beigabe von Zusatzstoffen kann bereits bei der Polymerherstellung z. B. durch Modifikation der Ausgangsmonomerkomponenten oder durch eine nachträgliche „Ausrüstung“ der Textilfaser erfolgen.

Zusatzstoffe, die die Gebrauchseigenschaften eines Textils verbessern sind z. B.:

- Flammenschutzmittel
- Antioxidantien
- Lichtschutzmittel
- Schmutzabweiser
- Knitter- und Krumpffreiausrüster
- Biozide
- Fraßschutzmittel

[Zah03-1], [Tex04]

Zusatzstoffe, die die Verarbeitungseigenschaften verbessern sind z.B. :

- Gleitmittel
  - Gleitmittel in der Schmelze
  - Avivagen
  - Spulöle
  - Schlichten
- Weichmacher
- Antielektrostatika
- Färbebeschleuniger

[Zah03-1], [Tex04]

Da ein Teil der in dieser Arbeit untersuchten Proben mit Avivagen ausgerüstet sind, sollen diese bzw. die Gleitmittel im Allgemeinen noch eingehender betrachtet werden:

Gleitmittel dienen zur Verbesserung der mechanischen Bearbeitbarkeit der Faser und verringern die mechanische Beanspruchung in der Maschine. Im weitesten Sinne handelt es sich dabei um fett- öl- oder seifenähnliche Substanzen.

Bereits bei der Polymerherstellung werden Hilfsstoffe eingesetzt, die die Rheologie (Fließeigenschaften) der Polymerschmelze positiv beeinflussen.

Die Notwendigkeit hierfür ergibt sich aus den hohen Scherkräften, die bei sehr schnell laufenden Maschinen auf die Polymerschmelze einwirken. Die mechanische Energie wird in Wärme umgesetzt und führt zu sog. „Scherverbrennungen“, die sich z.B. in Verfärbungen und Vernetzungen äußern. Da die Viskosität der Schmelze allein durch Temperaturerhöhung nicht beliebig steigerbar ist, werden Hilfsstoffe eingesetzt.

Unterschieden wird dabei in innere und äußere Gleitmittel. Innere Gleitmittel sind gut löslich und erniedrigen die Schmelzviskosität. Äußere Gleitmittel sind nicht löslich und bilden einen Gleitfilm zwischen Schmelze und metallischer Maschinenoberfläche.

[Zah03-1]

Der nächste Schritt bei der Textilherstellung ist die Erzeugung von Spinnfasern oder Filamentgarnen in einem Primärspinnprozess. Zur Unterstützung der Weiterverarbeitungsprozesse können die Fasern innerhalb dieses Spinnprozesses mit primären Präparationen oder Avivagen beaufschlagt werden. [Tex04]

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass der Begriff der Avivage in der Textilherstellung in mehreren Zusammenhängen erwähnt wird.

In fast allen Fällen wird die Avivage als eine fett- öl- oder seifenähnliche Substanz beschrieben, die die Lauf-, bzw. Gleiteigenschaften von Textilfasern verbessert [Tex04], [Stick], [ICV], [Buu]. In der Seidenfärberei steht der Begriff des Avivierens für das warme Absäuern der Seide mit organischen Säuren nach dem Färbevorgang, um einen möglichst knirschenden „Seidengriff“ zu erreichen [Föl], [Rou95].

Über den Verarbeitungsprozess, an dem die Avivage den Fasern zugesetzt wird, existieren unterschiedliche Angaben.

Laut [Föl] und [Rou95] werden Avivagen meist am Ende der Prozesskette hinzugefügt, um die Gebrauchs- und Trageeigenschaften der Textilien zu verbessern und nicht - wie oben beschrieben - bereits während des Primärspinnprozesses.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PET-Fasern handelt es sich um mit Avivagen bestückte Spinnfasern. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Avivagen während des Primärspinnprozesses zugesetzt wurden und als Gleitmittel für die weiteren Verarbeitungsprozesse dienen sollen.

In einem sekundären Spinnprozess werden die Spinnfasern oder Filamentgarne zu Garnen weiterverspinnen. Beim Sekundärspinnen und beim anschließenden Zwirnen ist die Faser sehr schnellen Umspulvorgängen ausgesetzt. Hierbei werden Spulöle eingesetzt, um die Zugspannungen auf die Fasern zu verringern. [Tex04]

Bei der weiteren Verarbeitung zu textilen Flächengebilden durch Stricken, Wirken und Weben werden ebenfalls Öle (sog. Schlichten) eingesetzt, um mechanisch stark beanspruchte Teile der Verarbeitungsmaschine zu schützen. [Tex04]

Gleitwirksam sind aliphatische Ketten ab 12 Kohlenstoffatomen.

Die wichtigsten Gleitmittel sind u.a.: Fettsäureester des Glycerins, Fettsäureester langkettiger Alkohole, Fettsäuren, Fettsäureamide, Metallseifen, Montansäuren, Paraffine, Polyolefinwachse und Fluorpolymere. [Zah03-1]

### 3.3 Nomenklatur der Abbaukomponenten [Mor86]

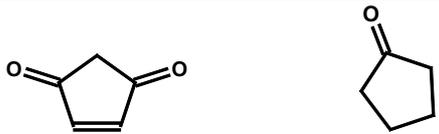
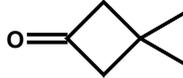
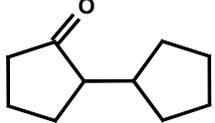
Die Nomenklatur organischer Verbindungen setzt sich generell aus einem strukturbeschreibenden Teil - der eine Aussage über die Anzahl der C-Atome und die geometrische Struktur macht - und einer Endung - die die funktionelle/n Gruppe/n des Moleküls beschreibt - zusammen.

Beim Auf- und Abbau linearer Polyamide und Polyethylenterephthalats treten einzig Sauerstoff- oder Stickstoffatome enthaltende funktionelle Gruppen auf. Die wichtigsten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

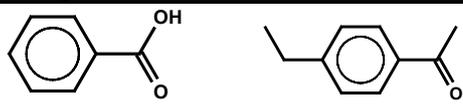
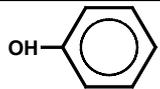
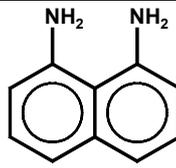
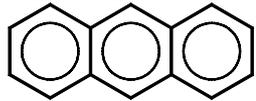
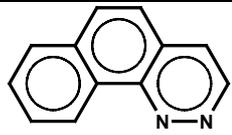
Funkt. Gruppe; Endung	Struktur
Alkohol/Hydroxy; <i>-ol</i>	$R-OH$
Aldehyd; <i>-al</i>	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-H \end{array}$
Keton; <i>-one</i>	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$
Ester; <i>-ate</i>	$\begin{array}{c} O-C-R' \\   \\ R-C \\    \\ O \end{array}$
Nitrile, Carbonitrile	$R\equiv N, R-C\equiv N$
Amide	$\begin{array}{c} H-N-H \\   \\ R \end{array}$
Amine	$\begin{array}{c} H \\   \\ \text{Aryl/Alkyl}-N-H \end{array}$
Cyanat	$N=C=O$
Cyanide	$H-C\equiv N$

Tab. 3-6 Bezeichnung und Strukturformeln der funktionellen Gruppen der thermischen Abbaukomponenten

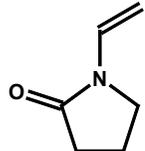
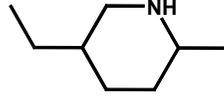
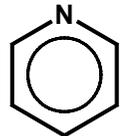
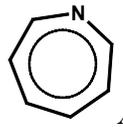
Beim thermischen Abbau des Polyamids bzw. des Polyethylenterephthalats entsteht eine Vielzahl cyclischer und heterocyclischer Verbindungen. Obwohl eine systematische Nomenklatur für diese Verbindungstypen existiert, werden häufig Trivialnamen benutzt. In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Nomenklatur der in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen gegeben werden.

Bezeichnung/Beschreibung	Beispiel
<i>Cycloalkane</i> $C_nH_{2n}$ 1-fach ungesättigt <i>Cycloalkene</i>	 <i>2-Cyclopentene-1,4-dione</i> <i>Cyclopentanone</i>
Polycyclische Ringsysteme	
Spirane (ein gemeinsames C-Atom)	 <i>Spirohexan-5-one</i>
Bicyclisch (2 gemeinsame C-Atome)	 <i>[1,1'-Bicyclopentyl]-2-one</i>

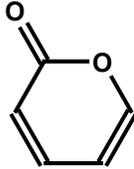
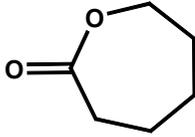
Tab. 3-7 Nomenklatur und Strukturformeln cyclischer Kohlenwasserstoffe

Bezeichnung/Beschreibung	Beispiel
<i>Benzene</i> -Verbindungen Enthalten einen $C_6H_{6-x}$ -Ring in ihrem Molekülgerüst. $x$ - Zahl der Substituenten Tritt ein $C_6H_5$ -Ring in einem Molekül als Rest auf, so wird er als <i>Phenyl</i> bezeichnet	 <i>Benzoic acid</i> <i>1-(4-ethylphenyl)-Ethanone</i>
<i>Phenol</i>	 <i>Phenol</i>
Polycyclische Aromaten	
<i>Naphtalene</i>	 <i>1,8-Naphtalenediamine</i>
<i>Anthracene</i>	 <i>Anthracene</i>
<i>Phenantrene</i>	 <i>3,4-Diazaphenantrene</i>

Tab. 3-8 Nomenklatur und Strukturformeln aromatischer Kohlenwasserstoffe

Bezeichnung/Beschreibung	Ringart	Trivialname	Beispiele
n-gliedrige Ringverbindung mit einem oder mehreren N- Atomen im Ring <b>Präfix: Aza</b>  Mehrere N-Atome werden mit griechischen Zahlworten angegeben	<b>5-Ring mit 1 N-Atom:</b> <i>Azane</i> ←————→ <i>Pyrrolidine</i> 1-fach ungesättigt:                      1-fach ungesättigt: <i>Azolene</i> ←————→ <i>Dihydropyrrole</i> aromatisch:                      aromatisch: <i>Azole</i> ←————→ <i>Pyrrrole</i>		 <i>1-ethenyl-2-Pyrrolidinone</i>   <i>Pyrrole</i>
	<b>5-Ring mit 2 N-Atomen:</b> <i>1,2 Diazole</i> <i>Pyrazole</i> <i>1,3Diazole</i> <i>Imidazole</i>		
	<b>6-Ring mit 1 N-Atom:</b> <i>Azane</i> ←————→ <i>Piperidine</i> 1-fach ungesättigt:                      1-fach ungesättigt: <i>Azene</i> ←————→ <i>Tetrahydropyridine</i> aromatisch:                      aromatisch: <i>Azine</i> ←————→ <i>Pyridine</i>		 <i>5-ethyl-2-methyl-Piperidine</i>
	<b>6-Ring mit 2 N-Atomen</b> <i>1,2 Diazine</i> ←————→ <i>Pyridazine</i> <i>1,3 Diazine</i> ←————→ <i>Pyrimidine</i> <i>1,4 Diazine</i> ←————→ <i>Pyrazine</i>		 <i>Pyridine</i>
<b>7-Ring mit 1 N-Atom:</b> <i>Azepan</i> keiner 1-fach ungesättigt: <i>Azepene</i> aromatisch: <i>Azepine</i>		 <i>Azepine</i>	

Tab. 3-9 Nomenklatur und Strukturformeln stickstoffheterocyclischer Kohlenwasserstoffe

Bezeichnung/Beschreibung	Ringart	Trivialname	Beispiele
n-gliedrige Ringverbindung mit einem oder mehreren O- Atomen in Ring <b>Präfix: Oxa</b>  Mehrere O-Atome werden mit griechischen Zahlworten angegeben	<b>5-Ring mit 1 O-Atom:</b> <i>Oxolane</i> ←-----→ <i>Tetrahydrofuran</i> 1-fach ungesättigt:                      1-fach ungesättigt: <i>Oxolene</i> ←-----→ <i>Dihydrofuran</i> aromatisch:                                      aromatisch: <i>Oxole</i> ←-----→ <i>Furan</i>		 <i>2,3-Dihydrofuran</i>
	<b>6-Ring mit 1 O-Atom:</b> <i>Oxane</i> ←-----→ <i>Tetrahydropyran</i> 1-fach ungesättigt:                      1-fach ungesättigt: <i>Oxene</i> ←-----→ <i>Dihydropyran</i> aromatisch:                                      aromatisch: <i>Oxine</i> ←-----→ <i>Pyran</i>		 <i>2H-Pyran-2-one</i>
	<b>7-Ring mit 1 O-Atom:</b> <i>Oxepane</i> keiner 1-fach ungesättigt: <i>Oxepene</i> aromatisch: <i>Oxepine</i>		 <i>2-Oxepanone</i>

Tab. 3-10 Nomenklatur und Strukturformeln sauerstoffheterocyclischer Kohlenwasserstoffe

## 4 Experimentelles

4.1	KUNSTSTOFFPROBEN .....	41
4.1.1	<i>Polyamid 6 und Polyamid 6.6</i> .....	41
4.1.2	<i>Polyethylenterephthalat</i> .....	41
4.2	RÖHRENOFEN .....	42
4.3	TEMPERATURMESSUNG .....	43
4.4	HALBLEITERGASSENSOREN .....	44
4.4.1	<i>Regelung der Sensorschichttemperatur</i> .....	44
4.4.2	<i>Messung des Schichtwiderstands und Datenaufnahme</i> .....	45
4.5	PROBENNAHMETECHNIKEN .....	47
4.5.1	<i>Statische Headspaceprobennahme</i> .....	47
4.5.2	<i>Anreicherungsverfahren</i> .....	48
4.5.2.1	Anreicherung auf Aktivkohleröhrchen .....	48
4.5.2.2	Anreicherung durch Festphasenmikroextraktion .....	48
4.6	HIGH RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY / SELECTIVE ODORANT MEASUREMENT BY SENSOR ARRAY (HRGC/SOMSA) .....	50
4.6.1	<i>Gaschromatograf</i> .....	51
4.6.1.1	Prinzip der Gaschromatografie .....	51
4.6.2	<i>Massenspektrometer</i> .....	52
4.6.2.1	Ionisierung .....	52
Elektronen Ionisation (EI) .....	52	
Chemische Ionisation (CI) .....	54	
4.6.2.2	Analysator .....	54
Magnetfeldsektorgeräte .....	54	
Quadrupolmassenspektrometer .....	54	
4.6.2.3	Massenspektrometer Saturn 2000 .....	55
Elektronenquelle .....	55	
Analysator .....	56	
Der Detektor .....	58	
Scan Funktion und Automatic Gain Control .....	59	
4.6.3	<i>Sensorarray</i> .....	61
4.6.4	<i>Geräteparameter</i> .....	61
4.7	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	62
4.7.1	<i>Statische Headspacemessungen</i> .....	62
4.7.2	<i>Verschmelzung der Proben</i> .....	62
4.7.3	<i>Anreicherung</i> .....	63
4.7.3.1	Anreicherung auf Aktivkohle .....	63
4.7.3.2	Anreicherung auf SPME-Faser .....	64
4.7.4	<i>Direktmessung</i> .....	64
4.8	IDENTIFIKATION DER SUBSTANZEN .....	64

## 4.1 Kunststoffproben

### 4.1.1 Polyamid 6 und Polyamid 6.6

Die Polyamidproben wurden als Granulat von der Firma BASF bezogen.

Bei beiden Proben handelt es sich um reines Polyamid aus Caprolactam (PA6) bzw. aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure (PA6.6), das mit keinerlei Zusätzen versehen ist [Thes]. Äußerlich unterscheiden sich die beiden Polyamidtypen einzig durch eine leichte Gelbfärbung des Polyamid 6.6-Granulats, während PA-6 rein weiß ist.



Abb. 4-1 Polyamid 6 und Polyamid 6.6 Granulat

### 4.1.2 Polyethylterephthalat

Die Polyethylterephthalatproben wurden als bereits verspinnene Fasern von der Firma DuPont bezogen. Es wurden vier verschiedene Fasertypen zur Verfügung gestellt, die sich im Oberflächenfinish (Avivage) und/oder in ihren Monomerkomponenten unterscheiden. Aus Geheimhaltungsgründen wurde von DuPont nur eingeschränkt Auskunft über die genaue qualitative und quantitative Zusammensetzung der einzelnen Fasertypen erteilt:

**Fasertyp 1,6-38-158-NSD:**

Monomerkomponenten: Ethylenglykol, Terephthalsäure  
 Avivagenanteil (Gew-% bezogen auf die Faser): 0,08 %

**Fasertyp 1,7-12-157-NSD:**

Monomerkomponenten: Ethylenglykol, Terephthalsäure,  
 Avivagenanteil (Gew-% bezogen auf die Faser): 0,2 %

**Fasertyp 1,6-38-702-WSD:**

Monomerkomponenten: Ethylenglykol, Terephthalsäure, 2-Natrium-Sulfoisophthalsäure ersetzt partiell Terephthalsäure (1-5 Gew.%)  
 Avivagenanteil (Gew-% bezogen auf die Faser): 0,08 %

**Fasertyp 3,3-60-483-WSD:**

Monomerkomponenten:

Ethylenglykol, Terephtalsäure, phosphororganische Komponente ersetzt partiell Terephtalsäure (1-5 Gew.%)

Avivagenanteil (Gew-% bezogen auf die Faser): 0,08 %  
[Wit]

Im äußeren Erscheinungsbild der Fasern ist der unterschiedliche Avivagenanteil gut zu erkennen (Abb. 4.2). Die Fasern mit höherem Avivagenanteil sind glatter, glänzender und leichter trennbar voneinander. Fasertypen mit verschiedenen Ausgangsmonomeren sind äußerlich nicht zu unterscheiden.

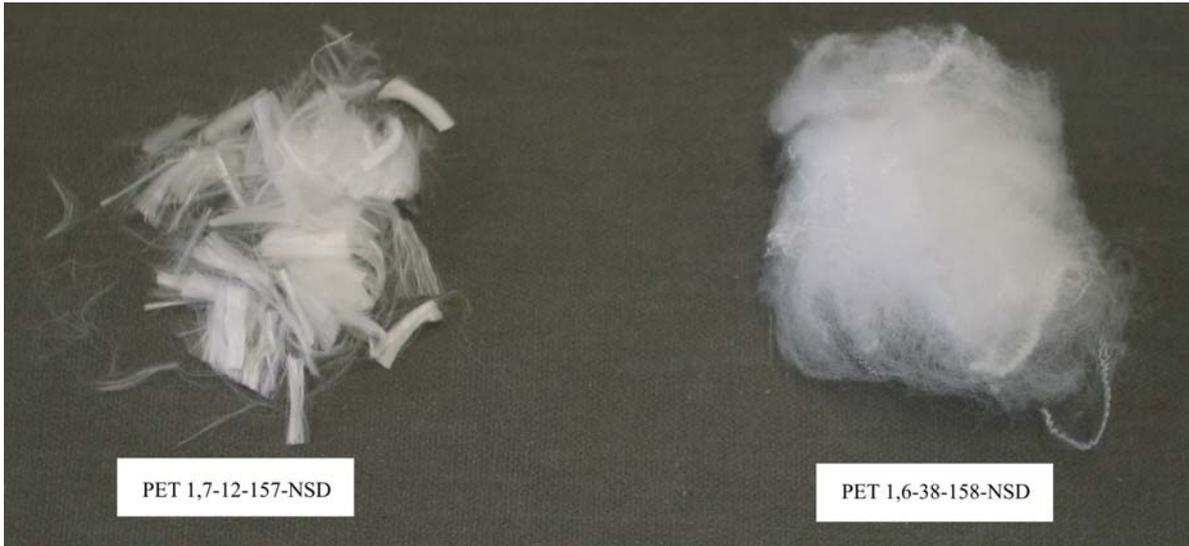


Abb. 4-2 PET-Proben mit verschiedenen Avivagenanteil ( PET 1,7-12-157NSD 0,2 wt%, PET 1,6-38-158 NSD 0,08 wt%)

**4.1.2.1 Gewaschene Polyethylenterephtalatproben**

Zur Überprüfung des Anteils der Avivagen an der Zusammensetzung des thermischen Abbauspektrums wurde ein Teil der Untersuchungen mit gewaschenen PET-Fasern durchgeführt. Der Waschvorgang wurde auf zweierlei Arten durchgeführt:

- Waschen in Seifenlauge  
Die Fasern wurden für 72 Stunden in 10%-iger Seifenlauge eingeweicht.
- Waschen in Petrolether  
Die Fasern wurden für zwei Stunden in Petrolether im Ultraschallbad gewaschen.

Anschließend wurden die Fasern für 24 Stunden im Trockenofen bei 70°C getrocknet.

**4.2 Röhrenofen**

Die Polymerproben wurden in einem Röhrenofen der Firma Horst GmbH verschwelt.

Technische Daten:

Durchmesser des Innenrohres:	30 mm
Material des Innenrohres:	Keramik
Beheizte Länge:	150 mm

Maximaltemperatur:	1000°C
Temperaturfühler:	NiCr-Ni
Nennspannung:	230 VAV

Die Temperaturregelung im Ofen erfolgt mit einem Mikroprozessor-Temperaturregler der Firma Horst vom Typ HT MC1

Technische Daten:

Regelverhalten:	P/PD/PID selbstoptimierend
Reglerausgänge:	1 x Relais max 5A, 250V
Anfahrrampe:	6 Segmente
Leistungssteuerung:	über Triac
Genauigkeitsklasse:	0,25 %
Regelverstärkung:	0...500%
Leistungssteuerung:	0...100%

Um einen definierten Gasstrom im Innenraum des Ofens zu ermöglichen wurde ein zweites Keramikrohr in den Ofen eingebracht an dessen eines Ende eine Teflonkappe mit Schlauchanschluss angepasst wurde. Der Schlauch wurde über Swagelok-Verschraubungen mit einer Gasflasche verbunden (synthetische Luft 20,5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) aus der über ein Nadelventil ein konstanter Luftstrom in den Innenraum geleitet wurde.



Abb. 4-3 Röhrenofen (incl. Temperaturregeleinheit) zum Verschwelen der Polymerproben mit eingeleitetem Keramikrohr und Schlauch für die Gaszufuhr

### 4.3 Temperaturmessung

Temperaturmessungen im Ofeninnenraum zur Überprüfung des vom Temperaturregler des Ofens angezeigten Temperatur-Ist-Werts wurden mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement Typ K überprüft.

## 4.4 Halbleitergassensoren

Im Rahmen dieser Arbeit kamen vier verschiedene Typen von kommerziellen Halbleitergassensoren zum Einsatz.

Typbezeichnung	Hersteller	Wirkschicht	Spezifikation laut Hersteller
GGS1330	Fa. UST	SnO <sub>2</sub>	breitbandiger Sensor
GGS7330	Fa. UST	SnO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> -Detektion
GGS5330	Fa. UST	WO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> -Detektion
W330	Fa. UST	WO <sub>3</sub>	keine Spezifikation

**Tab. 4-1 Übersicht über die verwendeten Sensortypen [UST]**

Alle vier Sensortypen wurden bei ca. 350°C Schichttemperatur (5V Heizspannung) betrieben.

Die Auswahl der Sensortypen und der Betriebstemperatur wurde anhand der Ergebnisse anderer Arbeiten und eigener Erfahrungswerte getroffen [Schl02], [Got04], [Fel00].

### 4.4.1 Regelung der Sensorschichttemperatur [Fel00], [Lin96]

Die Leitfähigkeit und die Sensitivität der Metalloxidschicht des Sensors ist abhängig von ihrer Temperatur. Um reproduzierbare Sensoreigenschaften zu erhalten, ist es wichtig am Sensor während einer Messung eine konstante Betriebstemperatur einzustellen.

Wie bereits in Kap. 3.1 erwähnt, dient zur Heizung des Sensors ein Platinmäander, dessen Widerstand temperaturabhängig ist.

Mit einer analogen Regelschaltung wird der Widerstand des Mäanders und somit die Temperatur der sensitiven Schicht konstant gehalten.

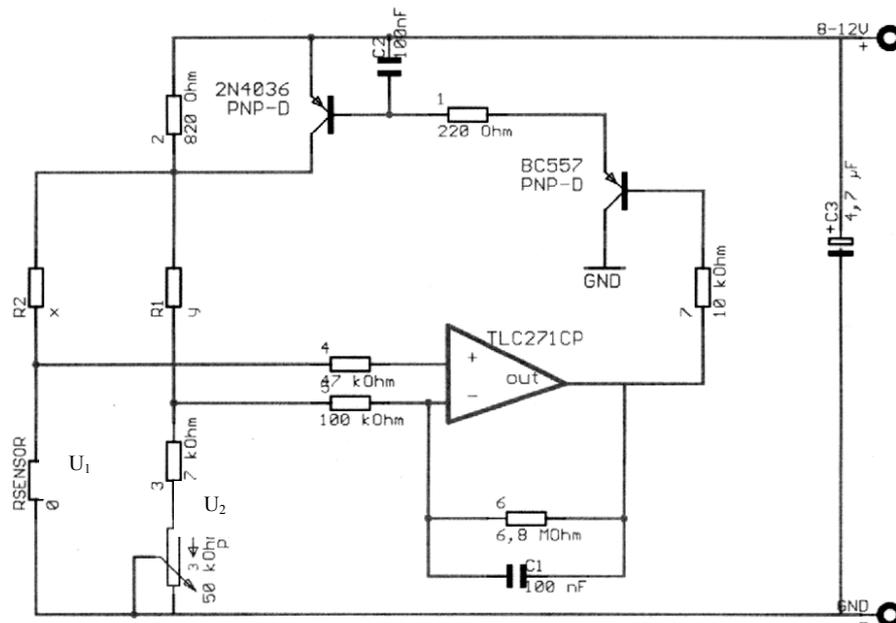


Abb. 4-4 Schaltplan der analogen Heizungsregelung

Die Schaltung enthält eine Wheatstone-Brücke, gebildet durch die Widerstände  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_{\text{Sensor}}$ , einem  $27\text{ k}\Omega$  Widerstand und einem  $50\text{ k}\Omega$  Potentiometer. Der Operationsverstärker TLC271CP regelt die Schaltungspunkte  $U_1$  und  $U_2$  auf gleiches Potential. Dadurch stellt sich folgendes konstantes Widerstandsverhältnis ein:

$$\frac{R_2}{R_{\text{Sensor}}} = \frac{R_1}{R_{\text{Poti}} + 27\text{ k}\Omega} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Der Heizerwiderstand des Sensors ist somit über das Potentiometer einstellbar.

Beim Bau der Heizungsregelungen wurden drei Regelschaltungen auf eine Platine gesetzt und in ein Aluminium-Gussgehäuse eingebaut. Um ein präzises Einstellen der Heizspannung über lange Zeit zu gewährleisten, wurden 10-Gang-Wendel Präzisionspotentiometer der Firma Spectrol Electronics verwendet.

#### 4.4.2 Messung des Schichtwiderstands und Datenaufnahme [Fel00], [Schä98]

Um eine Aussage über die Reaktion des Sensors auf Gasangebot zu erhalten, muss seine Leitfähigkeit gemessen werden. Da der Schicht-Kontakt-Übergang kein ohmscher Widerstand ist, ist die über dem Sensor abfallende Spannung nicht proportional zum Strom durch die Schicht. Folglich ist die Änderung der Leitfähigkeit bei Gasangebot von der am Sensor anliegenden Spannung abhängig. Um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, muss die über die sensitive Schicht abfallende Spannung konstant gehalten werden. Dies kann durch eine invertierende Operationsverstärkerschaltung verwirklicht werden.

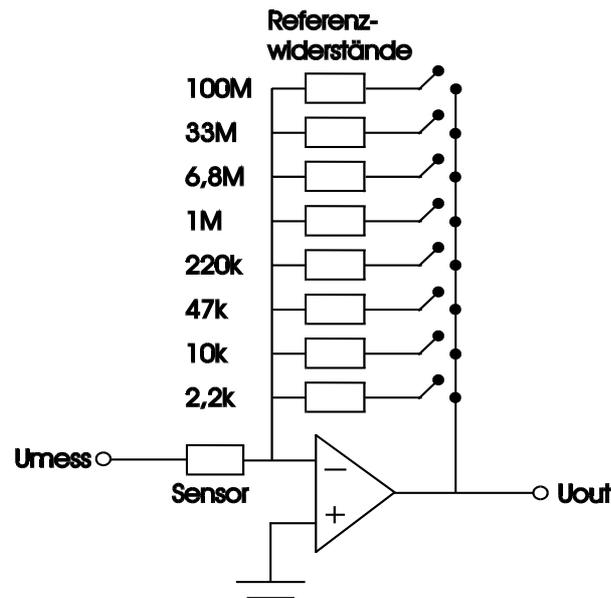


Abb. 4-5 Schaltungsprinzip der Leitfähigkeitsmessung [Schä98]

Da beim Operationsverstärker der +- und der --Eingang auf gleichem Potential liegen, wird der --Eingang auf sogenannte virtuelle Masse gezogen. Somit bleibt die über dem Sensor abfallende Spannung konstant.

Die Ausgangsspannung am Operationsverstärker ist proportional zum Strom durch den Sensor und ergibt sich zu:

$$U_{out} = -\frac{R_{ref}}{R_{Sensor}} \cdot U_{mess} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Damit lässt sich der Sensorwiderstand  $R_{Sensor}$  bei Kenntnis von Messspannung  $U_{mess}$  und Referenzwiderstand  $R_{ref}$  wie folgt bestimmen:

$$R_{sensor} = -\frac{U_{mess}}{U_{out}} R_{ref} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Für die bestmögliche Auflösung der Sensorsignale ist der Referenzwiderstand so zu wählen, dass das Ausgangssignal der Schaltung den gesamten Messbereich des sich anschließenden A/D-Wandlers (0 V-5 V) abdeckt.

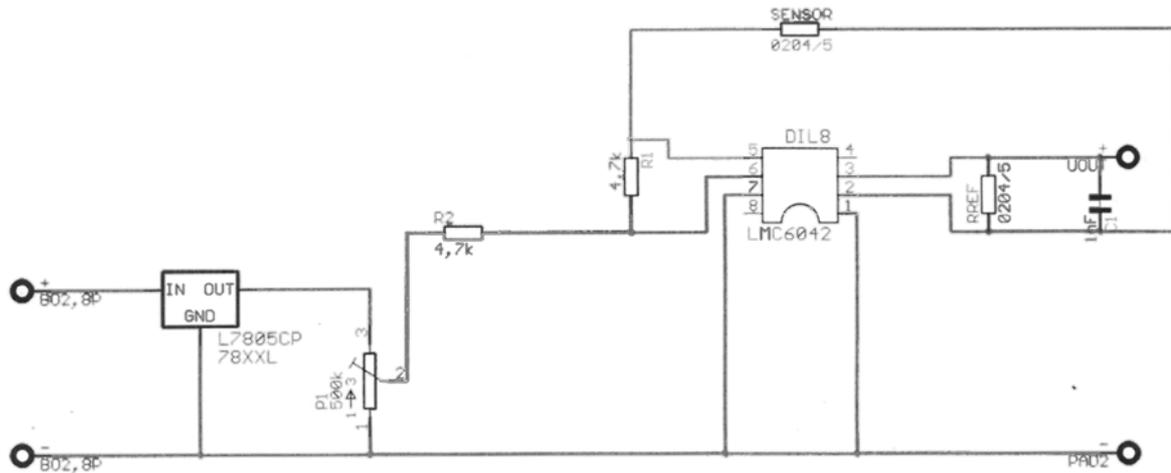


Abb. 4-6: Schaltplan zur Leitfähigkeitsmessung für einen Sensor

Zur Aufnahme der Sensorsignale mit dem PC wurden die analogen Ausgangssignale der Platine zur Leitfähigkeitsmessung mit einer 12-Bit-A/D-Wandler Platine in Digitalform umgewandelt. Bei dieser Platine handelt es sich um ein handelsübliches Messwerterfassungssystem der Firma CONRAD-Electronic. Das System ist zum Anschluss an die serielle Schnittstelle eines PCs oder Laptops mittels einer 9-poligen Buchse gedacht. Die Verbindung wird über ein vieradriges Kabel realisiert, über das der angeschlossene Computer auch die Spannungsversorgung der Platine übernehmen kann. Das Messwerterfassungssystem kann bis zu 8 analoge Signale in einem Spannungsbereich von 0...4,96 V und einer Auflösung von 12-Bit parallel erfassen.

Die Platine besteht im wesentlichen aus einem 12-Bit-A/D-Converter, der die anliegende Eingangsspannung in einzelne kleinere Einheiten teilt und sie damit für den digital arbeitenden Computer aufbereitet. Die Auflösung des A/D-Converters beträgt 12 Bit. Der gesamte Messbereich von 0...+5 V wird daher in  $2^{12} = 4096$  Einzelspannungen aufgeteilt. Die kleinste dieser Einzelspannungen ist folglich  $5 \text{ V} \div 4096 = 1,22 \text{ mV}$  groß. Die Spannung 0 V entspricht damit also dem Wert 0, und die Spannung +5 V entspricht dem Wert 4096.

Die Kommunikation zwischen Platine und Computer über die serielle Schnittstelle erfolgt im Voll-Duplex-Betrieb. Bei dieser Übertragungsart können beide an der Übertragung beteiligten Einheiten gleichzeitig Daten senden und empfangen. Der Steuerungsrechner sendet das Konfigurationswort für die nächste Messung an die Datenaufnahme-Einheit und empfängt gleichzeitig von dort das Ergebnis der vorausgegangenen Messung.

## 4.5 Probennahmetechniken

### 4.5.1 Statische Headspaceprobennahme

Bei der statischen Headspaceanalyse wird eine feste oder flüssige Probe in ein luftdichtes, temperiertes Gefäß eingebracht. Flüchtige Substanzen verdampfen und sammeln sich im Luftraum über der Probe. Nachdem sich ein Gleichgewicht zwischen der Probe und dem Dampfraum über der Probe gebildet hat, wird ein bestimmtes Volumen des Dampfraums abgezogen und analysiert.

Der hier verwendete automatische Probengeber der Fa. CTC verfügt über ein statisches Headspace-System, in dem die Proben bis auf eine Temperatur von 200°C erhitzt werden können.

## 4.5.2 Anreicherungsverfahren

Um die thermische Zersetzungsprodukte der Polymere zu analysieren kamen verschiedene Anreicherungsverfahren zum Einsatz.

### 4.5.2.1 Anreicherung auf Aktivkohleröhrchen

Aktivkohle gilt als Adsorbermaterial für eine Vielzahl von organischen Verbindungen. Insbesondere eignet sie sich für die Anreicherung von schwach- bis mittelpolaren Substanzen ab 5 C-Atomen [Hei02]. Durch den Einsatz von Aktivkohle als Anreicherungs-material erhält man somit einen breiten Überblick über die in einer Gasprobe vorhandenen Analyten.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der thermischen Zersetzung von Polyamid soll jedoch erwähnt werden, dass sie insbesondere für die Anreicherung von Aminverbindungen nicht geeignet ist.

Die angereicherten Substanzen werden im Anschluss an die Probennahme mit Lösemittel aus der Aktivkohle herausgelöst.

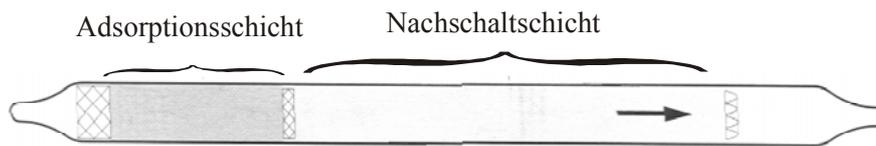


Abb. 4-7 Aktivkohleröhrchen vom Typ BIA [Drä94]

### 4.5.2.2 Anreicherung durch Festphasenmikroextraktion (SPME) [Wer99]

Für die SPME-Anreicherung wird eine kurze, dünne „fused silica“ Faser benutzt, die mit einem adsorbierenden Polymer belegt ist. Die Faser wird üblicherweise in einen kugelschreiberähnlichen Faserhalter eingeschraubt, dessen unteres Ende aus einem dünnen Metallrohr zum Schutz der Faser besteht. Während des Anreicherungs-vorgangs wird die Faser mit einem in den Faserhalter integrierten Kolben aus dem Metallrohr herausgeschoben. (Abb. 4.8)

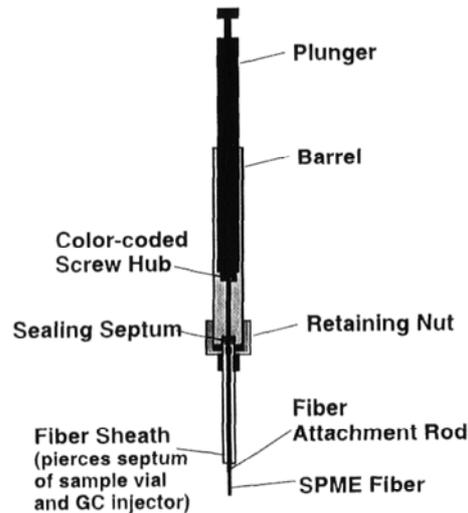


Abb. 4-8

## Aufbau des SPME-Faserhalters

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Analytgruppen sind mittlerweile eine ganze Reihe unterschiedlicher Fasertypen auf dem Markt erhältlich.

Die Anreicherung durch SPME ist eine Gleichgewichtstechnik. Die Menge adsorbierter Analyts wird bestimmt durch das jeweils vorherrschende Gleichgewicht zwischen flüssiger oder fester Probe und dem Dampfraum über der Probe und dem Gleichgewicht zwischen dem Dampfraum über der Probe und der Faserbeschichtung.

Das sich einstellende Gleichgewicht zwischen Dampfraum und Faser ist proportional zur Analytkonzentration  $c_0$  im Gasraum, dem Verteilungskoeffizient (bzw. Konzentrationsverhältnis)  $K_{f,s}$  zwischen Probe und Faserbeschichtung, dem Probenvolumen und dem Adsorbervolumen ab:

$$n = \frac{K_{fs} V_f V_s C_0}{K_{fs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Im Nenner der Gleichung stehen die Analytkapazitäten der Faser, des Dampfraums und das Probenvolumen.

Zudem hängt die Adsorptionsrate stark von der Temperatur ab. Zum Einen bedingt eine höhere Probentemperatur ein vermehrtes Austreten von Probenmolekülen in den Gasraum, zum Anderen erhöht sich durch einen Anstieg der Faser- oder der Dampfraumtemperatur die Desorptionsrate von der Faser in den Dampfraum.

Als adsorbierende Phase stehen sowohl Ein-Komponenten Beschichtungen, wie Polydimethylsiloxane (PDMS) oder Polyacrylate (PA), als auch zwei Komponenten Beschichtungen, wie Carboxen/PDMS oder Divinylbenzene/PDMS, zur Verfügung.

Die Stabilität der Faserbeschichtung gegenüber Temperatur und Lösemittel wird durch ihre Fähigkeit zur Vernetzung untereinander (crosslinked) oder zur Bindung mit der „fused silica“ Faser (bonded) bestimmt. Man unterscheidet daher in ungebundene, gebundene und vernetzte Beschichtungen.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen folgende Fasertypen zum Einsatz:

Fasertyp	Spezifikation (laut Hersteller)
100µm PDMS nonbonded	Flüchtige Verb. (Mol. Gew. 60-275) / Übersichtsscreening
75µm Carboxen/PDMS crosslinked	Gase und niedermolekulare Verb. (Mol. Gew.30-225)
7µm PDMS bonded	Unpolare hochmolekulare Verb. (Mol. Gew. 125-600)
85µm Polyacrylate crosslinked	Polare halbflüchtige Verb. (Mol. Gew.80-300)

**Tab. 4-2 Spezifikation der verwendeten SPME-Fasertypen**

#### **4.6 High Resolution Gas Chromatography / Selective Odorant Measurement by Sensor Array (HRGC/SOMSA)**

Das HRGC/SOMSA Verfahren kombiniert ein herkömmliches gaschromatografisches System – in diesem Falle ein GC-MS – mit einem Array aus Halbleitersensoren. Dabei wird mittels eines Splits in der GC-Säule der Gasstrom aufgeteilt. Ein Teil des Gasstroms wird anschließend mit einem herkömmlichen Massenspektrometer analysiert, der andere Teil wird auf ein Array von Halbleiter-Gassensoren geleitet. Das System ist so ausgelegt, dass die Probenbestandteile zeitgleich die beiden Detektoren erreichen. Die gaschromatographische Auftrennung des Probengemischs ermöglicht ein sequentielles Anbieten der Probenkomponenten und somit eine genaue Charakterisierung und Optimierung der Sensoren auf die einzelnen Substanzen. [VDI03]

Abb.4.9 zeigt den schematischen Aufbau des HRGC/SOMSA-Systems.

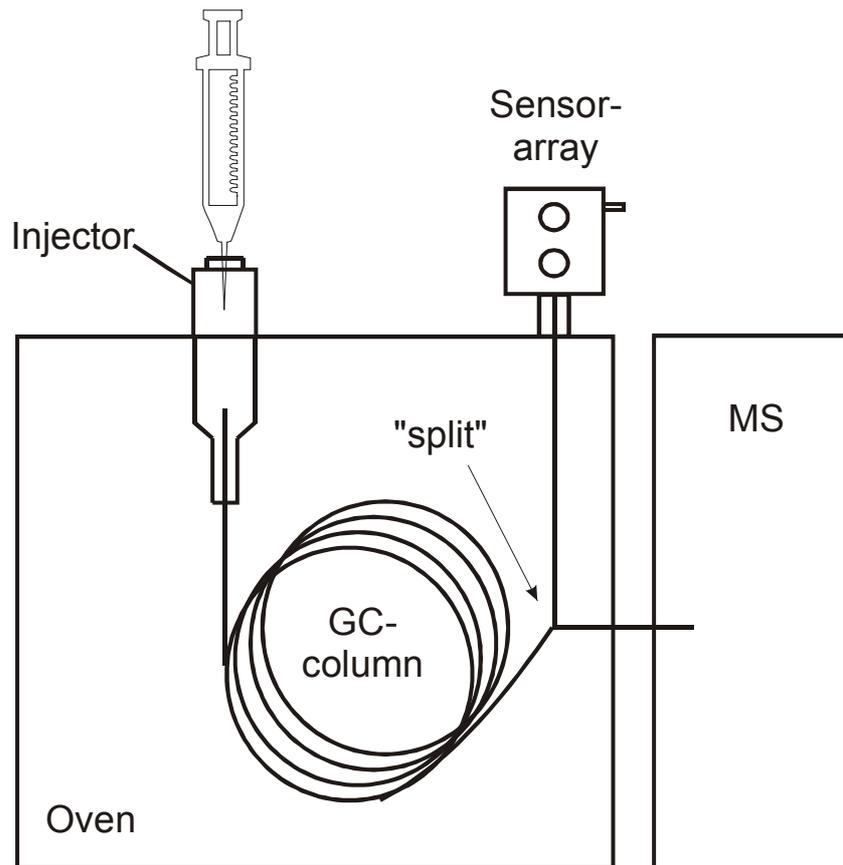


Abb. 4-9 Schematischer Aufbau des HRGC/SOMSA - Systems

Die einzelnen Komponenten des Systems werden in den folgenden Kapiteln eingehender beschrieben.

## 4.6.1 Gaschromatograf

### 4.6.1.1 Prinzip der Gaschromatografie [Fel00]

Alle chromatografischen Trennverfahren beruhen auf einer wiederholten Verteilung der zu trennenden Substanzen einer Mischung zwischen einer mobilen und einer stationären Phase in kontinuierlicher Arbeitsweise [Scho 87].

Im Falle der Gaschromatografie übernimmt das Trägergas die Rolle der mobilen Phase, durchströmt die Trennsäule und transportiert die Komponenten der zu trennenden Mischung. Die einzelnen Komponenten werden von der stationären Phase gelöst oder adsorbiert, woraus eine starke Abhängigkeit zwischen Art der stationären Phase und den chemischen Eigenschaften der Komponenten resultiert. In der Kapillargaschromatografie stellt meist eine flüssige Beschichtung der Kapillarienwände die stationäre Phase dar [Boc97].

In der GC werden folgende Trägergase am häufigsten verwendet:

- Wasserstoff
- Helium
- Stickstoff
- Argon/Methan-Mischung

Die Auswahl des Gases richtet sich nach dem verwendeten Detektor. Außerdem beeinflusst das Trägergas auch die Trennleistung des Systems. [Got95]

Bei der Einbringung der stationären Phase in die Säule unterscheidet man zwei Verfahren:

- gepackte Säulen
- Kapillarsäulen

Bei gepackten Säulen wird die flüssige stationäre Phase auf einem Trägermaterial (z.B. aufgeschäumte Keramik oder Glaskügelchen) in die Säule eingefüllt und füllt somit das ganze Säulenvolumen aus.

Bei Kapillarsäulen wird die stationäre Phase als Schicht auf die Säulenwände aufgebracht. Die Schichtdicke bewegt sich in einem Bereich von 0,1  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$  [Got95].

Folgende Bedingungen sind zu erfüllen:

- *"die Probenmoleküle müssen ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und stationärer Phase ausbilden können,"*
- *"die stationäre Phase darf nicht chemisch von der Probe oder durch die erhöhte Temperatur verändert werden,"*
- *"die stationäre Phase darf nicht bei der notwendigen Arbeitstemperatur flüchtig sein"*

[Got95]

Zur Einstellung des Gleichgewichts müssen die Probenmoleküle in der stationären Phase löslich sein, wobei die Löslichkeit von der Polarität der beteiligten Substanzen abhängt. Ein polarer Stoff löst sich gut in einem polaren Lösungsmittel und umgekehrt. Die Wahl der stationären Phase wird also von der Polarität der Probenmoleküle abhängen.

Stationäre Phasen bestehen aus folgenden Stoffen:

- unpolare bis polare Siliconderivate (Polysiloxane)
- unpolare, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe
- hochpolare Polyether

[Got95]

Zur Detektion der Probenmoleküle gibt es zahlreiche Möglichkeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein Massenspektrometer verwendet, das im Kap. 4.6.2 eingehender beschrieben wird.

## 4.6.2 Massenspektrometer

Die Verbindung eines Massenspektrometers mit einem Gaschromatografen erlaubt es eine Aussage über die Molekülmasse der einzelnen Substanzen eines Gas- oder Flüssigkeitsgemischs zu gewinnen. Vom GC treten die einzelnen Komponenten eines Analyts in das MS ein, wo sie ionisiert werden und in einem Analysator ihr Masse zu Ladungs Verhältnis bestimmt wird.

### 4.6.2.1 Ionisierung

Die Ionisation der Probenmoleküle kann auf zahlreiche Arten erfolgen (z.B. Elektronen Ionisation (EI), chemische Ionisierung (CI), Felddesorption, Teilchenbeschuss, Spraymethoden). Die davon am häufigsten genutzten und auch in unserem Gerät vorhandenen Methoden sind die EI und die CI. Deswegen soll auch nur auf diese genauer eingegangen werden.

#### Elektronen Ionisation (EI)

Sie ist die bei weitem verbreitetste Ionisierungstechnik.

Als Elektronenquelle dient ein heißer Draht (z.B. Rhenium), der Elektronen mit einer durchschnittlichen Energie von 70 eV aussendet, die in der Ionisierungskammer mit den Probenmolekülen stoßen. [Var00]

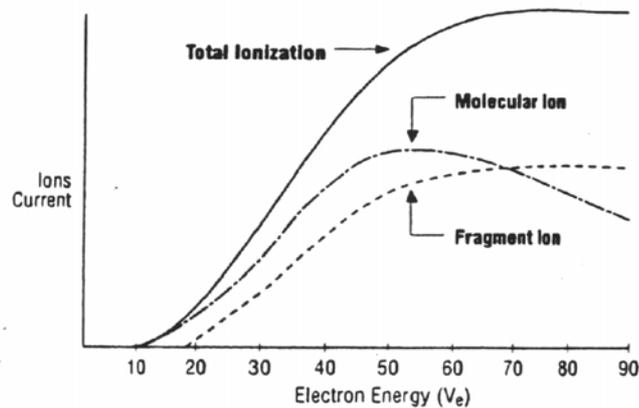


Abb. 4-10 Ionisierungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Elektronenenergie

Wie in der Abbildung zu sehen, tauchen neben dem in der Reaktion

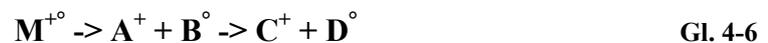


M - Probenmolekül

M\* - angeregtes Molekül

M<sup>+</sup> - einfach ionisiertes, instabiles Molekül

produzierten Molekülion auch Fragmentierungsprozesse aufgrund der Instabilität des Molekülions auf:



A, B, C, D - Molekülfragmente

Diese häufig auftretende sogenannte harte Ionisierung führt zu einem für das jeweilige Molekül charakteristischen Fragmentspektrum, in dem das Molekülion meist nur sehr schwach oder gar nicht auftritt. [Var00]

Um störende Effekte wie Stöße und Reaktionen der Moleküle untereinander zu vermeiden, muss die mittlere freie Weglänge der Teilchen größer als die Abmessungen der Ionisierungskammer sein, d.h. das System muss im Hochvakuum betrieben werden (freie Weglänge im Hochvakuum ( $10^{-3}$ - $10^{-7}$  mbar):  $\lambda = 10^{-1}$ - $10^3$  m [Vog95]).

Somit wird auch die hohe Reproduzierbarkeit der Massenspektren sichergestellt.

### Chemische Ionisation (CI)

CI ist eine weiche Ionisierungstechnik. Sie nutzt Ion- Molekül-Reaktionen, um Ionen aus dem Analyt zu bilden.

Zunächst werden die Moleküle eines Gas-Reagenten mit EI ionisiert. Diese Ionen stoßen dann ihrerseits mit den Probenmolekülen und ionisieren diese. Anders als bei der EI beträgt hier die Stoßenergie nur ca. 10 eV [Var00], so dass weniger Fragmentierungsprozesse auftreten und das Molekülion deutlich im Massenspektrum auftritt.

#### 4.6.2.2 Analysator

Neben der in unserem Gerät befindlichen Ionenfalle finden in Verbindung mit einem GC hauptsächlich Magnetsektorfeldderäte und Quadrupolmassenspektrometer eine Anwendung. Ihre prinzipielle Wirkungsweise soll hier nur kurz beschrieben werden.

Der Hauptunterschied zwischen der Ionenfalle und den beiden Letztgenannten besteht darin, dass es sich bei diesen um sogenannte Strahlmassenspektrometer handelt. Hier treten die Moleküle aus der Ionisierungskammer aus, durchfliegen den Analysator und nur ein einziges M/Z erreicht den Detektor.

Bei der Ionenfalle findet die Ionisierung nicht in einer extra Kammer sondern im Analysator statt. Es werden alle Ionen eines festgelegten speziellen Massenbereichs dauerhaft im Analysator gespeichert, und einer Ionisierungsphase folgt nicht nur die Detektion eines M/Z sondern aller im festgelegten Bereich vorhandenen.

Außerdem erleichtern diese sogenannten Speichermassenspektrometer die Isolierung einzelner Molekülionen.

### Magnetsektorfeldderäte

Die ionisierten Probenmoleküle treten zunächst in eine Elektrodenanordnung ein, in der sie beschleunigt werden. Anschließend werden sie durch ein äußeres Magnetfeld auf eine Kreisbahn gelenkt. Gemäß den Gleichungen:

$$\frac{mv^2}{r} = qvB \quad \text{und} \quad qU = \frac{mv^2}{2r} \quad \text{Gl. 4-7}$$

berechnet sich  $\frac{m}{q}$  zu:

$$\frac{m}{q} = \frac{rB}{v} = \frac{rB}{\sqrt{\frac{2qU}{m}}} \Leftrightarrow \frac{m}{q} = \frac{r^2 B^2}{2U} \quad \text{Gl. 4-8}$$

Es werden Ionen unterschiedlicher Masse auf Kreisbahnen mit unterschiedlichem Radius abgelenkt. Letztendlich kann M/Z als Funktion der Beschleunigungsspannung U, des Kreisbahnradius r und des B-Feldes bestimmt werden.

Gewöhnlich wird nur das B-Feld variiert. U und r bleiben aus Konstruktionsgründen gleich.[Mik]

### Quadrupolmassenspektrometer

Das Quadrupolmassenspektrometer besteht aus vier zylindrischen parallel angeordneten Stäben [Gru98].

An gegenüberliegende Stäbe wird eine Gleichspannung angelegt, die von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert ist.

Zwischen den Stäben bildet sich ein Quadrupolfeld aus, das mit den Matthieuschen Gleichungen beschrieben werden kann. Je nach angelegter Gleichspannung und Wechselspannungsamplitude können sich Ionen eines bestimmten M/Z-Verhältnisses auf stabilen Bahnen durch den Analysator bewegen. Alle anderen Ionenbahnen sind instabil, ihre Amplitude wächst exponentiell an und sie "zerschellen" an den Stabwänden. [Gru98].

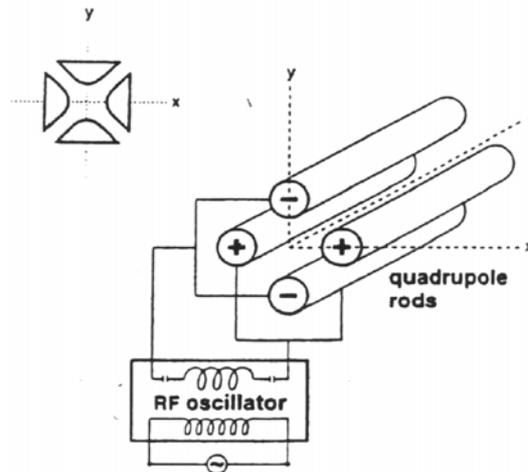


Abb. 4-11 Darstellung einer typischen Quadrupol-MS-Anordnung

#### 4.6.2.3 Massenspektrometer Saturn 2000 [Var00]

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um eine Ionenfalle, die im folgenden eingehend beschrieben wird.

Die Ionenfalle ist ein direkter Nachfahre der Quadrupoltechnik. Sie wurde in den 50er Jahren erstmals vorgestellt. Ihre theoretische Beschreibung und ihr Aufbau ähneln stark dem Quadrupolmassenspektrometer. Wie schon erwähnt, liegt der Hauptunterschied beider MS-Techniken in der Fähigkeit der Ionenfalle Ionen unterschiedlichster M/Z-Verhältnisse zu speichern, während das Quadrupol-MS ein Massenfilter ist.

Die Ionenfalle besteht aus folgenden Komponenten:

- Elektronenquelle zur EI
- Massenanalysator
- Photomultiplier

##### Elektronenquelle

Wie in Abb.4.12 zu sehen, dient als Elektronenlieferant ein heißer Rheniumdraht, aus dem Elektronen durch Glühemission austreten. Der Elektronenstrom (Filament Emission Current) kann zwischen 5-100  $\mu\text{A}$  variiert werden.

Als nächstes treffen die Elektronen auf das sogenannte "repeller plate", an dem eine Gleichspannung von -11,5 V anliegt. Dieses negative Potential beschleunigt die Elektronen in Richtung einer Linsenordnung. Die Linse besteht aus einer Metallplatte deren untere Öffnung in das "electron gate" hineinragt. Sie wird auf Masse gelegt und zieht somit ca. 80% des Elektronenstroms an.

Da in der Ionenfalle Ionisierung und Massenanalyse nicht örtlich sondern zeitlich getrennt stattfinden, muss dafür gesorgt werden, dass nur während der Ionisierungszeit Elektronen in die Falle geraten. Diese Aufgabe übernimmt das "electron gate".

Das "electron gate" ist in die obere End-Cap-Elektrode des Analysators eingelassen.

Werden keine Elektronen zur Ionisierung benötigt, liegt am „electron gate“ eine Spannung von -150 V an. Während der Ionisierungszeit liegen hingegen +150 V an. Die Zeit, während der die positive Spannung anliegt kann zwischen 10  $\mu$ s und 25 ms eingestellt werden.

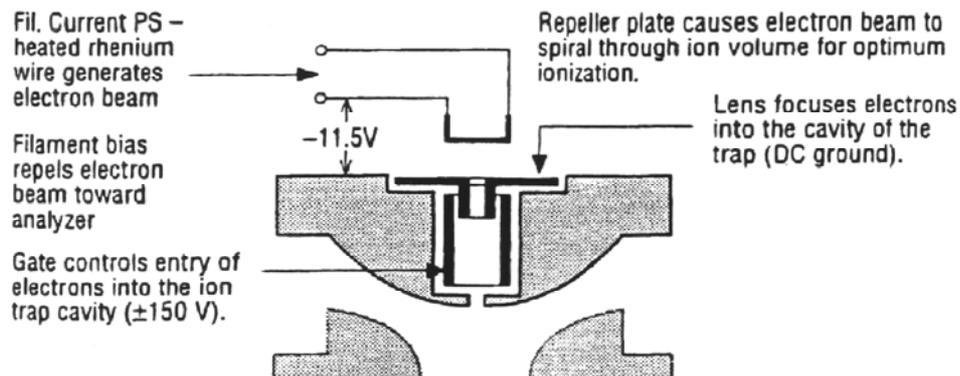


Abb. 4-12

#### Ionisierungsvorrichtung in der Ionenfalle

#### Analysator

Die eigentliche Ionenfalle besteht aus drei hyperbolisch geformten Stahlelektroden:

- der oberen Endcap-Elektrode
- der Ringelektrode
- der unteren Endcap-Elektrode

## Quadrupole Field

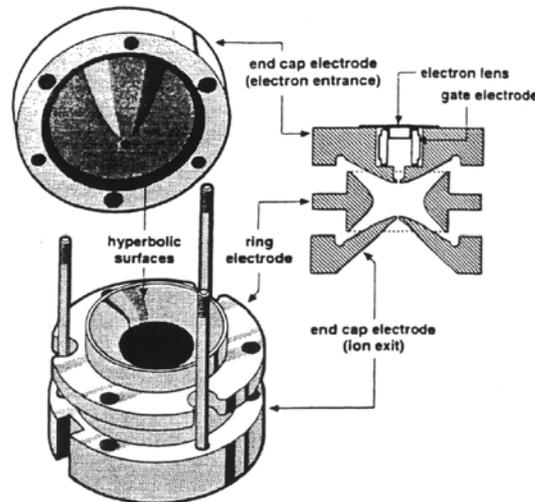


Abb. 4-13

Elektrodenanordnung in der Ionenfalle

Der Querschnitt der Ionenfalle ist fast identisch mit dem Quadrupol-MS. Auch hier wird ein Quadrupol-Feld generiert. Erzeugt wird das Feld durch Anlegen einer Wechselfspannung an die Ringelektrode. Da diese Wechselfspannung im Radiofrequenzbereich liegt, hat sich mittlerweile RF-Spannung als Bezeichnung eingebürgert. Beim Saturn 2000 liegt eine Frequenz von 1,05 MHz mit einer variablen Amplitude von 0 V - 6750 V an.

In dem entstehenden 3-dimensionalen Quadrupolfeld können die Ionen auf stabilen, aperiodischen Bahnen gespeichert werden. Die Trajektorien der Ionen ergeben sich aus den Mathiegleichungen.

Bei Erhöhung der Spannungsamplitude vergrößert sich die Ionenbahn in positive und negative Z-Richtung in Abhängigkeit vom M/Z-Verhältnis der geladenen Teilchen, bis sie schließlich instabil wird. Je kleiner M/Z, desto eher verlassen die Ionen die Speicherfalle.

### Auflösungsvermögen:

Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers ist allgemein definiert als

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

wobei  $m$  die Ionenmasse und  $\Delta m$  den kleinsten Massenabstand angibt, bei dem zwei Massenspektren gleicher Intensität noch getrennt erscheinen. Bei niederauflösenden Massenspektrometern wie der Ionenfalle wird  $\Delta m$  als Peakhalbwertsbreite definiert [Gru98]. Das Saturn 2000 besitzt eine Einheitsmassenauflösung, d.h. es kann in seinem Massenbereich ( $M/Z = 0-650$  u) mit  $\Delta m = 1$  amu auflösen.

Es gibt mehrere Effekte, die das Auflösungsvermögen beeinflussen können:

#### 1. Axiale Modulation

Die axiale Modulation ist eine Wechselspannung fester Amplitude und einer Frequenz von 485 kHz, die während der Massenanalyse an die Endcaps angelegt wird.

Dies ist genau die Resonanzfrequenz der Ionen, die im Begriff sind die Falle zu verlassen. Die resonante Anregung veranlasst die Ionen sich vom Zentrum des Speichervolumens wegzubewegen, ihr Austreten aus der Falle wird beschleunigt und somit das Auflösungsvermögen verbessert.

## 2. Helium-Dämpfung

Durch die nicht perfekte Geometrie der Elektroden treten im Quadrupolfeld ungewollte Randeffekte auf, die zu einem verfrühten "Hinauswerfen" der Ionen aus der Trap führen können, wenn diese in die Randbereiche gelangen. Permanente, dämpfend wirkende Stöße der Ionen mit den Heliummolekülen des Trägergas' halten die Ionen von den Außenbereichen fern und führen somit ebenfalls zu einer Verbesserung des Auflösungsvermögens.

## 3. Raumladungseffekte

Raumladungseffekte, hervorgerufen durch die positive Ionenladung, können störend auf die stabilen Schwingungen der Teilchen in der Speicherfalle wirken. Ist die Probenkonzentration zu hoch oder die Ionisierungszeit zu lang, kann dieser Effekt so stark werden, dass die Trap sich selbst entleert.

Raumladungseffekte wirken sich negativ auf die Sensitivität und das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers aus und limitieren die Ionenkonzentration. Durch geeignete axiale Modulation können sie reduziert werden.

## Der Detektor

Das Saturn 2000 verwendet zur Detektion der aus der Falle austretenden Ionen einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Die geladenen Teilchen werden zu der auf negativem Potential (-800 V--3000 V) liegenden Kathode hin beschleunigt und schlagen dort Elektronen heraus.

Diese werden an den Dynoden des Photomultipliers vervielfacht und liefern ein Stromsignal, das proportional zur Anzahl der Ionen ist. Normalerweise arbeitet man mit einer Multipliierverstärkung von  $10^5$ .

Aus dem Multiplier Signal erstellt die Software letztlich ein RIC-Chromatogramm (RIC-Reconstructed Ion Current), in dem die Anzahl der detektierten Ionen über der Zeit dargestellt ist und welches in etwa einem FID-Chromatogramm entspricht.

Außerdem ist zu jedem Punkt dieses RIC-Chromatogramms das zugehörige Massenspektrum darstellbar.

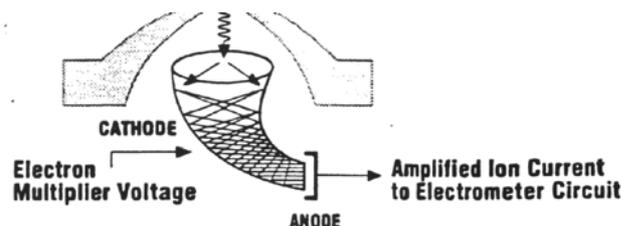


Abb. 4-14

Position des Photomultipliers im Saturn GC-MS

### Scan-Funktion und Automatic Gain Control (AGC)

Die Scan-Funktion übernimmt die Aufgabe, die einzelnen Komponenten des MS zu koordinieren.

Sie steuert die RF-Amplitude an der Ringelektrode und die axiale Modulation. In Abhängigkeit von der RF-Amplitude schaltet sie dann die Spannungen am electron gate und am Multiplier.

Zunächst wird die RF-Spannung auf den sogenannten "ion storage level" hochgefahren, dessen Wert das kleinste noch gespeicherte M/Z-Verhältnis angibt. Anschließend werden an das electron gate +150 V angelegt, damit Elektronen zur Ionisierung in die Falle gelangen können. Nach einer festgelegten Ionisierungszeit wird das gate wieder geschlossen und die RF-Amplitude wird in einer Rampe hochgefahren, um die in der Falle befindlichen Ionen nacheinander, nach M/Z Verhältnis getrennt, "hinauszuwerfen". Gleichzeitig wird die Spannung am SEV angelegt, um die Ionen zu detektieren.

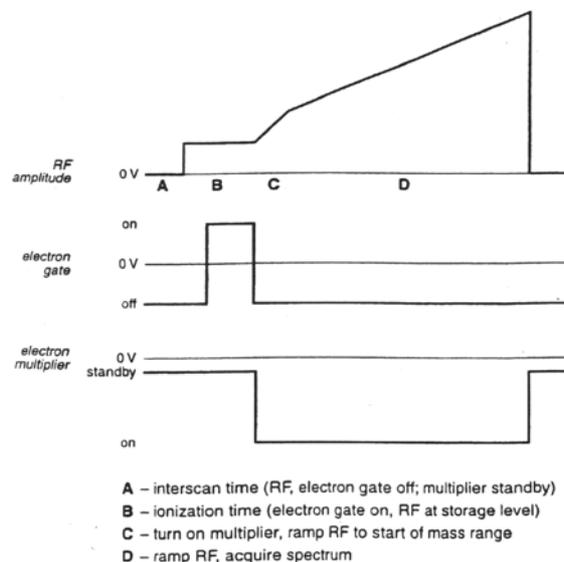


Abb. 4-15

### Spannung-Zeit-Diagramm der Scan-Funktion

Im Falle einer stets konstanten Ionisierungszeit, ergibt sich das Problem, dass bei niedrigen Probenkonzentrationen die Sensitivität nachlässt, während bei hohen Konzentrationen die Ionenfalle überladen wird. Zur Lösung dieses Problems besitzt das Saturn 2000 eine automatische Ionisierungskontrolle, die *Automatic Gain Control*. Sie kontrolliert die Anzahl der Ionen in der Trap und hält sie konstant auf einem einstellbaren Wert. Meistens arbeitet man mit einem sogenannten TIC (Totalionenstrom) von 20000 counts. Aus diesem konstanten Wert berechnet und steuert sie die Ionisierungszeit.

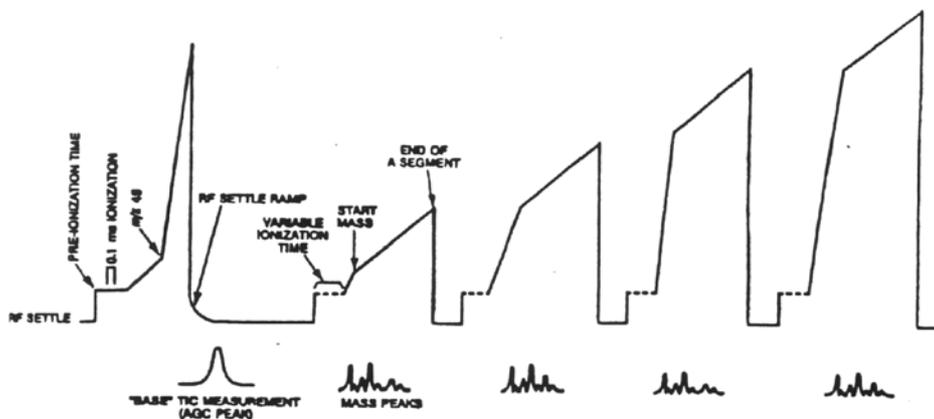


Abb. 4-16

## Scan-Funktion der Automatic Gain Control

Zunächst wird die RF-Amplitude wieder auf den „ion storage level“ gefahren. Dann werden die Moleküle in der Falle mit einer festen Ionisierungszeit ionisiert. Zur Ermittlung der geeignetsten Ionisierungszeit wird nun ein sog Prescan gefahren, d.h. die RF-Amplitude durchläuft einmal den gesamten Massenbereich. Aus der errechneten Peakfläche bestimmt die Software die Anzahl der vorhandenen Ionen und erhält dann aus der Formel

$$IT_a = IT_p \times \frac{TARGET}{AGCPeak - Fläche} \times S.F. \quad \text{Gl. 4-9}$$

$IT_a$  - aktuelle, auf jedes Segment anzuwendende Ionisierungszeit

$IT_p$  - feste, im Prescan verwendete Ionisierungszeit (Defaultwert 0,1 ms)

TARGET - Peakflächennormierungswert

AGCPeak-Fläche - Fläche des Prescanpeaks

S.F. - Segment Tune Factor ( Defaultwert 100%)

die Ionisierungszeit, die bei der vorhandenen Probenkonzentration einen TIC von 20000 liefert.

Damit die Ionisierungszeit nur für einen bestimmten, dem jeweiligen Analyt angepassten Massenbereich, berechnet wird, ist in der Software eine "background mass" einstellbar. Sie stellt die unterste M/Z-Grenze der zur Ionisierungszeitberechnung einbezogenen Ionen dar. In der graphischen Darstellung entspricht sie dem Knick im Prescan-Peak.

In Abb. 4.16 ist weiterhin zu erkennen, dass die Spannungsrampe für den Massenanalyseprozess in vier Segmente eingeteilt ist. Jedes dieser Segmente besitzt eine eigene Ionisierungsphase und einen eigenen "ion storage level". Die Software erlaubt eine willkürliche Einstellung der Segmentgrößen.

### 4.6.3 Sensorarray

Für die HRGC/SOMSA-Messungen werden die in Kap. 4.4 beschriebenen Sensoren in einen Vierkant-Messingblock gesteckt und mit Schrauben justiert. Die Bohrungen für die Sensoren und für den Gaseinlass in den Block sind so ausgeführt, dass ein möglichst geringes Totvolumen im Innenraum entsteht.

Das untere Ende des Blocks ist mit einem Gewinde versehen. Damit wird der Block auf eine am GC befindliche (ehemalige) Injektorbasis geschraubt. Die Injektorbasis und somit auch der Sensorblock ist beheizbar. Die GC-Säule wird durch ein am unteren Ende des Blocks befindliches Septum in das Blockinnere geführt und so positioniert, dass sie direkt unterhalb der Sensoren endet.

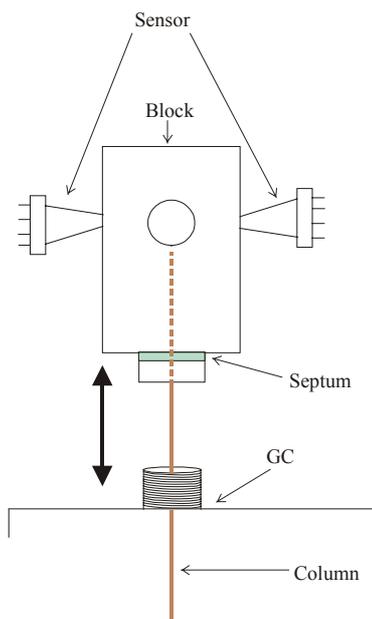


Abb. 4-17 Schematische Darstellung der Installation des Sensorblocks auf dem GC

### 4.6.4 Geräteparameter

#### Gaschromatograf CP3800

Injektor:	Universal Kapillar Injektor 1079
Injektorliner:	3,4 mm ID, ungepackt
Injektortemperatur:	250°C
Injektorsplit:	geschlossen für 2 min.
Säulentyp:	CPSIL8CB; 50x053x1
Säulenfluss:	5 ml/min
Ofenprogramm:	40°C/5min $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260°C/5min
Splitverhältnis:	4:1 (Sensoren 4 ml/min, MS 1ml/min)

#### Massenspektrometer Saturn 2000

Ionisierungsart:	70eV EI/AGC
Target TIC:	20.000

Max. Ionisationszeit:	25 $\mu$ s
Trap Temp.:	180°C
Manifold Temp.:	80°C
Transfer Line Temp.:	200°C
Prescan Ionisationszeit:	100 $\mu$ s
Background Mass:	33 amu/e
Dump Value:	650 amu/e
Aufgenommener Massenbereich:	34 amu/e – 400 amu/e
Massenbereich Segment1:	10 amu/e – 99 amu/e
Massenbereich Segment1:	100 amu/e – 249 amu/e
Massenbereich Segment1:	250 amu/e – 399 amu/e
Massenbereich Segment1:	400 amu/e – 650 amu/e
Storage level 1. Segment:	10 amu/e
Storage level 2.-4. Segment:	35 amu/e
Scandauer:	0,69 s
Anzahl Microscans:	3

## 4.7 Versuchsdurchführung

### 4.7.1 Statische Headspacemessungen

Für die Analyse der Kunststoffproben wurde jeweils ein Gramm des jeweiligen Polymers in ein 20 ml Probenvial eingewogen und mit einem luftdichten Deckel mit Septum verschlossen. Die Probe wurde anschließend bei 100°C, 150°C und 200°C für jeweils 30 min equilibrieren lassen. 1ml Headspace wurden dem Probengläschen mit einer 150°C heißen, gasdichten Spritze entnommen und mittels GC/MS analysiert.

Die Probenaufgabe erfolgte dabei mit einem Autosampler der Fa. CTC Analysis.

#### Geräteparameter:

##### Typbezeichnung: Combi Pal

Spritzenvolumen:	1 ml
Probenvolumen:	1 ml
Inkubationstemperatur:	200 °C
Inkubationszeit:	30 min
Spritzentemperatur:	150°C
Füllgeschwindigkeit:	1 ml/s
Aufzieh-Verzögerung:	1 s
Injektionsgeschwindigkeit:	100 $\mu$ l/s
Prä – Injektions – Verzögerung:	0 ms
Post – Injektions – Verzögerung:	500 ms
Spritzenspülung:	2 min

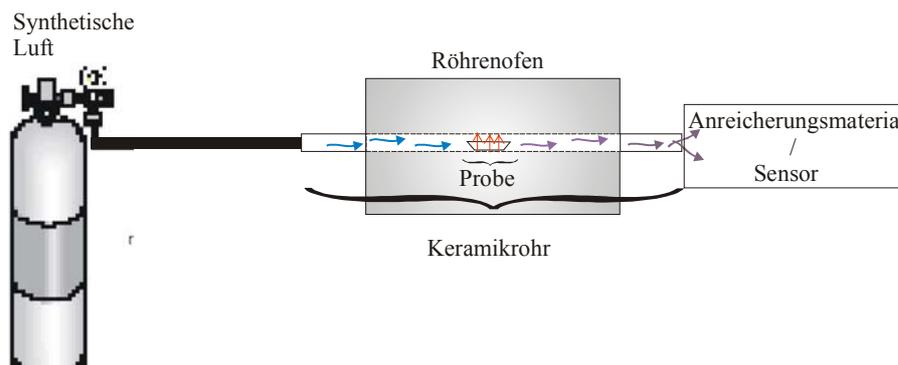
### 4.7.2 Verschmelzung der Proben

Zur Verschmelzung der Proben wurden jeweils 0,25 g des Polymers in ein Keramikschißchen eingewogen.

Um die Probenmoleküle aus dem Ofen zu transportieren wurde während des Verschmelzungsprozesses ein konstanter Luftstrom durch den Ofen geleitet. Der Gasfluss wurde über ein Nadelventil am Gasflaschenausgang eingestellt und mit einem digitalen Flussmesser am Ausgang des Ofens überprüft. Die Flussrate betrug ca. 50 ml/min.

Der Ofen wurde zunächst auf die jeweilige Verschmelzungstemperatur vorgeheizt.

Nach Beendigung des Aufheizvorgangs wurde das Probenschißchen mit einem Metallstab in den Ofen eingebracht und so genau wie möglich in der Mitte des Ofens positioniert.



**Abb. 4-18** Schematischer Versuchsaufbau zum Verschmelzen der Polymerproben und Anreicherung bzw. Detektion der Abbaukomponenten

### 4.7.3 Anreicherung

Das Anreicherungsmaterial in Form eines Adsorberröhrchens oder einer Festphasenmikroextraktionsfaser (SPME) wurde am Ausgang des in Kap. 4.2 beschriebenen Röhrenofens platziert. Die Positionierung erfolgte im Hinblick auf eine möglichst große Konzentration von Probenmolekülen am Ort des Anreicherungsmaterials bei möglichst geringer Umgebungs- und Gasstromtemperatur, um eine hohe Adsorptionsrate zu erhalten.

Die Anreicherungsdauer betrug jeweils 30 min.

#### 4.7.3.1 Anreicherung auf Aktivkohle

Es wurden Aktivkohleröhrchen der Firma Dräger vom Typ BIA verwendet.

Die Aktivkohleröhrchen wurden in ein Stativ eingeschraubt und am Ausgang des Röhrenofens platziert. Die Ansaugung der Luft in das Röhrchen erfolgte mit einer elektrischen Pumpe. Der Gasfluss durch das Röhrchen betrug ca. 2 l/min und somit das Gesamtvolumen ca. 60 l.

Zur Eluation der angereicherten Substanzen wurden die Aktivkohleröhrchen mit einem Glasschneider aufgeschnitten und die Aktivkohle in ein luftdicht mit einem Septum verschlossenes 10 ml Probenvial gefüllt. Anschließend wurden 2 ml Diethylether hinzugefügt. Die Eluationszeit betrug ca. 16 Std.

Zur gaschromatografischen Analyse wurde 1 µl des Eluats eingespritzt.

### 4.7.3.2 Anreicherung auf SPME-Faser

Die Probenaufgabe von der SPME-Faser in den Injektor, bzw. auf die GC-Säule erfolgte mit dem automatischen Probeaufgabesystem der Fa. CTC Analysis.

#### Geräteparameter:

##### Typbezeichnung: Combi Pal

Prä – Inkubationszeit:	0 s
Inkubationstemperatur:	OFF
Vial Penetration:	22 mm
Extraktionszeit:	10 s
Injektor Penetration:	54mm
Desorbtiionszeit:	50 min

### 4.7.4 Direktmessung

Für die Direktmessungen wurde die Probe bereits bei Raumtemperatur in den Ofen eingebracht.

Aus Platzgründen wurde jeweils nur ein Sensor am Ofenausgang platziert.

Die Einstellung eines konstanten Luftstroms im Ofen erfolgte wie in Kap. 4.7.2 beschrieben.

Mit folgendem Temperaturprogramm wurden die Proben verschwelt:

Ausgangstemperatur (25°C-30°C)  $\xrightarrow{ca.5^{\circ}C/min}$  40°C  $\xrightarrow{10^{\circ}C/min}$  500°C (45 min halten)

## 4.8 Identifikation der Substanzen

Die Identifikation der Molekülstruktur aus den vorliegenden Massenspektren erfolgte ausschließlich über die Ergebnisliste der NIST-Datenbank [NIST]. Die Datenbank liefert eine Ergebnisliste von 100 Treffern und gibt zu jedem Treffer in Prozent an, mit welcher Wahrscheinlichkeit es sich bei dem vorliegenden Massenspektrum tatsächlich um die von der Datenbank vorgeschlagene Substanz handelt. Diese Wahrscheinlichkeitsangabe ist erfahrungsgemäß wenig aussagekräftig. Zur Auswahl des plausibelsten Ergebnisses wurden daher mehrere andere Aspekte in Betracht gezogen.

Zunächst wurden aus dem bekannten Polymeraufbau Rückschlüsse auf die möglichen Abbaukomponenten gezogen. Auftretende Substanzen sollten einzig Stickstoff- oder Sauerstoffheteroatome enthalten, wobei Stickstoffheteroatome beim Polyamid häufiger vorkommen sollten. Vorschläge der Datenbank, die Schwefel-, Chlor-, Brom-, etc. -Atome enthielten, konnten somit von vornherein ausgeschlossen werden.

Zudem ist bekannt, dass 5-6-gliedrige Ringverbindungen energetisch bevorzugt sind [Vie66], so dass cyclische Verbindungen in der Ergebnisliste stets als plausibler eingestuft wurden.

Weiterhin ist mit der Retentionszeit der Analyten zumeist ein bestimmter Molekülmassenbereich verbunden. So kann man annehmen, dass die Retentionszeiten von Substanzen gleicher Verbindungsklasse mit der Molekülmasse zunehmen. Für Substanzen unterschiedlicher Verbindungsklasse gilt diese Annahme nicht, so eluieren z.B. die Ester der Benzoesäure deutlich früher als die Benzoesäure selbst (Benzoesäure methyl ester MW 136, RT 24,1 min; Benzoesäure MW 122, RT 27,2 min).

Für die meisten Analyten lieferte die Datenbank oft mehrere plausible Vorschläge, bei denen es sich z. B. um Isomere oder strukturell sehr ähnliche Verbindungen handelte. Hier wurde dann der Vorschlag mit der größten Wahrscheinlichkeitsangabe ausgewählt.

Das Identifikationsverfahren soll im Folgenden an einem Beispiel verdeutlicht werden:

Die Datenbanksuche liefert für einen Peak, der bei der PET-Analyse nach 19,7 Minuten eluiert, folgendes Ergebnis:

Treffer Nr.:	Name	Wahrsch. [%]	Summenformel/Mol. Masse
1	2H-Pyran-2-one	63,87	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , MW 96
2	2-Cyclohexene-1-one	10,28	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O, MW 96
3	Furan	8,28	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O, MW 68
4	3(2H)-Pyridazinone/ol	6,68	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O, MW 96
5	1-ethoxy-But-1-ene-3-yne	5,38	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O, MW 96
6	2-Cyclohexene-1,4-dione	1,35	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , MW 96

**Tab. 4-3** Ergebnisse der Datenbanksuche für eine nach 19,7 min eluierende Substanz, die beim thermischen Abbau von PET auftritt

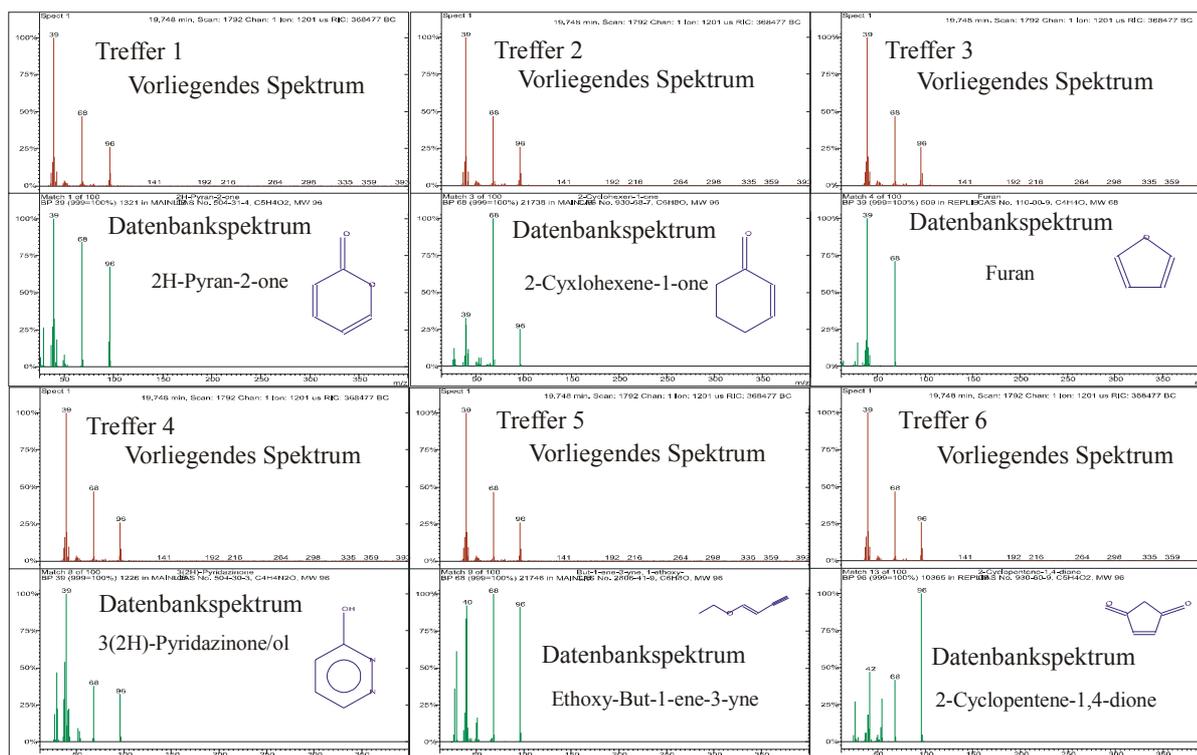
Bis auf Furan haben alle Datenbankvorschläge die Molekülmasse 96, Treffer 2 und Treffer 5 sind Isomere. Der Molekülaufbau aller 6 Vorschläge ist plausibel, so dass zunächst alle in Frage kommen.

Für eine weitere Einschränkung betrachtet man die zugehörigen Massenspektren. In Abb. 4.19 sind jeweils das vorliegende Massenspektrum aus der Messung und das Datenbankspektrum für die jeweiligen Vorschläge gegenübergestellt. Die drei Hauptionen im Spektrum sind M/Z 96, 68 und 39 – M/Z 96 ist wahrscheinlich das Molekülion. Obwohl es in der Hitliste der Datenbank an 3. Stelle steht, ist Furan am unwahrscheinlichsten, da das Molekülion 96 in seinem Spektrum nicht auftritt, außerdem ist es zu leicht für die Retentionszeit von 19,7 Minuten.

Cyclopentene-1,4-dione kann ausgeschlossen werden, da es einige Minuten früher im Spektrum bereits mit wesentlich höherer Wahrscheinlichkeit identifiziert wurde. Ethoxy-But-1-ene-3-yne wird als aliphatische Verbindung ebenfalls ausgeschlossen. 2-Cyclohexene-1-one wird aufgrund des weniger gut übereinstimmenden Intensitätsverhältnisses der Ionen 39, 68, und 96 auch als unwahrscheinlich eingestuft.

Am Plausibelsten erscheinen Treffer 1 und Treffer 4, wobei Treffer 4 (3(2H)-Pyridazinone/ol) von der Datenbank als relativ unwahrscheinlich eingestuft wird, da das Ion M/Z 27 im Datenbankspektrum vertreten ist, im vorliegenden Spektrum aber nicht auftaucht. Allerdings beginnt die Datenaufnahme in den durchgeführten Messungen erst bei M/Z 34, so dass das Ion M/Z 27 nicht erscheinen kann.

Treffer 1 und Treffer 4 sind also gleich wahrscheinlich.



**Abb. 4-19** Gegenüberstellung des vorliegenden Spektrums aus der Analyse und dem Datenbankspektrum für die in Tab. 4.3 aufgeführte Ergebnisliste

Für etliche Peaks konnte über die Datenbank kein plausibler Vorschlag für die vermutlich vorliegende Verbindung ermittelt werden, daher werden sie im Folgenden mit einem Fragezeichen oder als unbekannt gekennzeichnet.

Für einige weitere Substanzen lieferte die Datenbanksuche nur Anhaltspunkte über die wahrscheinlich vorliegende Molekülstruktur – die jeweiligen Peaks sind entsprechend gekennzeichnet.

Da die Identifikation der Analyten im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich über die Datenbank erfolgte, ist sie nur als vorläufig zu verstehen, eine Verifizierung mit synthetischen Standards fand im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

## 5 Ergebnisse

5.1	TEMPERATURMESSUNG UND VERSCHWELUNGSPROZESS.....	68
5.2	GCMS-ANALYSEN.....	73
5.2.1	<i>Probenahmetechniken</i> .....	73
5.2.1.1	Anreicherung auf Aktivkohle.....	73
	Polyamid 6.6.....	73
	Polyamid 6.....	74
5.2.1.2	Festphasenmikroextraktion (SPME).....	74
	100 µm PDMS non-bonded.....	74
	75 µm Carboxen/PDMS (vernetzt).....	75
	85 µm Polyacrylat (vernetzt) / 7µm PDMS (gebunden).....	76
5.2.1.3	Vergleich der Anreicherungstechniken.....	76
5.2.2	<i>Thermische Abbaukomponenten</i> .....	81
5.2.2.1	Polyethylenterephthalat.....	81
	Abbaukomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur.....	84
	Abbaukomponenten der Avivagen.....	87
5.2.2.2	Polyamid.....	93
	Abbaukomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur.....	93
5.2.3	<i>Reproduzierbarkeit der GC-MS-Analysen</i> .....	96
5.3	HRGC-SOMSA-MESSUNGEN.....	98
5.3.1	<i>Sensor-MS-Korrelation</i> .....	98
5.3.2	<i>Beurteilung der Sensorreaktion</i> .....	99
5.3.3	<i>Sensorreaktion</i> .....	104
5.3.3.1	Thermische Abbaukomponenten PET.....	104
	Reproduzierbarkeit.....	104
	Sensitivität und Selektivität.....	109
	Sensorreaktion auf Phenol.....	113
5.3.3.2	Thermische Abbaukomponenten PA.....	116
	Reproduzierbarkeit.....	116
	Sensitivität und Selektivität.....	121
5.3.3.3	Einfluss des Anreicherungsverfahrens auf die Sensorreaktion.....	122
5.3.3.4	Zusammenfassung der Sensorergebnisse.....	125
5.4	DIREKTMESSUNGEN.....	126
5.4.1	<i>Temperaturverlauf im Ofen</i> .....	126
5.4.2	<i>Sensorreaktion</i> .....	128
5.4.2.1	Ungewaschene PET-Fasern.....	128
5.4.2.2	Gewaschene PET-Fasern.....	131
5.4.2.3	PA 6 und PA 6.6 – Granulat.....	134

## 5.1 Temperaturmessung und Verschmelzungsprozess

Die Verschmelzung der Polymerproben in einem Röhrenofen wurde nach der in Kapitel 4.7.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt.

Zur Überprüfung der sich tatsächlich einstellenden Verschmelzungstemperatur am Probenort wurde eine Ni/NiCr-Thermoelement eingesetzt. Der Temperaturverlauf im Ofen wurde mit und ohne eingebrachte Probe aufgezeichnet.

In den Abb. 5.1-5.6 wird die Temperaturregleranzeige des Ofens mit der Anzeige des Ni/NiCr-Thermoelements verglichen.

Markiert ist in den Abbildungen jeweils der Zeitpunkt, an dem der Ofen seinen eingestellten Sollwert erreicht, bzw. an dem sich im Ofeninnenraum die Maximaltemperatur eingestellt hat.

Bei einer eingestellten Temperatur von 300°C, 400°C und 500°C beträgt die Temperaturdifferenz zwischen dem Sollwert und der Maximaltemperatur im Innenraum ca. 15°C. Die Zeitdifferenz zwischen diesen beiden Punkten variiert zwischen 7,2 Minuten und 11,5 Minuten.

Das Einbringen einer Probe in den Ofen nachdem sich der Sollwert eingestellt hat, hat nur einen geringen Einfluss auf den weiteren Temperaturverlauf im Innenraum.

Allein bei einer eingestellten Verschmelzungstemperatur von 300°C wird die effektiv im Innenraum erreichte Endtemperatur durch das einbringen einer Probe um 5°C verringert.

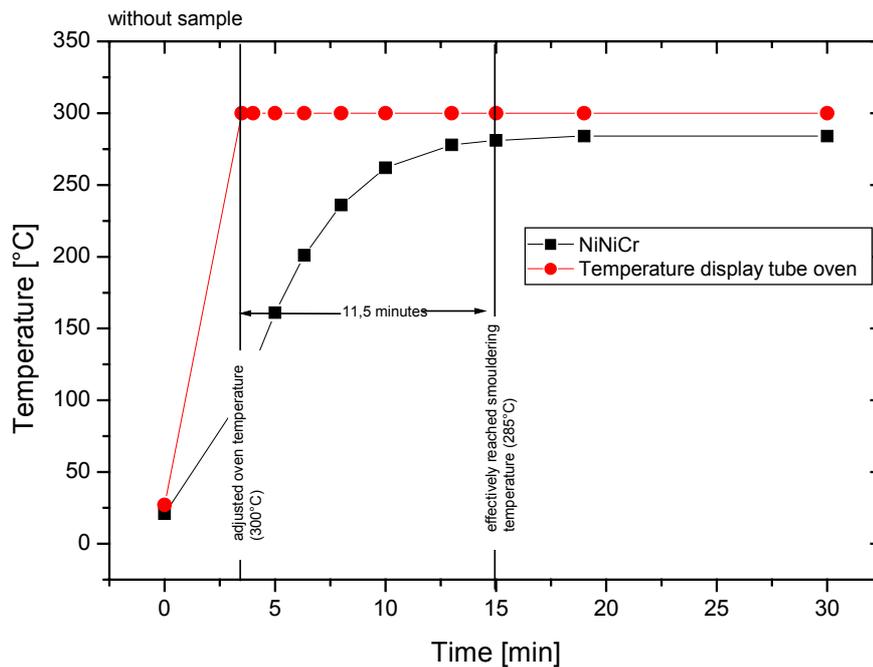


Abb. 5-1 Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (ohne eingebrachte Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 300°C

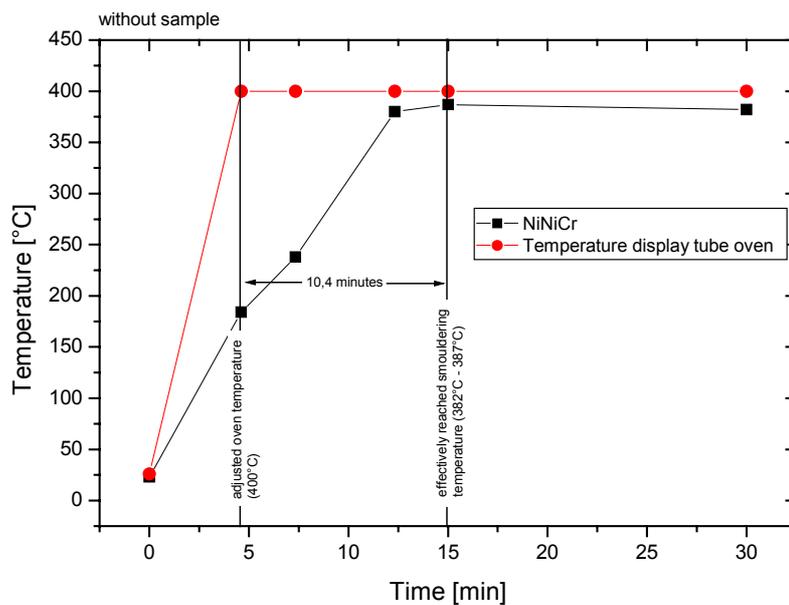


Abb. 5-2 Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (ohne eingebrachte Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 400°C

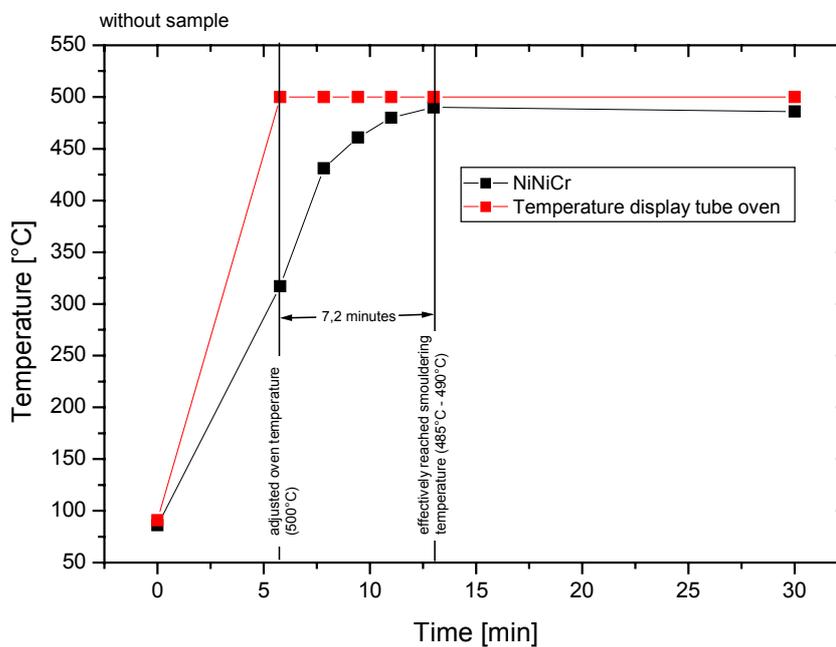
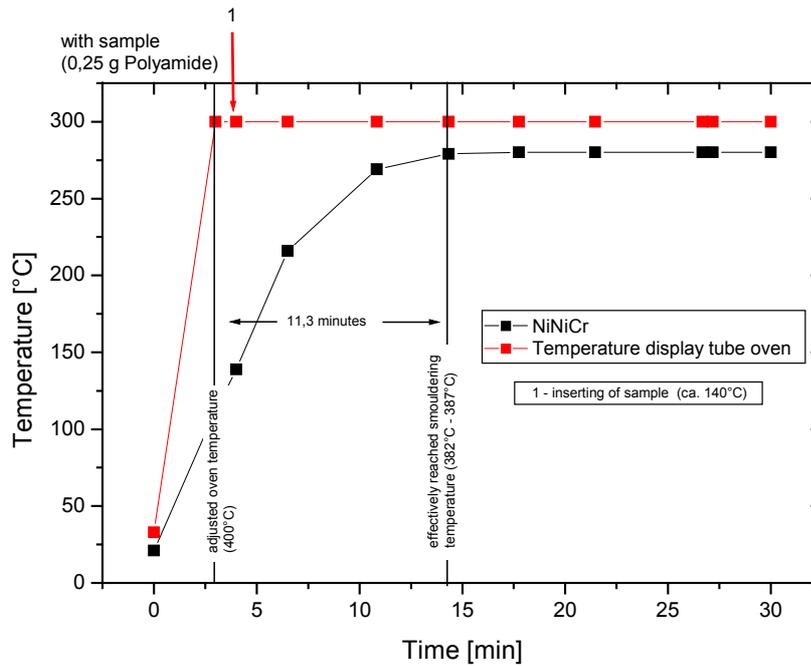


Abb. 5-3 Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (ohne eingebrachte Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 500°C

In den Abbildungen 5.4-5.6 sind zusätzlich der Zeitpunkt der Probeneinbringung und markante Punkte in der Rauchentwicklung markiert.

Der Zusammenhang zwischen Rauchentwicklung und Verschmelzungstemperatur ist für beide Polymertypen der Gleiche:

1. schwach einsetzende Rauchentwicklung bei 350°C – 360°C
2. stetige Rauchzunahme bis hin zu einer äußerst starken, maximalen Rauchentwicklung zwischen 450°C und 465°C
3. schnell nachlassende Rauchentwicklung zwischen 470°C und 475°C



**Abb. 5-4** Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 300°C

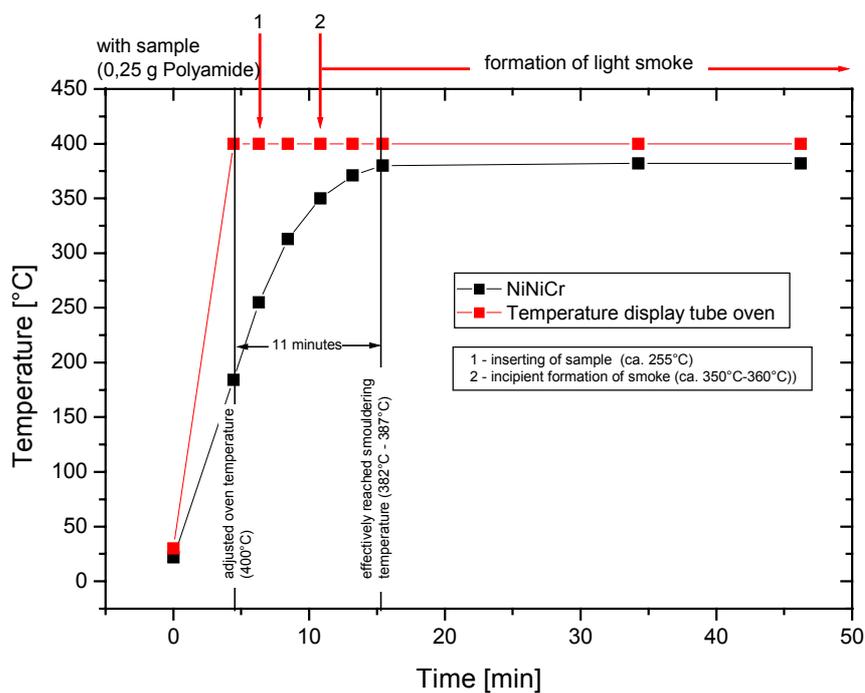


Abb. 5-5 Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 400°C

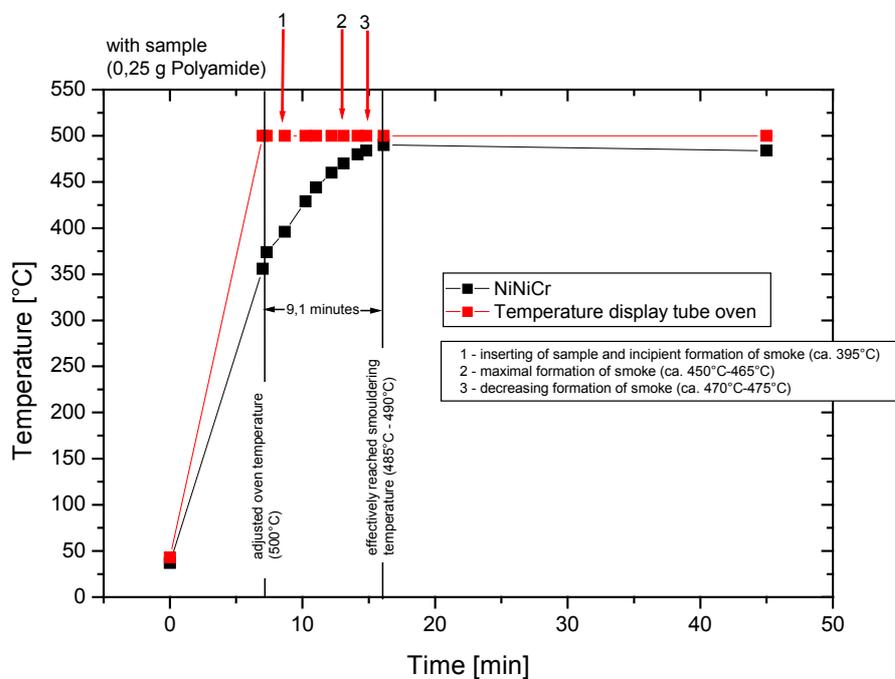


Abb. 5-6 Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 500°C

Durch die thermische Trägheit des Systems werden die Proben nicht bei einer definierten Temperatur verschwelt, sondern durchlaufen eine mehrere Minuten andauernde Temperaturrampe, während der auch schon die Anreicherung der Abbaukomponenten stattfindet. Die in den nachfolgenden Kapiteln aufgeführten Temperaturangaben sind daher immer als Maximaltemperaturangaben zu verstehen.

## 5.2 GCMS-Analysen

### 5.2.1 Probenahmetechniken

Für die Analyse flüchtiger Verbindungen aus dem thermischen Abbau verschiedener Polymere bei Maximaltemperaturen zwischen 280°C und 485°C wurden verschiedene Anreicherungsverfahren (s. Kap.4.5.2) eingesetzt. Die Ergebnisse der jeweiligen Analyse wurden quantitativ und qualitativ miteinander verglichen. Mit in die Auswertung einbezogen wurden Peaks mit einer Signalhöhe größer 20 Kilocounts. Peaks mit einer geringeren Signalhöhe wurden nur betrachtet, wenn sie als besonders charakteristisch für den Verschmelzungsprozess des jeweiligen Polymers oder als besonders sensorrelevant eingestuft wurden. Unterschiede im angereicherten Molekülmassenbereich und in den angereicherten Verbindungsklassen wurden als Maß für die Selektivität des jeweiligen Anreicherungsverfahrens herangezogen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der verschiedenen Anreicherungsverfahren einzeln dargestellt (Kap.5.2.1.1 und 5.2.1.2) und in Kap 5.2.1.3 miteinander verglichen.

Tab. 5.1 liefert einen Überblick über die angewandten Probenahmetechniken.

Probe	Probentemp	Probenahmetechnik					
		Stat. HS	Aktivkohle	SPME			
				PDMS Non bonded	Carboxen/PDMS	Polyacrylat	PDMS bonded
PET	200°C	×					
	300°C-500°C		×	×	×		
PA6	200°C	×					
	300°C-500°C		×	×	×		
PA6.6	200°C	×					
	300°C		×	×	×		
	400°C		×	×	×		×
	500°C		×	×	×	×	

Tab. 5-1 Verwendete Probenahmetechniken bei den verschiedenen Probetemperaturen

#### 5.2.1.1 Anreicherung auf Aktivkohle

Der Einsatz von Aktivkohleadsorberröhrchen war nur für die Anreicherung thermischer Abbaukomponenten des Polyamids möglich. Die einsetzende Repolymerisation der Zersetzungskomponenten des Polyethylenterephthalats verstopfte schon nach kurzer Zeit die Eingänge des Adsorberröhrchens.

Die Probennahme auf Aktivkohle liefert bei einer Verschmelzungstemperatur der Kunststoffproben bis zu 280°C keine aus dem Rauschen aufgelösten Peaks.

#### Polyamid6.6

Die Anreicherung der flüchtigen Komponenten aus verschmelzten **Polyamid 6.6**-Proben bei Maximaltemperaturen von 400°C, bzw. 500°C liefert bei der gaschromatografischen Analyse zwei fast identische Spektren.

In beiden Fällen treten etwa 35 Peaks mit einer Peakhöhe von über 20 Kilocounts auf, davon können 11 mit der NIST-Datenbank identifiziert werden.

Der erste auswertbare Peak nach dem Lösemittelpeak tritt nach 6,89 Minuten auf, der letzte eluiert nach 26,34 Minuten. Der Molekülmassenbereich der identifizierbaren Substanzen liegt zwischen 67u (*2-Butenenitrile*) und 108u (*Hexanedinitrile*).

Die identifizierten Verbindungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden: Kohlenwasserstoffe mit einem Sauerstoff-Heteroatom und Kohlenwasserstoffe mit einem oder zwei Stickstoff-Heteroatomen.

Bei den Sauerstoffverbindungen handelt es sich um 5-gliedrige Kohlenstoffringe mit einer Ketongruppe (*Cyclopentanone*, *Cyclopenteneone*).

Die Stickstoffverbindungen sind in der Mehrzahl lineare Kohlenwasserstoffketten mit einer oder zwei Nitrilgruppen am Kettenende.

### **Polyamid6**

Bei der Verschwelung von Polyamid 6 bei Maximaltemperaturen von 385°C bzw. 485°C werden fast ausschließlich die gleichen Substanzen identifiziert, wie bei der Analyse von Polyamid 6.6. Allerdings finden sich hier nur 16 (bei 400°C) bzw. 17 (bei 500°C) auswertbare Peaks mit einer Peakhöhe größer als 20 Kilocounts und somit 19 bzw. 18 weniger als beim Polyamid 6.6. Davon werden 12 bzw. 13 über die Datenbank identifiziert.

Die einzige Substanz, die bei 485°C, nicht aber bei 385°C Verschwelungstemperatur auftritt, eluiert nach 11,6 Minuten und wird als *Pyrrole* identifiziert.

Der erste auswertbare Peak tritt auch hier wiederum bei 6,9 Minuten auf, der letzte bei 28,6 Minuten.

Der Molekülmassenbereich der identifizierten Analyten startet auch hier wieder mit 67u (*2-Butenenitrile*) und endet bei 113 u (*Caprolactam*).

Analog zum Polyamid 6.6 treten auch beim Polyamid 6 *Cyclopentanone* und *Cyclopenteneone* als ringförmige Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem Sauerstoffheteroatom und aliphatische Verbindungen mit Nitrilendgruppen auf.

Allerdings treten beim Polyamid 6 mit *Pyrrole* (11,6 min), *1-ethenyl-2-Pyrrolidinone* (27,1 min) und *Caprolactam* (28,9 min) auch ringförmige Verbindungen mit einem Stickstoffatom im Ring und einem Sauerstoffatom in einer Ketonseitengruppe auf.

s. Kap. Nomenklatur der Substanzen

### **5.2.1.2 Festphasenmikroextraktion SPME**

Zur Festphasenmikroextraktion wurden hauptsächlich die Fasertypen 100µm PDMS (ungebunden) und 75µm Carboxen/PDMS (vernetzt) eingesetzt.

Für eine Erweiterung der angereicherten Verbindungen in den schwerflüchtigen Bereich wurden testweise die Beschichtungstypen 85µm Polyacrylat (vernetzt) und 7µm PDMS (bonded) verwendet.

#### **100µm PDMS non-bonded**

##### *Polyethylenterephthalat*

Die Anreicherung der thermischen Abbaukomponenten des PET's mit einer 100µm PDMS-Faser liefert im Temperaturbereich von 280°C-485°C gut aufgelöste Chromatogramme

Bei der Analyse der Abbaukomponenten bis zu 285°C treten 15 Peaks mit Signalhöhen über 20kc auf. Insgesamt werden 15 Substanzen über die Datenbank identifiziert, wobei Nonanal mit einer Signalhöhe von 10618 counts zwar unter der 20kc Grenze liegt, jedoch sowohl als sensorrelevant als auch als charakteristische Komponente bei der Verschwelung von PET eingestuft wird.

Alle ausgewerteten Peaks treten im Spektrum zwischen 24,2 min und 40 min auf. Die Molekülmassen der identifizierten Substanzen liegen zwischen 142u (*Nonanal*) und 226u (*Pentadecanal*).

Bei allen identifizierten Verbindungen handelt es sich um aliphatische Aldehyde im Bereich C9-C15 – teilweise mit Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette – oder um aliphatische Ketone im Bereich C11 bis C13.

Die Analyse der Verschmelungskomponenten des PET's im Temperaturbereich bis zu 385°C, bzw. 485°C liefert ähnliche Molekülmassen- und Retentionszeitenbereiche, wie die 280°C-Analyse, weist jedoch gänzlich andere Verbindungsklassen auf.

Im Temperaturbereich bis 385°C treten im Chromatogramm 22 Peaks mit einer Peakhöhe größer 20 kc auf, wovon 17 Substanzen identifiziert werden können.

Im Temperaturbereich bis 485°C weisen 30 Peaks eine Signalthöhe größer 20kc auf und 21 davon sind identifizierbar.

Alle betrachteten Peaks liegen im Zeitbereich von 20,15 min bis 37,9 min (385°C), bzw. 41,3 min 485°C).

Als leichteste Substanz im Spektrum tritt *Phenol* mit 94 u auf, als schwerstes Analyt wird in beiden Fällen *Terephthalic acid, methyl vinyl ester* mit 206 u identifiziert.

Mit Ausnahme von *Undecanal* und *Tetradecanal*, die im Temperaturbereich bis 385°C noch im Spektrum zu finden sind, bestehen alle weiteren identifizierten Verbindungen aus mindestens einem Aromatring. In fast allen Fällen treten Sauerstoffheteroatome in den Seitenketten des Aromatrings auf, die Ester-, Aldehyd-, Keton- oder Alkoholgruppen bilden.

Eine genauere Klassifizierung und Beschreibung der PET-Abbaukomponenten wird in Kap. 3.3 und Tab. 7.1 gegeben.

### *Polyamid6.6*

Die Verschmelzung des Polyamids 6.6 liefert bei gleicher Anreicherungstechnik erheblich mehr Substanzen im Spektrum. Allein um die 100 Peaks mit einer Signalthöhe größer 20 kcounts werden bei Verschmelzungstemperaturen bis zu 485°C im Chromatogramm gefunden, die im Zeitbereich von 3,1 min – 51,5 min eluieren.

Von ca. 40 Substanzen kann hierbei die Molekülstruktur über die Datenbank ermittelt werden.

Deutlich reduziert ist die Zahl der Peaks im Temperaturbereich bis zu 385°C. Hier treten nur 15 auswertbare Peaks auf, von denen jedoch neun identifiziert werden. Der Retentionszeitenbereich liegt zwischen 12,8 min und 37,8 min.

Die identifizierten Verbindungsklassen sind in weiten Teilen identisch mit den auf Aktivkohle angereicherten, eine genauere Klassifizierung wird in Kap. 3.3 und Tab. 7.3 gegeben.

### *Polyamid6*

Die Anreicherung thermischer Abbaukomponenten des Polyamids 6 mit einer 100µm PDMS-Faser liefert bei der gaschromatografischen Analyse zwei auswertbare Peaks. Neben dem *Caprolactam*-Peak bei 29,1 min eluiert bei 27, 2 min. *1-ethenyl-2-Pyrrolidinon*.

### **75µm Carboxen-PDMS (vernetzt)**

Mit der Anreicherung auf einer Carboxen-Faser erhält man im Temperaturbereich 285°C bis 485°C für beide Polymertypen jeweils eine große Anzahl von Peaks (Größenordnung 50). Bei allen Messungen eluiert die erste Substanz bei 3,2 Minuten mit M/Z 44 als größ-

tem Ion im Massenspektrum. Der letzte auswertbare Peak erscheint zwischen 30 min. (PA6.6/285°C) und 44,4 min (PA6/485°C). Der Molekülmassenbereich der identifizierten Verbindungen liegt zwischen 55u (*Propenenitrile*) und 197 u (*Azacyclotridecan-2-one*). Die vorkommenden Verbindungstypen sind identisch oder sehr ähnlich den bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen.

### **85 µm Polyacrylat (vernetzt) / 7µm PDMS (gebunden)**

Beide Fasertypen weisen gegenüber der 100µm PDMS, bzw. der 75µm Carboxen/PDMS-Faser keine Vorteile, daher sollen die erzielten Ergebnisse hier nicht noch einmal graphisch dargestellt werden.

Bei Durchführung einer GC-MS-Analyse nach Anreicherung der Abbaukomponenten auf einer 7µm PDMS-Faser, zeigen sich keinerlei Peaks im Spektrum.

Die 85µm Polyacrylat-Faser zeigt im Rahmen der hier betrachteten Anwendung die gleichen Anreicherungseigenschaften wie die 100 µm PDMS-Faser.

### **5.2.1.3 Vergleich der Anreicherungstechniken**

Um Selektivitäten der diversen Anreicherungstechniken darzustellen, werden in den Abb 5.9-5.9 die Analysenergebnisse der verschiedenen Anreicherungsverfahren bei gleichen experimentellen Bedingungen (gleiche Verschmelzungstemperatur, gleicher Probenotyp) miteinander verglichen. Mit Zahlen gekennzeichnet sind solche Analyten, die bei allen verwendeten Anreicherungstechniken identifiziert wurden. Mit Groß- und Kleinbuchstaben markiert sind Peaks der Polyamidanalysen, die zwischen 11 min. und 13 min. eluieren, da sie zum Vergleich der Anreicherungstechniken von besonderem Interesse sind. Weiterhin wurden bestimmte Verbindungsklassen mit Symbolen gekennzeichnet. Der Übersicht halber wurden nicht immer alle identifizierten Peaks in einem Chromatogramm markiert.

Abb 5.7 und 5.8 zeigen, dass auf **Aktivkohle** selektiv die leichterflüchtigen Substanzen adsorbieren, die im Zeitbereich bis ca. 20 min eluieren. Insbesondere bei der Untersuchung der Verschmelzungskomponenten des **Polyamid 6.6** werden die bei Anreicherung auf einer SPME-Faser auftretenden zahlreichen Peaks im Retentionsbereich von 20 min-50 min, bei Anreicherung auf Aktivkohle fast komplett unterdrückt.

Die Analyse leichtflüchtiger Komponenten mit Retentionszeiten <6,5 min wird durch das Extraktionsverfahren (Auswaschen der Aktivkohle mit Lösemittel) verhindert, da der (hier abgeschnittene) Lösemittelpeak alle in diesem Zeitbereich eluierenden Substanzen überlagert.

Für die Anreicherung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen scheint Aktivkohle prinzipiell geeignet, allerdings treten keine Amid- oder Aminverbindungen im Spektrum auf.

Die **100µm PDMS-Faser** reichert bevorzugt Verbindungen im höhermolekularen Bereich an.

Wie in Abb 5.7-5.9 zu erkennen, werden alle Analyten mit Retentionszeiten < 20 min, bzw. <27 min diskriminiert. Einzig bei der Polyamid 6.6-Analyse treten auch leichtflüchtigere Substanzen im Spektrum auf, allerdings liegen auch hier die dominantesten Peaks in höheren Retentionszeitbereichen.

Besonders schlecht reichert die 100µm PDMS-Faser aliphatische Aldehyde an (Abb. 5.9). Eine Diskriminierung weiterer Verbindungsklassen kann nicht festgestellt werden.

Das breiteste Peakspektrum liefert die Verwendung einer **75µm Carboxen/PDMS-Faser**. Im Vergleich zu den beiden anderen Verfahren ist hier keine Unterdrückung eines bestimmten Molekülmassenbereichs oder Verbindungsklassentypus festzustellen. Man erkennt in den Abb. 5.7-5.9, dass mindestens alle Substanzen, die auf Aktivkohle oder auf einer 100µm PDMS-Faser angereichert werden, auch auf der 75µm Carboxen/PDMS-Faser adsorbiert werden.

Um weitere Unterschiede zwischen den Anreicherungsverfahren aufzuzeigen, kann die Peakgruppe betrachtet werden, die bei der Verschmelzung von Polyamid zwischen 10 min und 13 min auftritt. Die relevanten Peaks sind in den Abb. mit Buchstaben gekennzeichnet. Bei den auftretenden Substanzen handelt es sich – bis auf *Cyclopentanone* – um stickstoffhaltige Verbindungen. Es treten sowohl ringförmige Verbindungen mit einem N-Atom im Ring als auch aliphatische Moleküle mit Nitrilendgruppen auf.

Die beschriebene Peakgruppe tritt nur bei Anreicherung auf Aktivkohle und auf der 75 µm Carboxen/PDMS-Faser auf, hier liefert sie allerdings mit die dominantesten Peaks im Spektrum.

Die identifizierten Substanzen sind für Polyamid 6 und Polyamid 6.6 jeweils die Gleichen, unterscheiden sich allerdings je nach verwendeter Anreicherungstechnik.

So findet man z. B. bei Anreicherung auf Aktivkohle *Pentanenitrile* (12,3 min), während bei Anreicherung auf der 75µm Carboxen/PDMS-Faser *Pentenenitrile* (12,6 min) auftritt. Des weiteren eluiert bei Verwendung der 75µm Carboxen/PDMS-Faser nach 12,3 min eine Substanz, die als Isomer des *2,4 Pentadienenitrile* identifiziert wird, die bei Verwendung von Aktivkohleröhrchen nicht gefunden wird.

Sample: PA 6  
 maximum smouldering temperature: 485°C

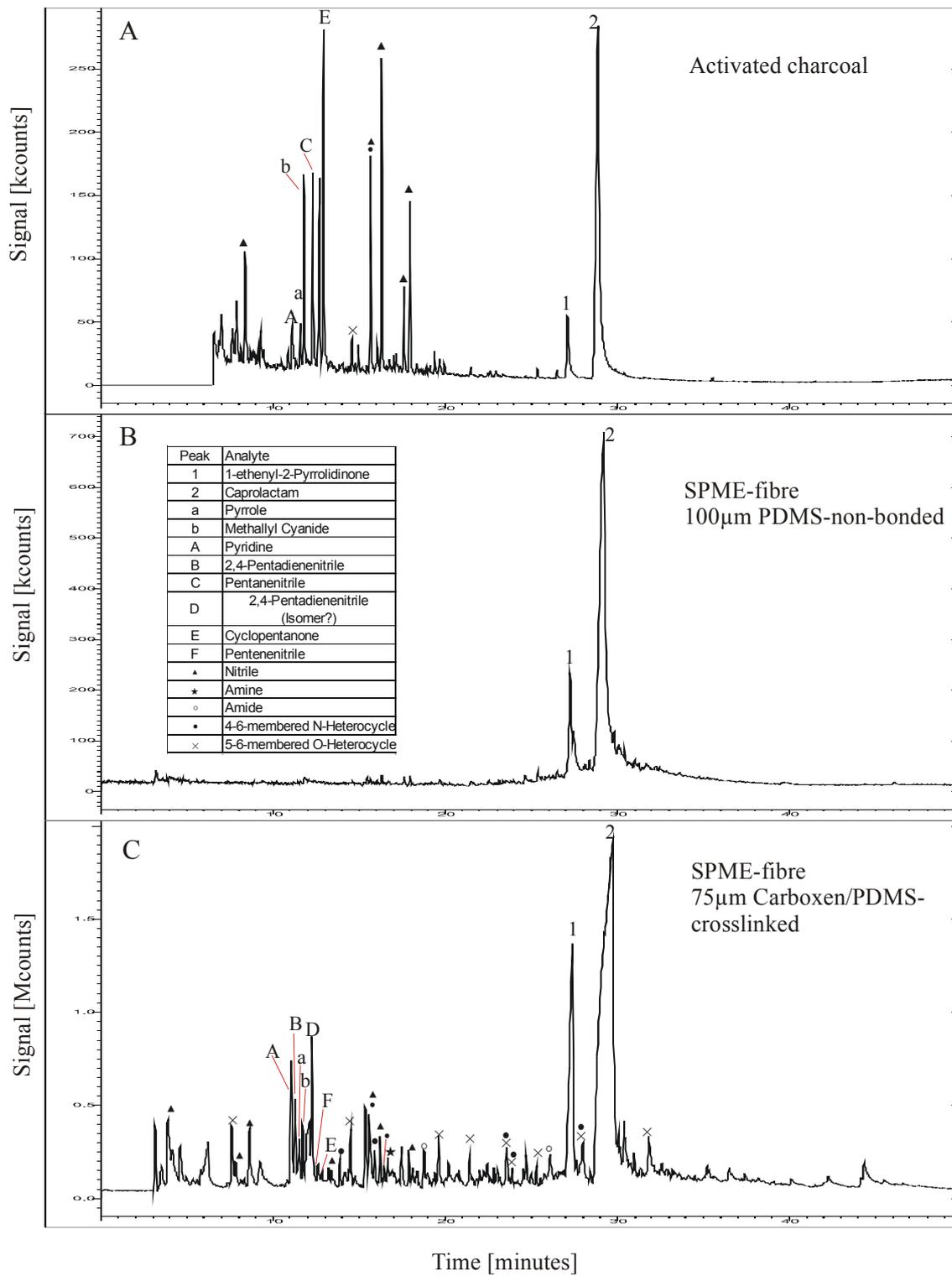


Abb. 5-7 MS-Chromatogramme: Vergleich verschiedener Anreicherungstechniken für die Anreicherung thermischer Abbaukomponenten von Polyamid 6

Sample PA 6.6  
maximum smouldering temperature: 485°C

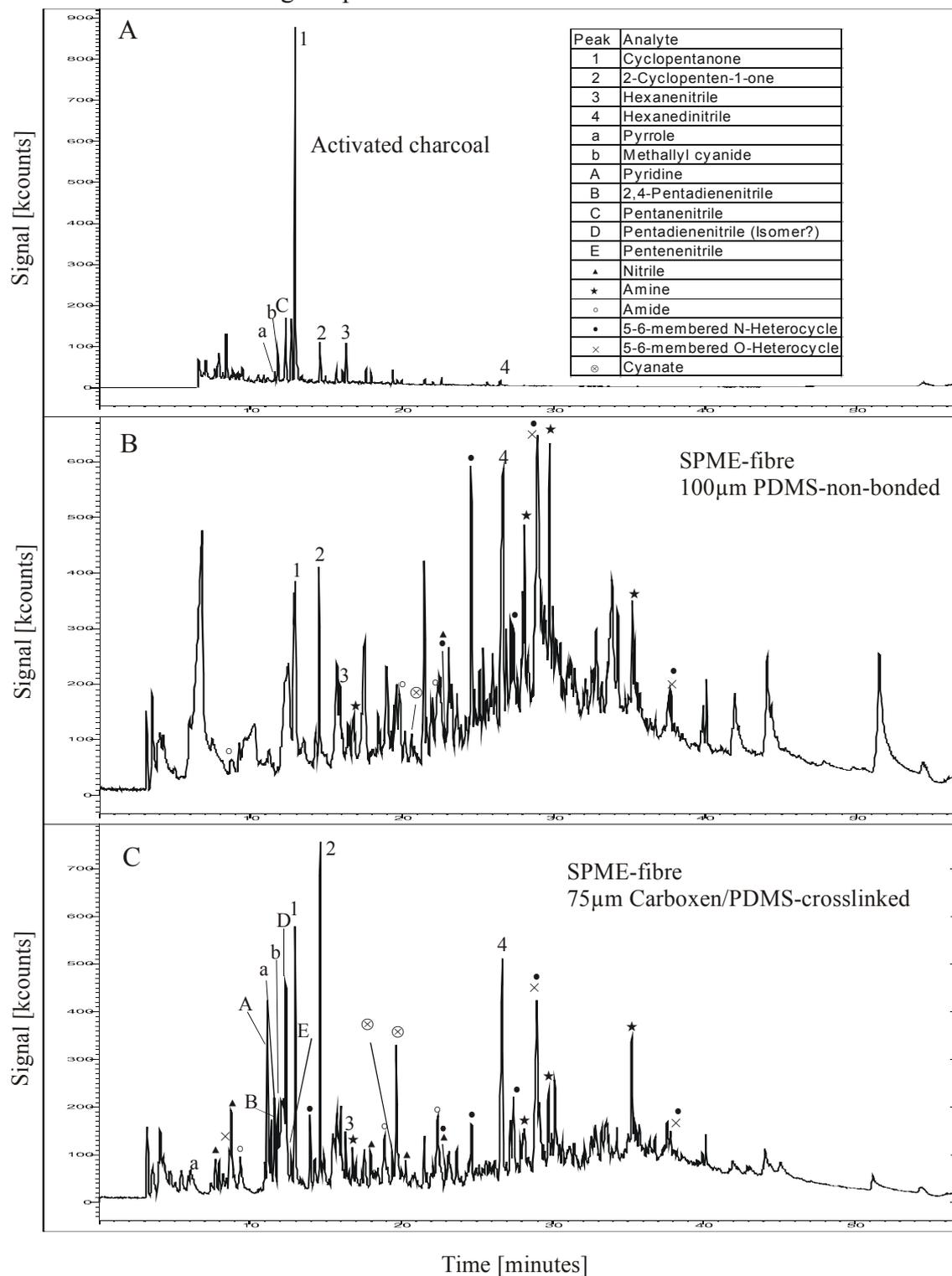
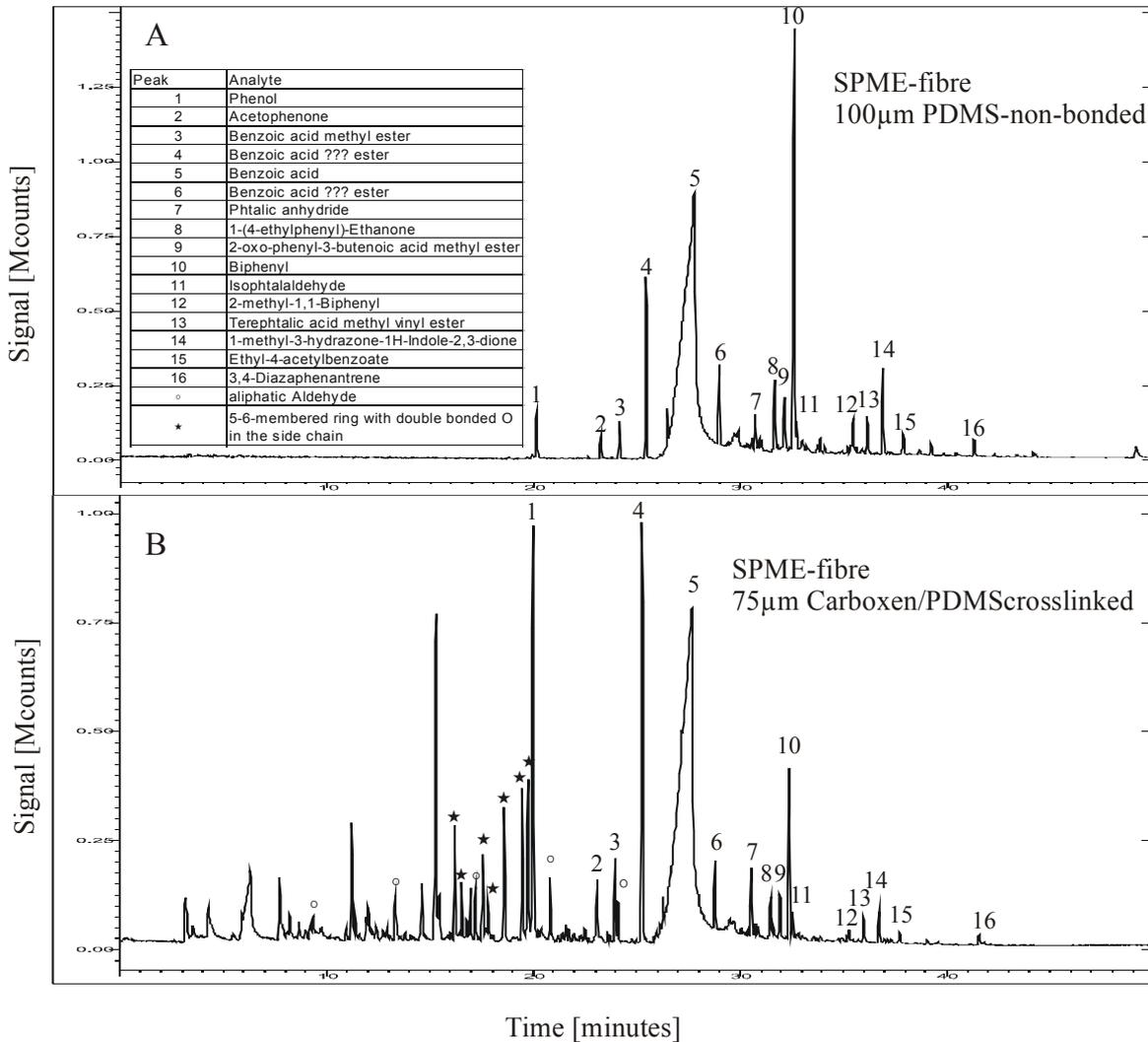


Abb. 5-8 MS-Chromatogramme: Vergleich verschiedener Anreicherungstechniken für die Anreicherung thermischer Abbaukomponenten von Polyamid 6.6

Sample: PET 1,7-12-157-NSD  
 maximum smouldering temperature: 485°C



**Abb. 5-9 MS-Chromatogramme: Vergleich verschiedener Anreicherungstechniken für die Anreicherung thermischer Abbaukomponenten von PET**

Der tabellarische Vergleich der Anreicherungstechniken (Tab.5.2) zeigt, dass die 75 µm Carboxen/PDMS- Faser die meisten Substanzen anreichert und den größten Molekülmas- senbereich, bzw. Retentionszeitbereich abdeckt.

<b>PA6 385°C</b>			
	Aktivkohle	100µm PDMS	75µm Car/PDMS
auswertbare Peaks (>20 kcounts)	16	2	ca. 50
identifizierte Substanzen	12	2	ca. 45
Retentionszeitbereich [min]	6,9 - 28,6	27,2 - 29,1	3,2 - 37,6
Molekülmassenbereich [amu]	67 - 113	111 - 113	55 - 197
<b>PA6.6 385°C</b>			
	Aktivkohle	100µm PDMS	75µm Car/PDMS
auswertbare Peaks (>20 kcounts)	ca.35	ca. 15	ca. 50
identifizierte Substanzen	11	9	ca. 45
Retentionszeitbereich [min]	6,89 - 26,34	12,8-37,8	3,2 - 37,8
Molekülmassenbereich [amu]	67 - 108	84 - 197	55 - 197
<b>PET 1,7-12-157-NSD 385°C</b>			
	Aktivkohle	100µm PDMS	75µm Car/PDMS
auswertbare Peaks (>20 kcounts)		22	ca. 50
identifizierte Substanzen		17	ca. 35
Retentionszeitbereich [min]		20,15 - 37,9	3,2 - 41,3
Molekülmassenbereich [amu]		94 - 206	60 - 206

Tab. 5-2 Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen Anreicherungsmaterialien

## 5.2.2 Thermische Abbaukomponenten

Im folgenden Kapitel werden die mittels GC/MS gefundenen thermischen Abbaukomponenten erhitzter bzw. verschwelter Polyamid bzw. PET-Proben klassifiziert.

Das temperaturabhängige Auftreten einzelner Substanzen oder Substanzklassen wird dargestellt und insbesondere für die PET-Proben werden die Ergebnisse für die einzelnen Probenotypen gegenüber gestellt.

Im Folgenden werden nur die mit der 75 µm Carboxen/PDMS-Faser gewonnenen Analysergebnisse aufgezeigt, da mit ihr die besten Anreicherungsresultate erzielt wurden.

### 5.2.2.1 Polyethylterephthalat

Für die Untersuchungen des PET's standen – wie in Kap. 4.1.2 beschrieben – vier verschiedene Probenotypen zur Verfügung, die sich teilweise in ihren Monomerkomponenten und in den Gewichtsprozentanteilen der verwandten Avivagen unterschieden.

In Abb. 5.10 sind die Analysenergebnisse für die vier verschiedenen Proben – hier exemplarisch bei 200°C Proben­temperatur – dargestellt, identifizierte Peaks sind mit Nummern gekennzeichnet.

Beim Vergleich der Chromatogramme stellt man fest, dass die Unterschiede rein quantitativer Art sind. Auch bei anderen Proben­temperaturen konnten, mit den im Rahmen dieser Arbeit verwandten Analysenverfahren, keine qualitativen Unterschiede zwischen den Proben festgestellt werden.

Der quantitative Unterschied manifestiert sich bei 200°C besonders in der Peakhöhe der beiden Anfangspeaks (a,b), die in der Abbildung, um die Darstellung der anderen Peaks zu verbessern, nicht komplett dargestellt sind (s. dazu auch Abb. 5.14). Bei allen vier Proben treten die gleichen Substanzen im Spektrum auf. Bei einer Proben­temperatur von 200°C werden ausschließlich aliphatische Verbindungen, mit einer Aldehyd-, Keton- oder Alkoholgruppe identifiziert. Zu den dominantesten Peaks im Spektrum zählen bei allen Proben die Aldehyde mit den Peaknummern 3,6,9,12 und Octanol mit der Peaknummer 10.

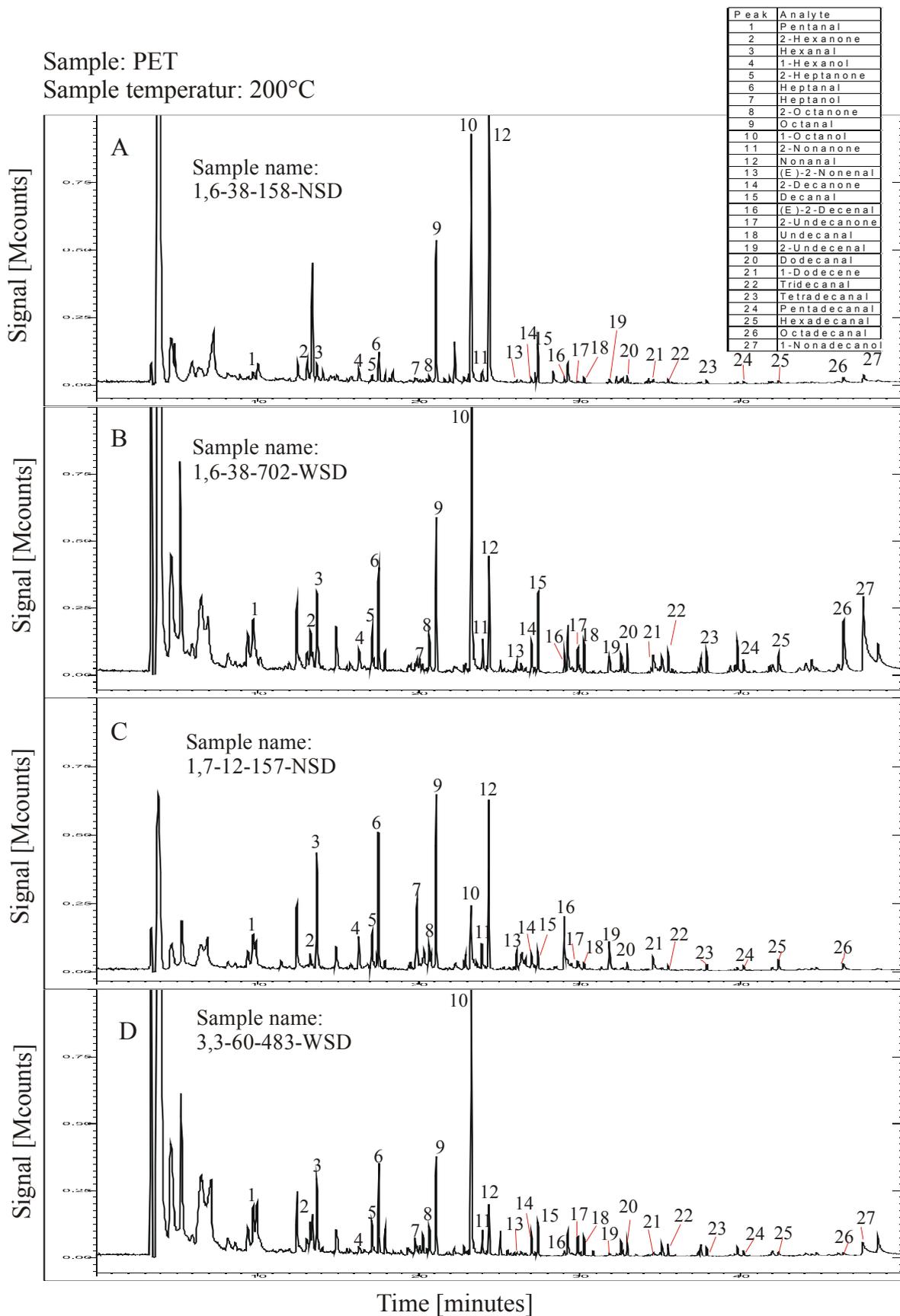


Abb. 5-10 MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten der vier unterschiedlichen PET-Probentypen bei einer Probertemperatur von 200°C

Da bei den durchgeführten Analysen nur quantitative Unterschiede zwischen den vier PET-Proben festgestellt werden konnten, werden in allen folgenden Kapiteln die Ergebnisse exemplarisch am Probentyp 1,7-12-157-NSD gezeigt.

### **Abbaukomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur**

Abb. 5.11 zeigt die Analysenergebnisse für verschiedene Probentemperaturen. Der Übersicht halber wurden nicht alle identifizierten Peaks mit Zahlen markiert, sondern im Wesentlichen nur die größten Peaks und solche, die exemplarisch für einen typischerweise auftretende Verbindungsklasse stehen.

Die größten qualitativen Unterschiede im Spektrum treten zwischen Probentemperaturen von 200°C und 280°C auf. Die Chromatogramme der 280°C, 385°C und 485°C-Messungen variieren im wesentlichen nur noch in den Intensitäten der einzelnen Peaks.

Die auftretenden Substanzen können in zwei Untergruppen eingeteilt werden:

1. aliphatische Verbindungen (C5-C19) mit Aldehyd-, Keton- oder Alkoholgruppe
2. Ringverbindungen mit Sauerstoff-Heteroatom im Ring oder in den Seitenketten

Wie schon erwähnt finden sich im Headspace 200°C heißer PET-Proben ausschließlich aliphatische Verbindungen. Nacheinander eluieren immer Keton, Aldehyd und Alkohol mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome in der Kette. Zu höheren Retentionszeiten und somit auch zu höheren Molekülmassen hin, treten vermehrt einfach ungesättigte Aldehyde oder Alkane auf, jedoch keine Alkoholverbindungen mehr.

Ab Verschmelzungstemperaturen von 285°C werden im Chromatogramm zahlreiche 5-6-gliedrige Ringverbindungen identifiziert. Bis auf das *Biphenyl* enthalten alle Sauerstoff-Heteroatome im Ring oder in den Seitenketten.

Das Verhältnis der Peakintensitäten verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu kleineren Retentionszeiten, d.h. zu kleineren Molekülmassen hin. Besonders deutlich wird dies an den Peaks Nr. 2,3,5 und 9. Die Peakhöhen der schwerflüchtigen Substanzen (Peak Nr. 19,20,21,23,24) nehmen zwar auch leicht zu, aber in viel geringerem Maße, wie die der leichtflüchtigen Analyten.

Die Bildung von *Benzoic acid* und ihrer Ester ist bei 385°C maximal (Peak Nr.: 11, 13, 15, 17).

Aliphatische Verbindungen (insbesondere Aldehyde) treten auch im Temperaturbereich von 280°C-485°C auf (Peak Nr. 4, 6, 10, 12, 14). Die Peakintensitäten sind bei 385°C am höchsten und liegen in der Größenordnung von 300.000 kcounts und damit im Bereich der anderen Substanzen im Spektrum.

Sample: PET 1,7-12-157-NSD

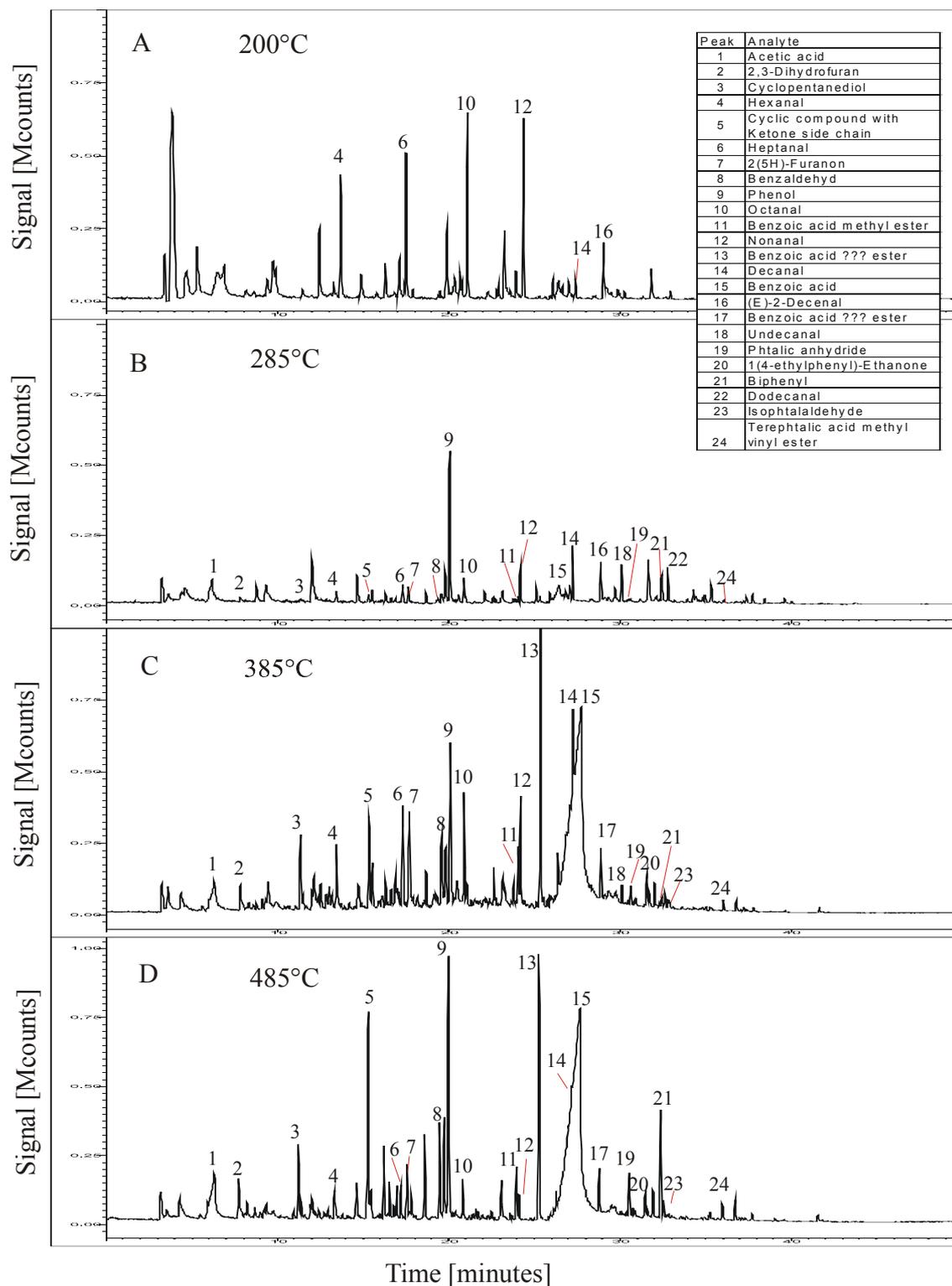


Abb. 5-11 MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von PET in Abhängigkeit von der Proben-temperatur

Fast alle identifizierten Ringverbindungen enthalten einen Aromatring. Ausnahmen stellen hier nur die Furan-, die Pyran-, die Cyclopentane/penteneverbindungen und das Styrene dar. Häufig treten aromatische Säureester und „*one*“- bzw. „*dione*“-Gruppen auf.

Eine detaillierte Auflistung der identifizierten Ringverbindungen und ihrer Strukturformeln befindet sich im Anhang (Tab.7.1, Kap. 7.1)

### **Abbaukomponenten der Avivagen**

Um den Anteil der Abbaukomponenten der Avivagen zu bestimmen wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt.

Um die Avivagen zu entfernen, wurden die Fasern zum Einen gewaschen zum Anderen wurde mit der Anreicherung der Abbaukomponenten erst nach dem Verbrennungsprozess ( $T \geq 465^\circ\text{C}$ ) durchgeführt – unter der Annahme, dass die Avivagen zu dem Zeitpunkt komplett entfernt sind.

Drittens war bekannt, dass drei der vier untersuchten PET-Fasertypen mit nur 0,08 Gew.-%-Anteil Avivagen belegt sind. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die Abbauspektren der verschiedenen Proben miteinander verglichen.

#### *Vergleich von gewaschenen und ungewaschenen PET-Fasern*

Mit der GC-MS-Analyse der Abbaukomponenten gewaschener und ungewaschener PET-Fasern soll der Einfluss der Avivagen bestimmt werden. Bei Avivagen handelt es sich nach [Tex01] um Öle und Fette. Waschvorgänge in fettlösenden Flüssigkeiten sollten daher die auf den Fasern befindlichen Avivagen zumindest teilweise ablösen.

Zum Ablauf des Waschvorgangs siehe Kap. 4.1.2.1.

Abb.5.12 zeigt die Chromatogramme von vier Analysenläufen. In den Graphen A und B sind die Abbauspektren ungewaschener Fasern dargestellt, in den Graphen C und D die der Gewaschenen.

Alle anderen Messparameter waren bei allen vier Messungen die Gleichen.

In allen vier Chromatogrammen wurden die gleichen Substanzen identifiziert, jedoch erkennt man die stark schwankenden Intensitäten der verschiedenen Komponenten.

Mit Kreuzchen markiert sind in den Graphen die aliphatischen Aldehyde Hexanal, Heptanal, Octanal und Nonanal. Fast alle anderen Peaks wurden als Ringverbindungen identifiziert (s. Tab.7.1).

Obwohl die Intensität der einzelnen Ringverbindungen stark variiert, kann man abschätzen, dass die Summe aller Peakflächen ungefähr gleichbleibend ist. Während in Graph A die mittelflüchtigen Substanzen dominanter sind, verschiebt sich in den Graphen B, C und D das Verhältnis der Peakintensitäten zu den Schwerflüchtigen hin.

Auch die Peakintensitäten der vier markierten Aldehyde schwanken stark.

Jedoch ist die Abweichung der Peakhöhen von ungewaschenen zu gewaschenen Fasern deutlich höher als die Abweichungen der Peakhöhen der gewaschenen oder ungewaschenen jeweils untereinander. Daher ist die Annahme berechtigt, dass die aliphatischen Aldehyde im Spektrum von gewaschenen Fasern schwächer auftreten.

Sample: PET 1,7-12-157-NSD  
Maximum smouldering temperature: 385°C

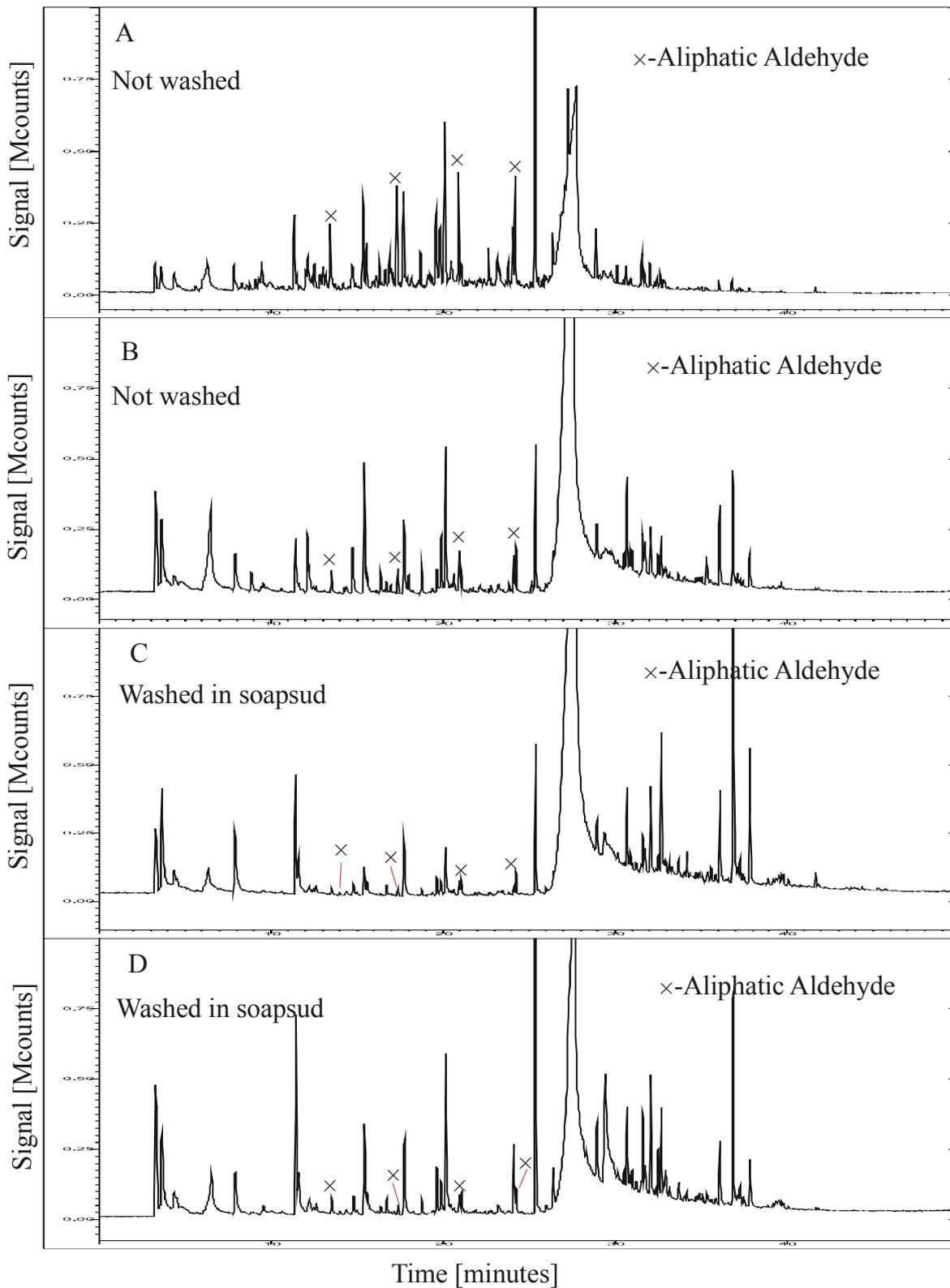


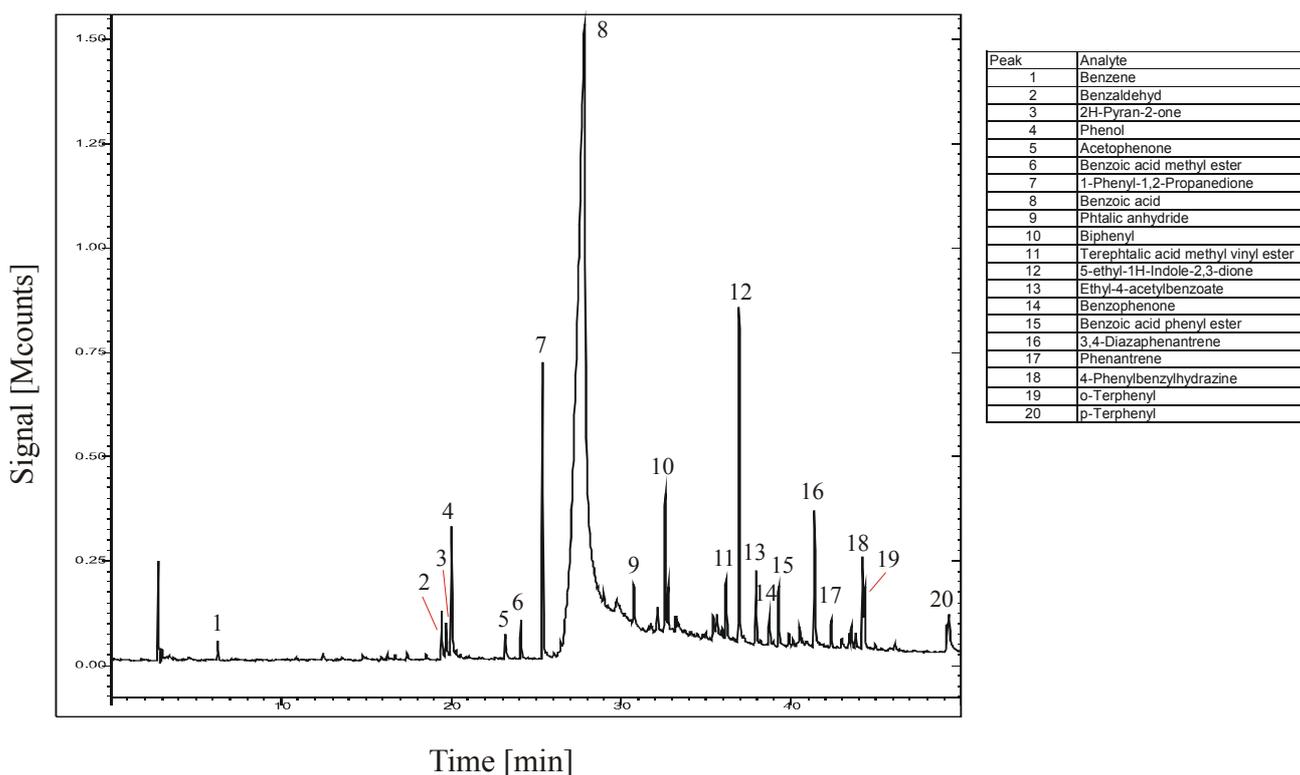
Abb. 5-12 MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von gewaschenen und ungewaschenen PET-Fasern

### Anreicherung der Abbaukomponenten bei $T \geq 465^\circ\text{C}$

Bei allen bislang gezeigten SPME-Untersuchungen wurde die Faser, direkt nachdem die Probe in den Ofen eingebracht wurde, am Ofenausgang platziert. Da die Probe erst nach ca. 10 Minuten ihre Maximaltemperatur erreicht hat, werden in der Zwischenzeit auch Komponenten angereichert, die bei niedrigeren Temperaturen entstehen. Bei der hier gezeigten Messung wurde mit der Anreicherung erst ca. 15 Minuten nachdem die Probe in den Ofen eingebracht wurde, begonnen. Die Probe hatte zu dem Zeitpunkt ca.  $465^\circ\text{C}$  erreicht, die eingestellte Temperatur am Ofen betrug  $500^\circ\text{C}$

Sample: PET 1,7-12-157 NSD

Smouldering temperature:  $465^\circ\text{C}$  -  $485^\circ\text{C}$



**Abb. 5-13 MS-Chromatogramm: Abbaukomponenten von PET-Fasern bei einer Proben-temperatur  $> 465^\circ\text{C}$**

Die später begonnene Anreicherungsphase hat einen deutlichen Einfluss auf das Abbau-spektrum (vgl. Abb. 5.11 D mit Abb. 5.13). Unterschiede liegen besonders im Retentions-zeitbereich bis 19 min. Fast alle in Abb.5.11 D identifizierten Verbindungen in diesem Zeitbereich treten hier gar nicht mehr oder in nur noch sehr kleiner Konzentration auf.

Es werden deutlich mehr polycyclische Aromaten im Spektrum identifiziert.

Aliphatische Aldehyde werden hingegen keine mehr gefunden.

Im Vergleich mit Abb. 5.11 D wenig verändert haben sich die Konzentrationen der Substanzen Nr. 2 –10 im Retentionszeitbereich zwischen 19 min und 34 min. Die Peakhöhen der jeweiligen Verbindungen liegen bei beiden Messungen in ähnlichen Bereichen.

### Vergleich von PET-Fasern mit unterschiedlichen Avivagenanteilen

Die von Du Pont zur Verfügung gestellten PET-Fasern sind zu unterschiedlichen Gewichtsanteilen mit Avivagen versehen.

Der Fasertyp PET 1,7-12-157NSD hat einen Avivagenanteil von 0,2 Gew.% die anderen Probetypen 0,08 Gew.%.

Bereits in zu Beginn dieses Kapitels wurde beschrieben, dass die Unterschiede im Abbaupektrum zwischen den verschiedenen PET-Probetypen rein quantitativer Art sind.

Abb. 5.14 zeigt, dass sich die Peakhöhenverhältnisse zwischen den aliphatischen Verbindungen - die im Chromatogramm bei 200°C Proben temperatur identifiziert werden - und dem Anfangspeak bei weniger Avivagenanteil bzw. bei gewaschenen Fasern, verschieben. Weiterhin ist jedoch zu bemerken, dass der absolute Wert der Peakhöhe der aliphatischen Komponenten relativ konstant bleibt.

Sample: PET  
Sample temperatur: 200°C

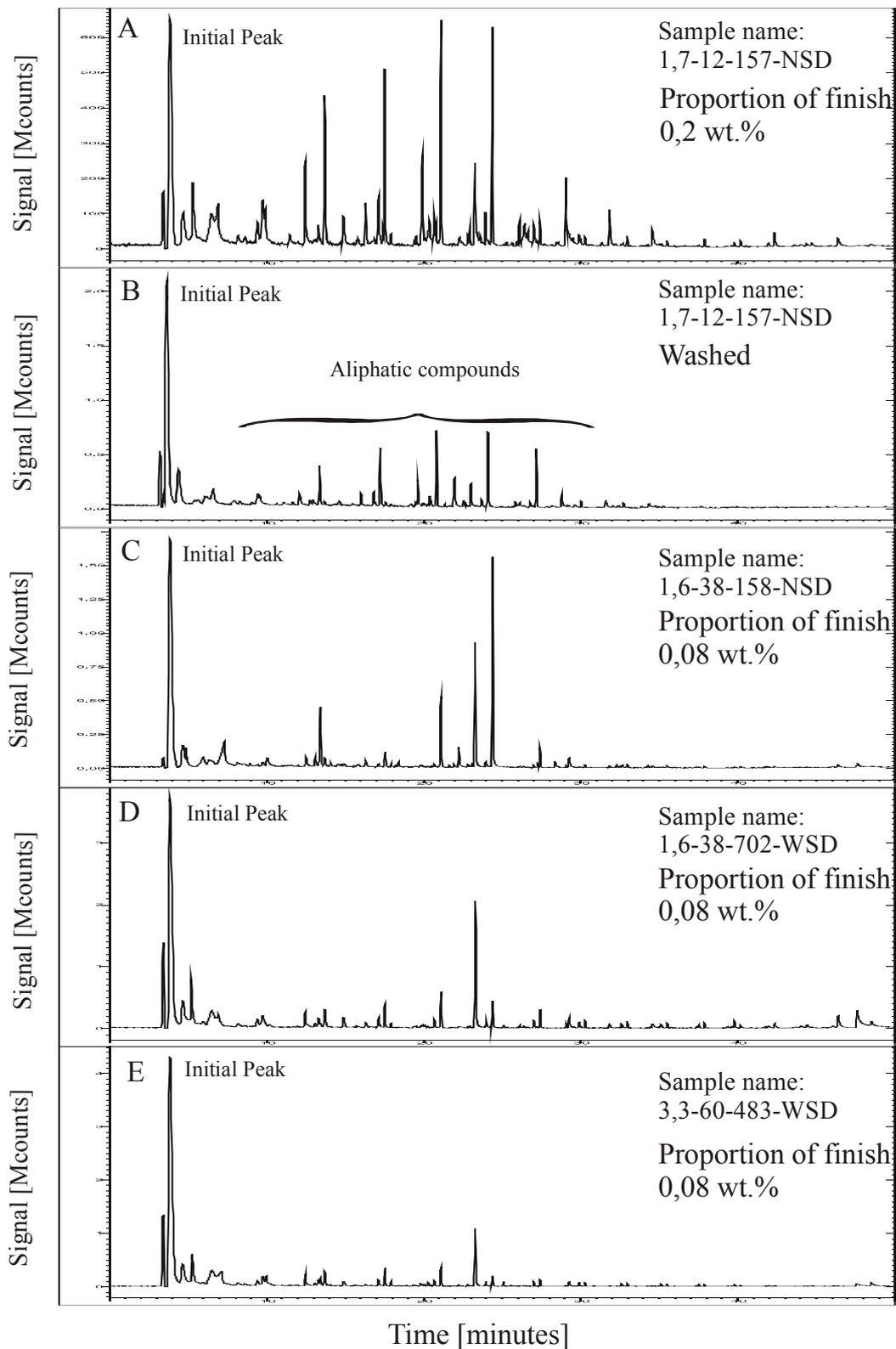


Abb. 5-14 MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von PET-Fasern mit unterschiedlichen Avivagenbelegungen

Auch bei höheren Verschwelungstemperaturen wurden die Peakhöhen der aliphatischen Verbindungen mit denen der anderen Komponenten verglichen. Bei 485°C Maximaltemperatur ist die Änderung der Peakhöhenverhältnisse ähnlich stark ausgeprägt wie bei 200°C. Bei 280°C und 385°C zeigt sie sich allerdings nicht. Die Ergebnisse sollen an dieser Stelle nicht noch einmal grafisch dargestellt werden.

### 5.2.2.2 Polyamid

#### Abbaukomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Abb. 5.15 und 5.16 zeigen Gegenüberstellungen der GC/MS-Analysen verschwelter Polyamid 6 und Polyamid 6.6-Proben bei verschiedenen Probertemperaturen.

Mit Zahlen markiert wurden auch hier wiederum nicht alle identifizierten Substanzen, sondern nur eine Auswahl, die einen Überblick über die auftretenden Verbindungsklassen geben soll.

Zunächst ist zu erkennen, dass sich bei beiden Polyamidtypen die Anzahl der im Spektrum auftretenden Peaks zwischen 200°C und 385°C massiv erhöht. Die Unterschiede zwischen den 385°C- und 485°C-Messungen sind dagegen vergleichsweise gering.

Die identifizierten Verbindungstypen unterscheiden sich bei variierender Probertemperatur kaum. Die bei 200°C-285°C Verschmelzungstemperatur austretenden Komponenten sind zumeist auch bei höheren Temperaturen noch im Spektrum zu finden.

Etwas gesondert betrachtet werden muss die Analyse der Polyamid 6.6-Probe bei 200°C. Zu den größten Peaks im Chromatogramm zählen hier die als *Butanal*, *1-Butanol*, *3-methyl-Butanal* und *2-ethenyl-Butenal* identifizierte Analyten, die weder bei höheren Probertemperaturen noch beim Polyamid 6 in solcher oder ähnlicher Weise auftreten.

Beim Polyamid 6 tritt das Monomer *Caprolactam* als mit Abstand dominantester Peak auf mit ungefähr gleicher Intensität bei 385°C und 485°C. Andere Komponenten, wie *1-ethenyl-2-Pyrrolidinone* und *Pyridine*, die vor dem *Caprolactam* eluieren, nehmen mit zunehmender Probertemperatur in ihrer Intensität zu. Analyten, die später als das *Caprolactam* eluieren, treten mit zunehmender Temperatur in geringerer Konzentration auf – so werden die Substanzen mit den Peak Nr. 20, 22, 23, 24, 25 bei 485°C nur noch über Massenspursuche oder gar nicht mehr gefunden.

*Caprolactam* tritt beim PA 66 zwar auch als Abbaukomponente auf, jedoch in deutlich geringerem Maße.

Die größten Peaks im Spektrum bei 385°C und 485°C sind hier das *Hexanedinitrile* und das *Cyclopentanone*.

Im schwerflüchtigen Bereich treten beim PA 6.6 bei 385°C Probertemperatur eine Reihe aus 5-gliedrigen –Kohlenstoffringen aufgebauten Verbindungen mit Ketongruppen auf (Peak Nr. 23, 24, 25), deren Intensität bei 485°C deutlich reduziert ist. Ähnliches gilt auch für Peak Nr. 26 (*1,8-Naphtalenediamine*). Dahingegen nehmen die Konzentrationen leicht- bis mittelflüchtige Analyten, wie z.B. Peak Nr. 8, 10, 12, 16 mit steigender Temperatur zu.

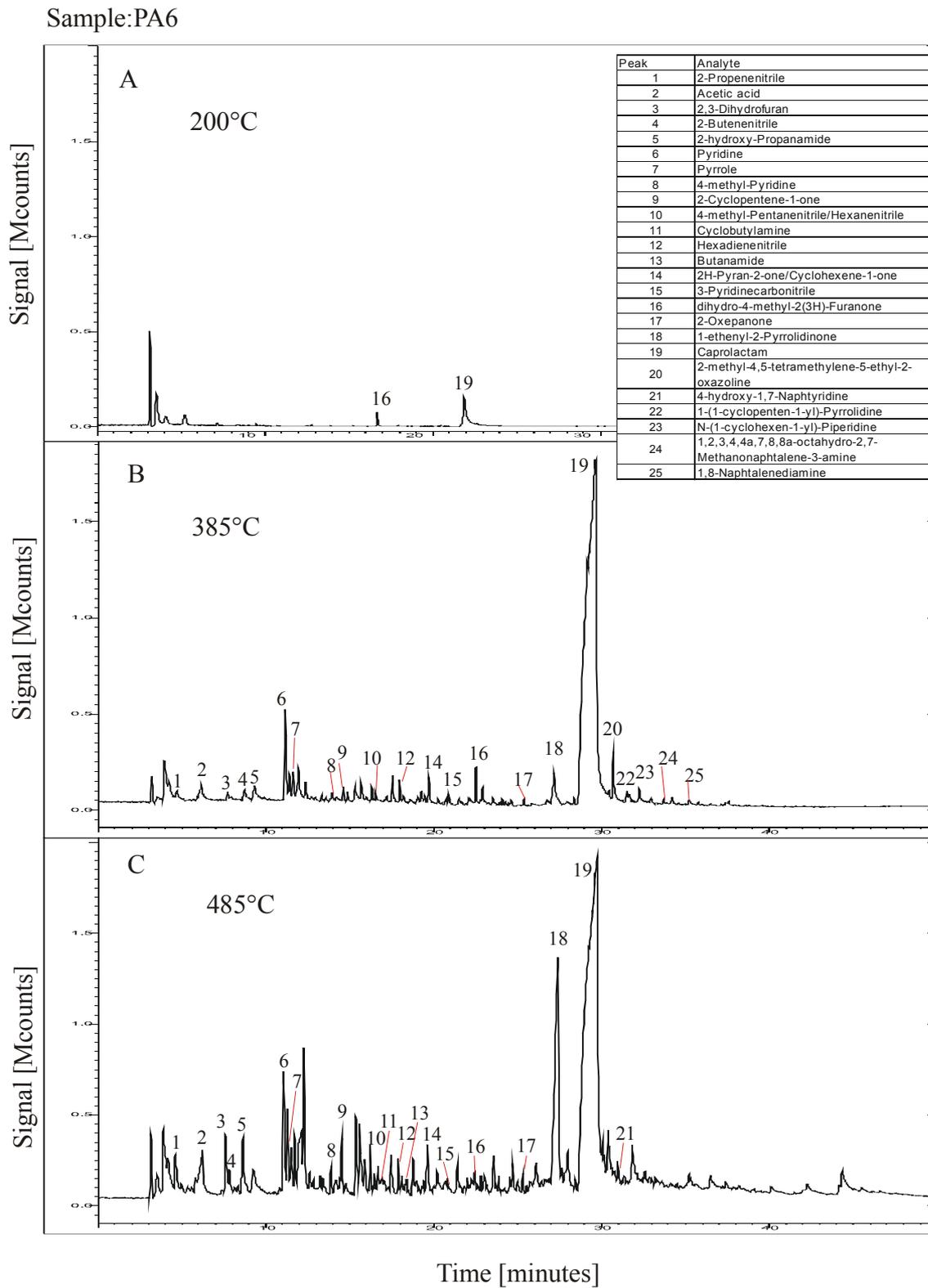


Abb. 5-15 MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von Polyamid 6 bei unterschiedlichen Probertemperaturen

## Sample PA6.6

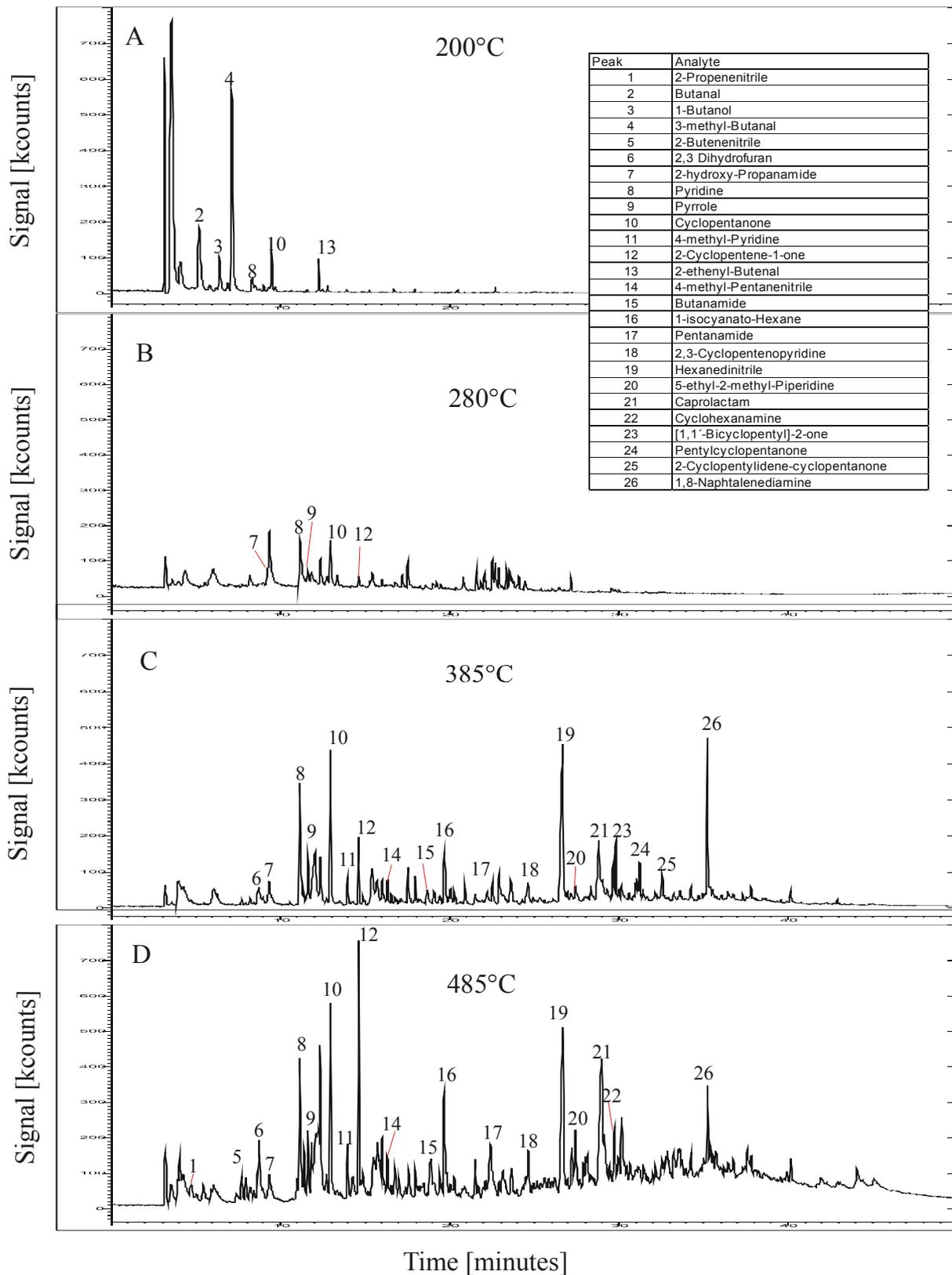


Abb. 5-16 MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von Polyamid 6.6 bei unterschiedlichen Probestemperaturen

Alle weiteren beim thermischen Abbau der beiden Polyamidtypen identifizierten Verbindungen sind nach Klassen geordnet im Anhang aufgelistet (Tab.7.2-7.5, Kap.7.1).

Ähnlich zum PET treten auch hier häufig 5-6-gliedrige Ringverbindungen – teilweise auch mit Ketonseitengruppen - auf. Aromatische Verbindungen kommen deutlich seltener als beim PET vor. Oftmals sind Stickstoffheteroatome in die Ringe eingelagert, so dass Pyridin- und Pyrrolverbindungen entstehen.

Auftretende aliphatische Verbindungen weisen zumeist Nitril-, aber auch Amid-, Amin-, und Cyangruppen auf.

Bei beiden Polyamidtypen wird fast die gleiche Anzahl thermischer Abbaukomponenten identifiziert. Allerdings treten beim PA 6 deutlich mehr heterocyclische Stickstoffverbindungen auf, während beim PA6.6 mehr Cycloalkane gefunden werden.

### 5.2.3 Reproduzierbarkeit der GC-MS-Analysen

Der Vergleich mehrerer unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführter Analysen liefert eine Aussage über die Reproduzierbarkeit des Verschmelzungsprozesses bzw. über die Reproduzierbarkeit der analytischen Methode.

Abb. 5.17 stellt vergleichend drei Analysen mit identischen Messparametern dar. Der Übersicht halber wurde wiederum nur ein Teil der Peaks mit Zahlen beschriftet. Identische Analyten wurden in jedem der Graphen mit der gleichen Nummer versehen.

Bei jedem der drei Analysenläufen traten die gleichen Komponenten im Abbauspektrum auf. Einzig die Intensitäten der einzelnen Peaks variieren von Messung zu Messung.

Der Vergleich der Retentionszeit der einzelnen Analyten zeigt, dass die Abweichungen hier im Bereich weniger Sekunden (0-3s) liegen.

Sample: PET 1,7-12-157NSD      SPME-fibre: 75µm Carboxen/PDMS  
Maximum smouldering temperature: 385°C

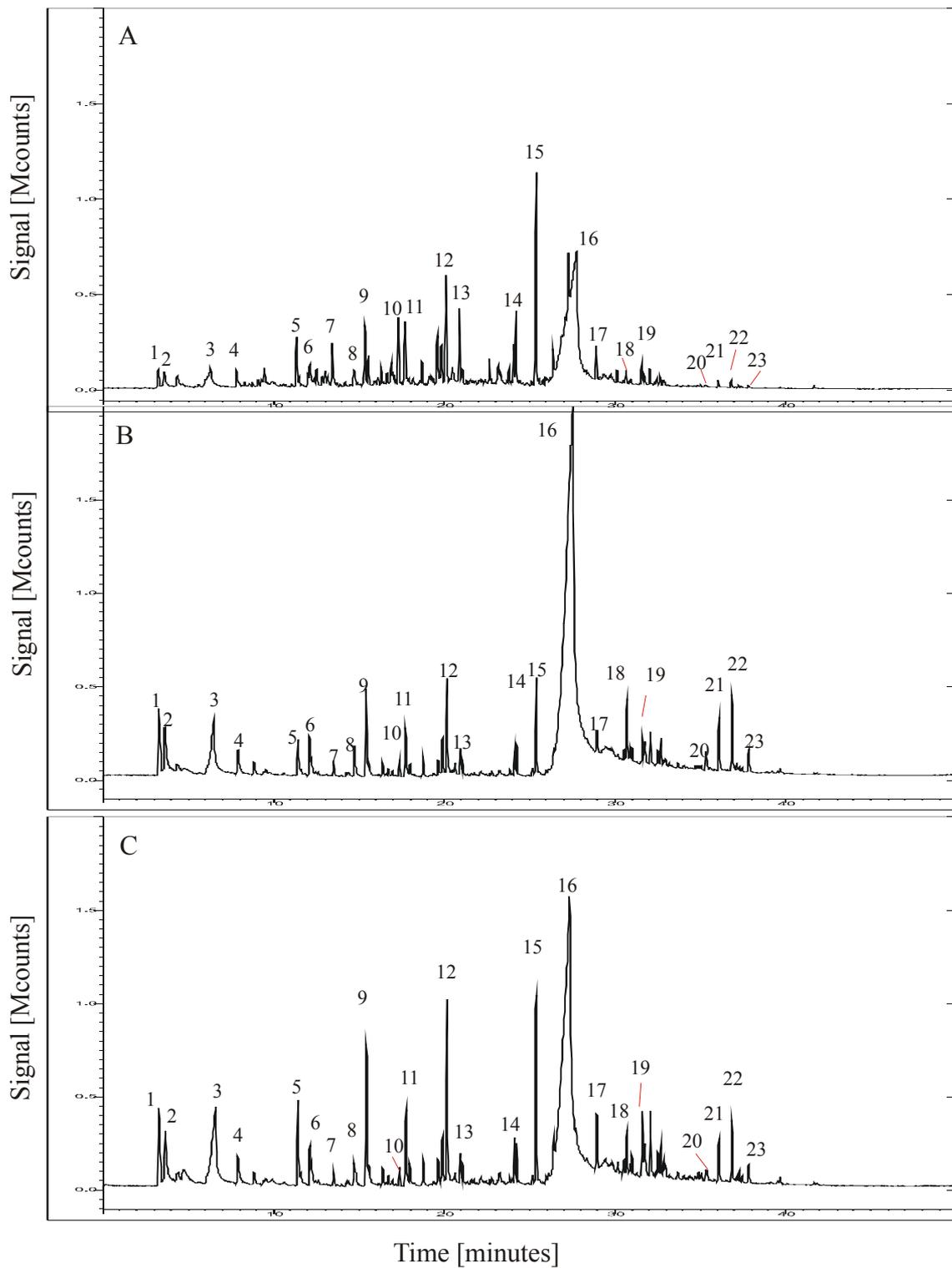


Abb. 5-17 MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier Analysenläufe, die mit identischen Messparametern durchgeführt wurden

## 5.3 HRGC-SOMSA-Messungen

### 5.3.1 Sensor-MS-Korrelation

Zur zeitlichen Korrelation der MS- und der Sensorsignale wurden die Zeitwerte der Maxima einiger MS-Peaks, Sensorpeaks und Maxima der Zeitableitung des Sensorsignals gegenübergestellt.

Betrachtet wurden dabei Substanzen, die über einen möglichst großen Retentionszeitbereich verteilt eluieren und die möglichst verschiedene Molekülstrukturen aufweisen.

In Tabelle 5.3 sind die MS- und die Sensor - Retentionszeiten einiger aliphatischer Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und einiger cyclischer bzw., heterocyclischer Verbindungen mit verschiedenen Seitenketten aufgelistet. Berechnet wurden die Zeitdifferenzen zwischen dem Maximum des MS-Signals und dem Maximum der Zeitableitung bzw. dem Maximum des Sensorpeaks.

Zinndioxidschicht GGS1330					
Substanz	Retentionszeit (am Peakmaximum) [min]			Retentionszeitdifferenz [min]	
	MS	zeitl. Ableitung Sensorsignal	Sensor	Zeitableitung - MS	Sensor - MS
Pentanal	9,76	9,73	9,81	-0,03	0,05
Pyridine	11,14	11,14	11,23	0	0,09
1,2-Cyclopentandiol	11,35	11,36	11,41	0,01	0,06
Pyrrole	11,63	11,64	11,7	0,01	0,07
Cyclopentanone	12,97	12,96	13,02	-0,01	0,05
Hexanal	13,69	13,68	13,75	-0,01	0,06
Hexanol	16,3	16,32	16,38	0,02	0,08
Heptanal	17,32	17,32	17,37	0	0,05
2(5H)-Furanone	17,73	17,74	17,82	0,01	0,09
Benzaldehyde	19,59	19,6	19,7	0,01	0,11
2H-Pyran-2-one	19,84	19,9	19,94	0,06	0,1
Heptanol	19,93	19,93	20,01	0	0,08
<i>Phenol</i>	<i>20,11</i>	<i>20,39</i>	<i>20,59</i>	<i>0,28</i>	<i>0,48</i>
Octanal	21,11	21,1	21,15	-0,01	0,04
Octanol	23,26	23,34	23,44	0,08	0,18
Nonanal	24,38	24,41	24,46	0,03	0,08
Benzoic acid, ??? ester	25,34	25,45	25,5	0,11	0,16
Nonenal	26,1	26,16	26,24	0,06	0,14
(E)2-Decenal	29,06	29,21	29,34	0,15	0,28

Tab. 5-3 Zeitliche Korrelation der Sensor- und der MS-Retentionszeiten für den Sensortyp GGS 1330

Wolframtrioxidschicht W330					
Substanz	Retentionszeit (am Peakmaximum) [min]			Retentionszeitdifferenz [min]	
	MS	zeitl. Ableitung Sensorsignal	Sensor	Zeitableitung - MS	Sensor - MS
1,2-Cyclopentandiol	11,35	11,34	11,41	-0,01	0,06
Pyrrrole	11,63	11,64	11,69	0,01	0,06
Cyclopentanone	12,97	12,97	13,02	0	0,05
Hexanal	13,69	13,7	13,75	0,01	0,06
Heptanal	17,52	17,54	17,59	0,02	0,07
2H-Pyran-2-one	19,72	19,71	19,83	-0,01	0,11
<i>Phenol</i>	20,11	20,51	20,6	0,4	0,49
Octanal	21,11	21,11	21,15	0	0,04
Octanol	23,26	23,36	23,46	0,1	0,2
Nonanal	24,38	24,41	24,48	0,03	0,1
Nonenal	26,1	26,18	26,27	0,08	0,17
(E)2-Decenal	29,01	29,2	29,32	0,19	0,31
Bicyclopentylone	29,81	29,92	30,03	0,11	0,22
Pentylcyclopentanone	31,23	31,4	31,52	0,17	0,29

Tab. 5-4 Zeitliche Korrelation der Sensor- und der MS-Retentionszeiten für den Sensortyp W330

Bei beiden Schichttypen ist zu erkennen, dass insbesondere die Maxima der Zeitableitung gut mit den MS-Signalen korrelieren. Bis zu Retentionszeiten von ca. 24 Minuten liegt die Zeitdifferenz zwischen der Zeitableitung und dem MS-Signal zwischen 0,5 und 2 s. Danach erhöht sie sich beträchtlich bis zu 0,17 min (ca. 11 s).

Die Zeitdifferenz zwischen dem eigentlichen Sensorsignal und dem MS-Signal ist deutlich größer und variiert auch stärker. Im Mittel beträgt sie 0,14 min, wobei die Abweichung zu höheren Retentionszeiten hin zunimmt.

Für einige bestimmte Substanzen ist die zeitliche Abweichung des Sensorsignals vom MS-Signal besonders groß oder besonders schwer zuzuordnen. Bei einigen aliphatischen Alkoholen (*Heptanol*, *Octanol*) reagiert die sensitive Schicht verzögert. Im Vergleich zu den anderen im gleichen Retentionszeitbereich eluierenden Substanzen sind die Zeitdifferenzen deutlich größer. Nicht eindeutig bestimmbar ist die Sensorreaktion auf *Phenol* (in der Tabelle kursiv markiert). Das MS-Peak-Maximum des *Phenols* liegt bei 20,11 Minuten. Alle verwendeten Sensoren reagieren ca. 15-20 s später mit einem sehr langsamen Signalanstieg. Hier besteht die Möglichkeit, dass die Sensoren tatsächlich sehr verzögert auf das *Phenol* oder evtl. auf das kurze Zeit später eluierende *Benzonitrile* reagieren, wobei auch hier keine eindeutige zeitliche Zuordnung erfolgen kann (s. dazu Kap. 5.3.3.1, Abb.5.31, 5.32).

### 5.3.2 Beurteilung der Sensorreaktion

Halbleitersensoren hinter einer gaschromatografischen Trennsäule sind einem zeitlich rasch variierendem Gasangebot ausgesetzt. Die Halbleiteroberfläche wird mit oft schnell hintereinander eluierenden und teilweise sich überlagernden Substanzen beaufschlagt. Die

tatsächliche Beurteilung der Sensorreaktion auf eine Einzelsubstanz wird dadurch erschwert.

Bei statischem Gasangebot wird üblicherweise die relative Leitwertänderung und/oder die Anfangssteigung des Sensorsignals zur Auswertung herangezogen.

Die Beurteilung der Sensorreaktion auf die Einzelsubstanzen bei HRGC/SOMSA-Messungen muss unter mehreren Aspekten erfolgen:

1. Mehrere, die Halbleiteroberfläche gleichzeitig erreichende Substanzen können miteinander reagieren und somit eine veränderte Reaktion des Sensors – im Vergleich zur Reaktion auf die Einzelsubstanzen – hervorrufen.
2. Während einer GC-Analyse steigt die Grundlinie des Sensors normalerweise an, da – besonders im schwererflüchtigen Bereich – die Analyten nur noch sehr langsam desorbieren. Dadurch nimmt die relative Leitwertänderung – bei gleichbleibender absoluter Leitwertänderung – stetig ab.
3. Bei statischem Einzelgasangebot zeigt das Sensorsignal eine Kurvenform  $S(x) \propto (1 - e^{-x})$ , die für größer werdendes  $x$  gegen eine Konstante konvergiert und es kann die relative Leitwertänderung zur Auswertung herangezogen werden. Bei dem kurzzeitigen, peakförmigen Gasangebot hinter einer GC-Säule kann der Leitwert des Sensors nicht seinen Endwert erreichen. Das zur Ermittlung der absoluten, bzw. relativen Leitwertänderung herangezogene Peakmaximum befindet sich somit an einer beliebigen Stelle auf der ansteigenden Flanke des Sensorsignals. Durch die gas- und sensorabhängige Reaktionsgeschwindigkeit auf der Halbleiteroberfläche und durch die säulenbedingten unterschiedlichen Peakformen, korreliert das ermittelte Peakmaximum nicht mehr mit dem bei Einzelgasangebot ermitteltem Leitwertmaximum und kann somit nur noch bedingt zur Beurteilung des Sensorsignals herangezogen werden.

Zum Vergleich verschiedener Auswertemethoden werden Abb.5.19-5.22 das Sensorsignal, die zeitliche Ableitung des Signals, die absolute und die relative Peakhöhe für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sensortypen gegenübergestellt.

Zunächst ist die oftmals schlechte Auflösung der Sensorsignale im Vergleich zu den MS-Signalen zu erkennen. Eine Vielzahl der Peaks weist eine oder mehrere Schultern auf, was darauf hindeutet, dass sich hier mehrere Substanzen überlagern. Insbesondere bei den  $WO_3$ -Schichten steigt das Grundliniensignal während des Analysenlaufs um mehr als 100% an.

Eine deutlich bessere Auftrennung der Peaks erhält man durch die Auswertung der Zeitableitung des Sensorsignals. In fast allen Fällen korreliert die Höhe der Steigung auch gut mit der absoluten Peakhöhe, allerdings gilt dies nicht für Substanzen, die entweder besonders langsam mit der Oberfläche reagieren, wie z. B. *Phenol* oder z. B. für Carbonsäuren, deren Peaks auf der verwendeten Trennsäule ein starkes „fronting“ aufweisen (Peak Nr. 5 (*acetic acid*)).

Die Korrelation von absoluter und relativer Peakhöhe hängt direkt mit dem Grundlinienanstieg des Sensorsignals während des Analysenlaufs zusammen (Abb. 5.19-5.22). Der prozentuale Grundlinienanstieg ist in die Graphen für die jeweilige sensitive Schicht eingetragen. Es zeigt sich, dass die Grundlinie der  $SnO_2$ -Schichten schwächer ansteigt als die der  $WO_3$ -Schichten. Besonders groß ist der Unterschied zwischen dem GGS 1330 (8% Grundlinienanstieg) und dem W 330 (440% Grundlinienanstieg). Entsprechend ist auch der Zusammenhang von absoluter und relativer Peakhöhe beim W 330 für fortschreitende Retentionszeiten nicht mehr gegeben.

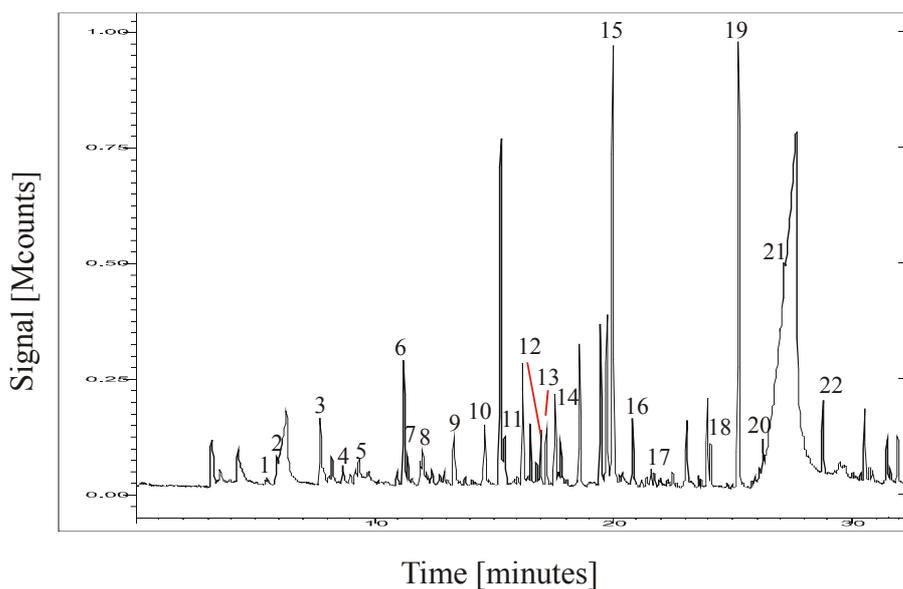
Die Berechnung von absoluter Peakhöhe, relativer Peakhöhe und relativer Leitwertänderung erfolgt nach:

absolute Peakhöhe=(Leitwert am Peakmaximum)-(Leitwert am Peakfußpunkt)

relative Peakhöhe=
$$\frac{(\text{Leitwert am Peakmaximum})-(\text{Leitwert am Peakfußpunkt})}{(\text{Leitwert am Peakfußpunkt})}$$

relative Leitwertänderung=
$$\frac{\text{momentaner Leitwert des Sensors}}{\text{Grundleitwert an Raumluft}}$$

Sample: PET 1,7-12-157-NSD  
maximum smouldering temperature: 485°C



Peak	Analyte
1	2-Butenal
2	unknown
3	2,3-Dihydrofuran
4	unknown
5	Pentanal
6	1,2-Cyclopentandiol
7	unknown
8	unknown
9	Hexanal
10	2-Cyclopentene-1-one
11	unknown
12	Styrene
13	Heptanal
14	unknown
15	Phenol
16	Octanal
17	unknown
18	Nonanal
19	1-phenyl-1,2-Propandione
20	unknown
21	Decanal
22	Benzoic acid, ??? ester

Abb. 5-18 MS-Chromatogramm: Abbaukomponenten von PET bei 485°C maximaler Proben-temperatur, Anreicherung auf 75 µm Car/PDMS

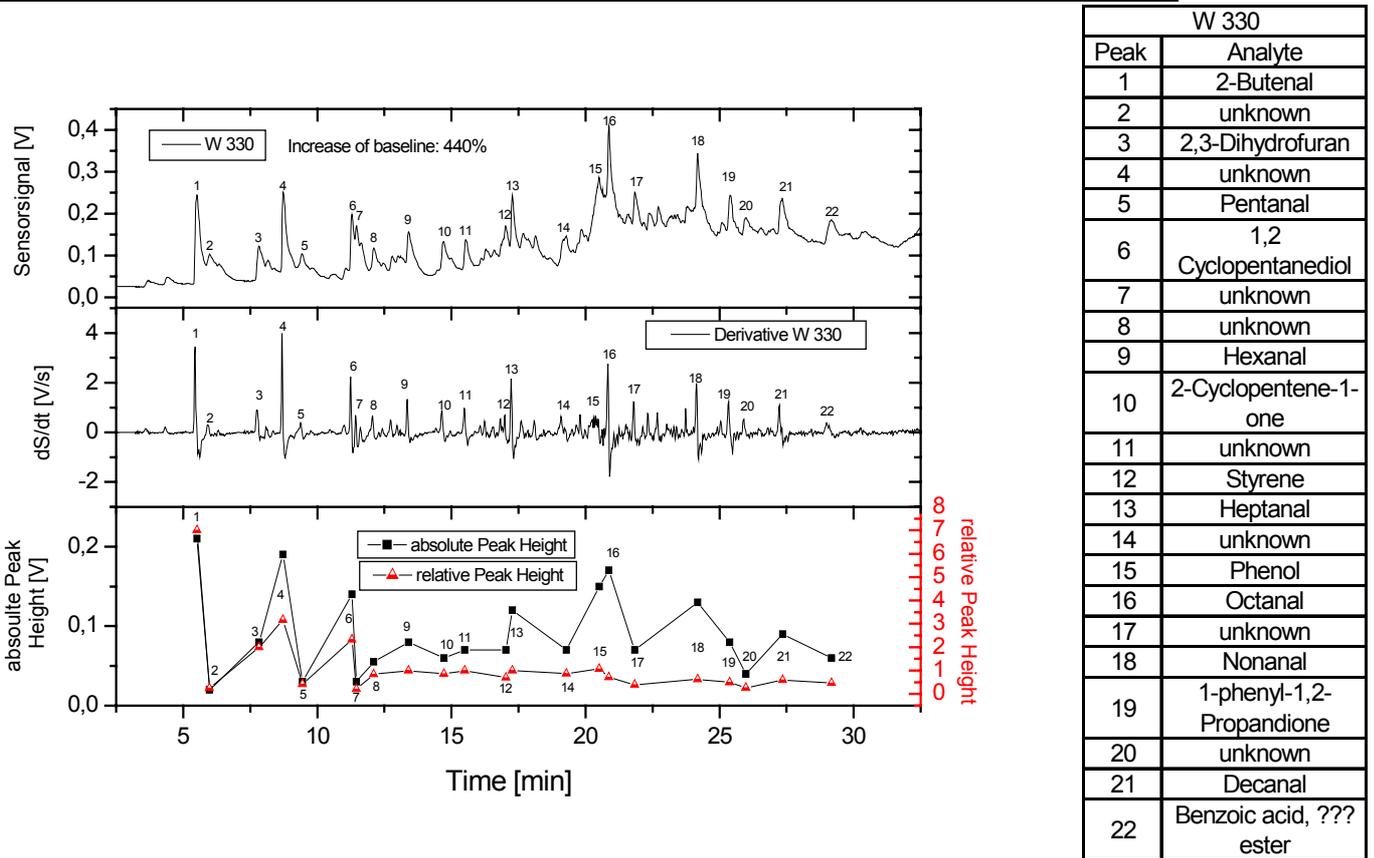


Abb. 5-19 Sensor-Chromatogramm: Gegenüberstellung von relativem Leitwert, zeitliche Ableitung des relativen Leitwerts, absoluter Peakhöhe und relativer Peakhöhe für den Sensortyp W 330

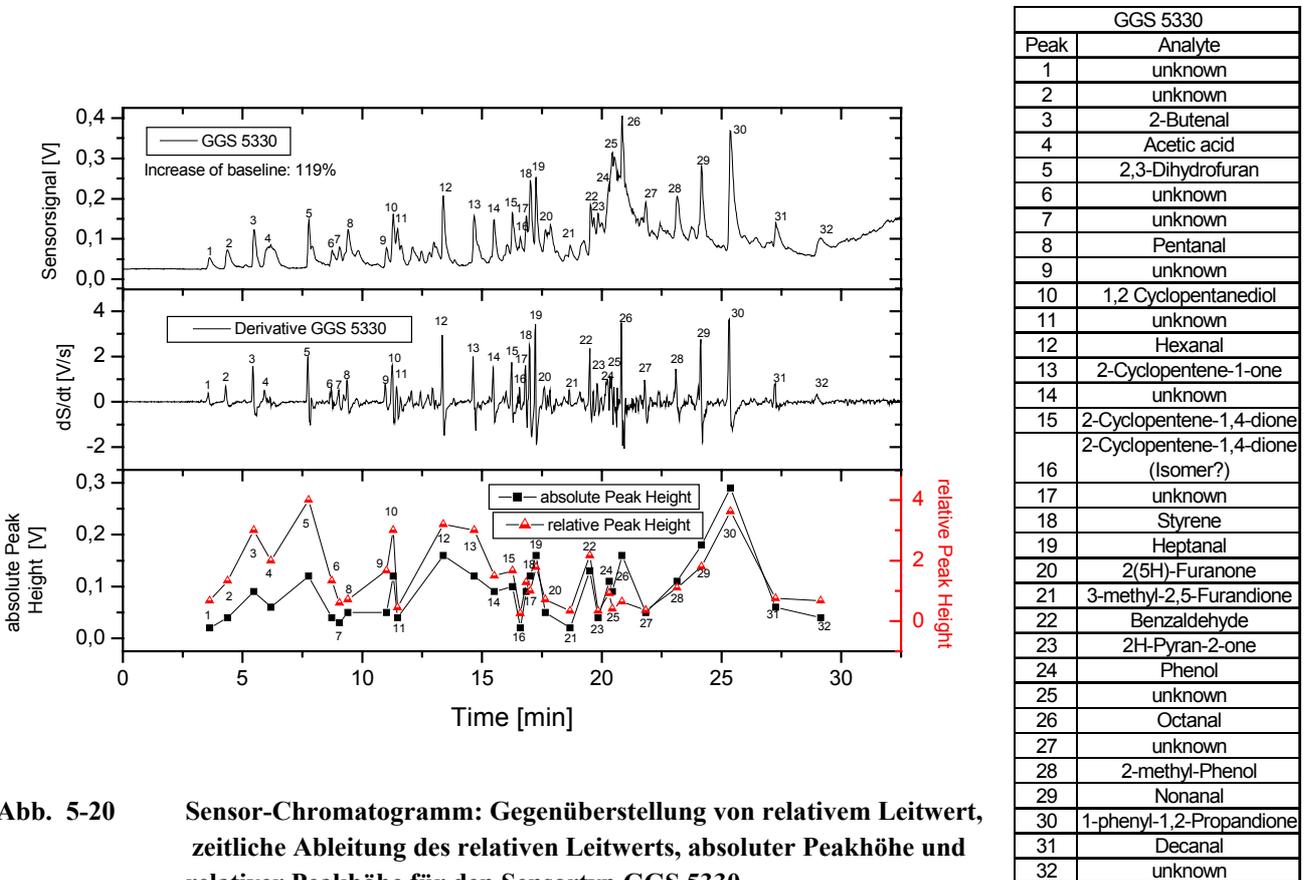


Abb. 5-20 Sensor-Chromatogramm: Gegenüberstellung von relativem Leitwert, zeitliche Ableitung des relativen Leitwerts, absoluter Peakhöhe und relativer Peakhöhe für den Sensortyp GGS 5330

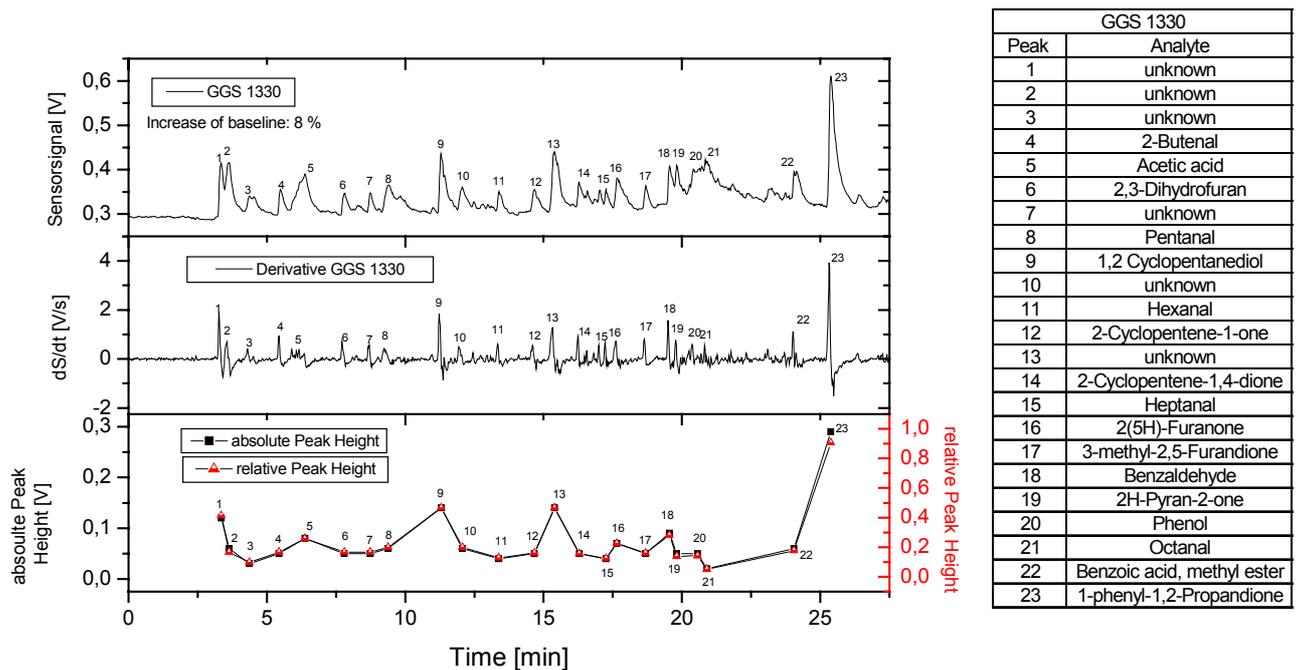


Abb. 5-21 Sensor-Chromatogramm: Gegenüberstellung von relativem Leitwert, zeitliche Ableitung des relativen Leitwerts, absoluter Peakhöhe und relativer Peakhöhe für den Sensortyp GGS 1330

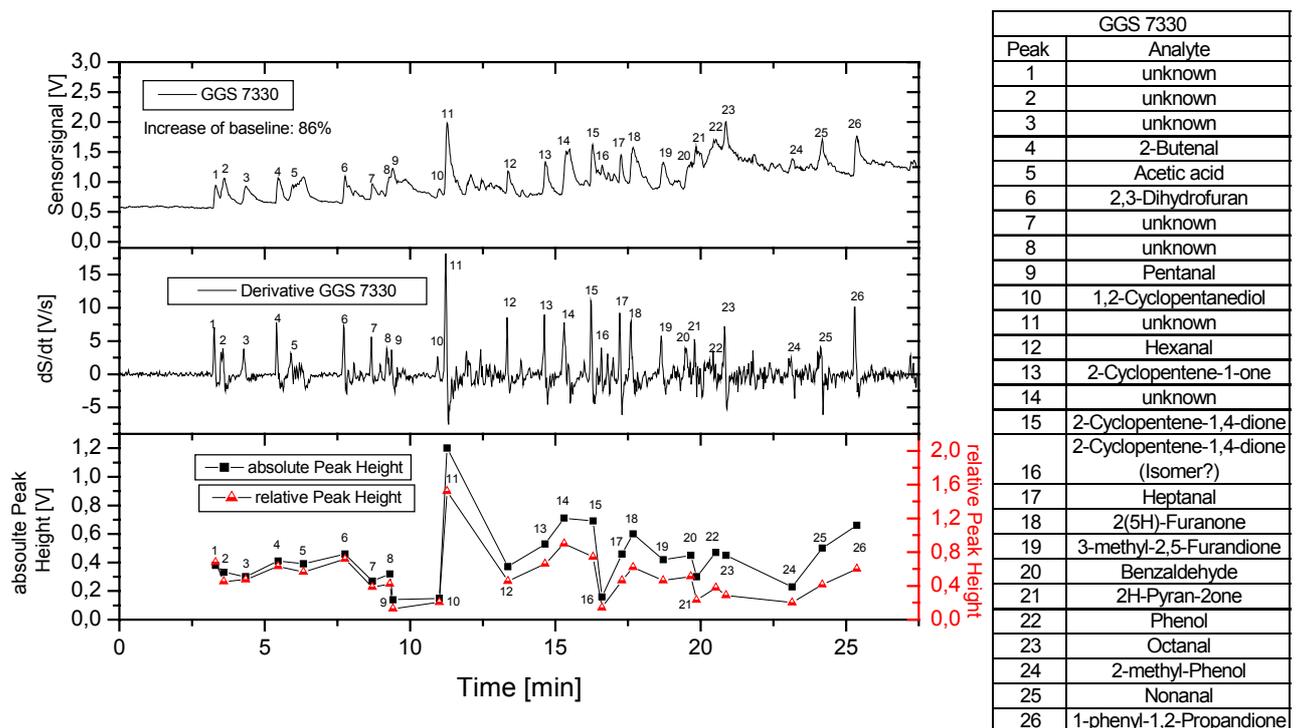


Abb. 5-22 Sensor-Chromatogramm: Gegenüberstellung von relativem Leitwert, zeitliche Ableitung des relativen Leitwerts, absoluter Peakhöhe und relativer Peakhöhe für den Sensortyp GGS 7330

Weiterhin muss für die quantitative Beurteilung des Sensorsignals das Signal-Rausch Verhältnis und die Relation zwischen Sensorsignal und MS-Signal betrachtet werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stand die qualitative Auswertung der Sensorsignale im Vordergrund, da eine präzise quantitative Analyse ohnehin nur durch ein definiertes Einzelgasangebot möglich ist.

Eine quantitative Abschätzung der Sensorreaktion erfolgt, indem die Peakhöhe der Zeitableitung mit der Peakhöhe des MS-Signals verglichen wird. Dazu wird die y-Achse jeweils in drei Intervalle aufgeteilt. Je nachdem in welchen Intervallen das Maximum der Sensorzeitableitung und das Maximum des zugehörigen MS-Peaks liegen, erfolgt die Beurteilung der Sensorsignale in 5 Kategorien (++ sehr stark, +stark,  $\emptyset$  mittel, - schwach, -- sehr schwach). (S. dazu Anhang Tab. 7.6 – 7.8)

Beachtet werden muss bei dem beschriebenen Verfahren, dass man immer nur die Peaks einer Messung relativ zueinander vergleicht. Außerdem kann die Peakhöhe der Zeitableitung nicht für alle Substanzen als Maß für die Sensorreaktion herangezogen werden, auch ist die Peakhöhe des MS-Signals nicht für alle Analyten proportional zur Konzentration.

In den folgenden Kapiteln wird zur Darstellung und Beurteilung der Sensorreaktion stets die Zeitableitung der relativen Leitwertänderung herangezogen, da sie die beste zeitliche Zuordnung der Sensorpeaks zu den MS-Peaks ermöglicht. Zudem steht das Maximum der Zeitableitung für fast alle Substanzen in direktem Zusammenhang mit der absoluten Peakhöhe des Sensors und kann daher auch zur Beurteilung der Sensitivität des Sensors dienen. Ein Ausnahmefall wird in Kap. 5.3.3.1-Sensorreaktion auf *Phenol* gesondert dargestellt.

### 5.3.3 Sensorreaktion

Die Auswertung der Sensordaten erfolgt hauptsächlich unter folgenden Gesichtspunkten:

1. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse
2. Zusammenhang zwischen Molekülmasse und Sensorreaktion
3. Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Sensorreaktion

Die Ergebnisse werden zunächst getrennt für die beiden Kunststoffarten dargestellt und Kap. 5.3.3.4 zusammengefasst.

#### 5.3.3.1 Thermische Abbaukomponenten PET

##### Reproduzierbarkeit

Um zuverlässige Aussagen über die Zusammenhänge von Molekülstruktur bzw. Molekülmasse und Sensorreaktion zu erhalten, muss zunächst die Reproduzierbarkeit der Detektionseigenschaften des Sensors bezgl. der verschiedenen Einzelkomponenten betrachtet werden. Dazu werden in den Abb. 5.24-5.27 Messdaten miteinander verglichen, die unter exakt gleichen oder ähnlichen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden.

Untereinander dargestellt sind jeweils die Zeitableitungen des relativen Leitwertsignals des gleichen Sensortyp. Die Sensordaten müssen jeweils mit den zugehörigen MS-Chromatogrammen verglichen werden, um Änderungen der Sensor-Detektionseigenschaften von Änderungen der Analytkonzentrationen zu trennen.

Verglichen werden Analysen der PET-Abbaukomponenten bei 385°C und 485°C, die in verschiedenen Zeitabständen durchgeführt wurden. Markiert wurden der Übersicht halber nur eine Auswahl von Peaks, anhand derer die Reproduzierbarkeit der Messungen gut dargestellt werden kann.

In allen drei Analysenläufen werden im MS-Chromatogramm exakt die gleichen Substanzen identifiziert. Allerdings ist die Variation in der Peakhöhe – unabhängig von der Verschwelungstemperatur – teilweise erheblich. In relativ konstanter Konzentration liegen nur die Substanzen Nr. 3,4,6,9,13,19 vor (s. Abb. 5.23).

Sample: PET 1,7-12-157-NSD

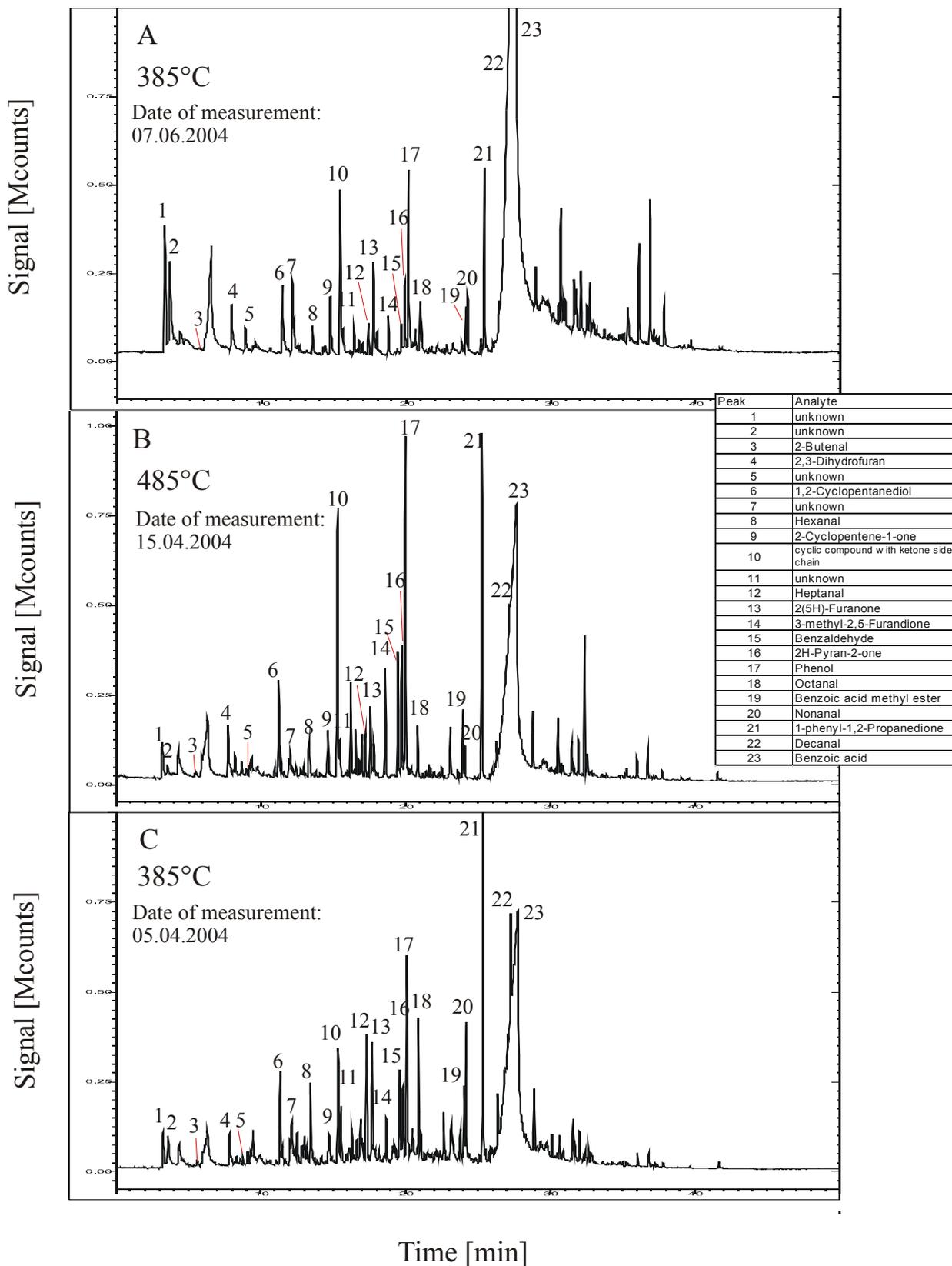
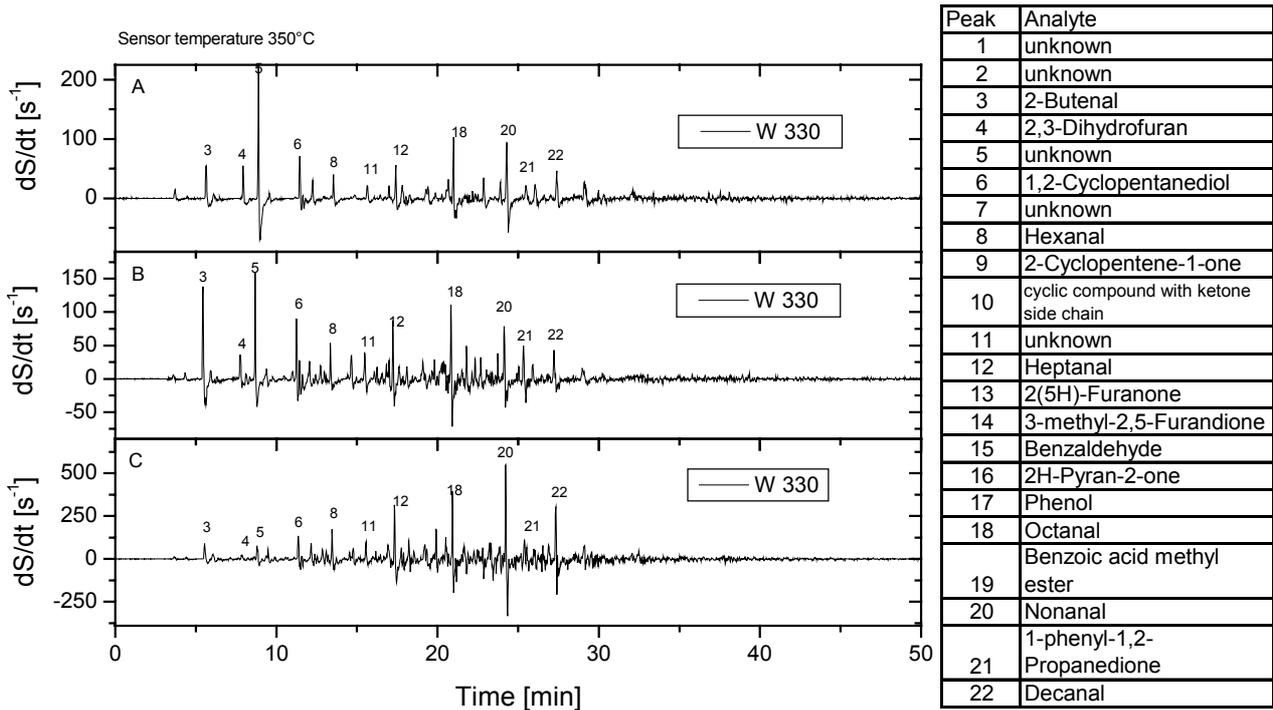


Abb. 5-23: MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier PET-Analysen für den Abgleich mit den Sensorchromatogrammen in den Abb. 5.24-5.27 zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion, Anreicherung auf 75 µm Car/PDMS

Bei der Beurteilung der Stabilität der Sensorschichten kann man zwei Kriterien definieren.

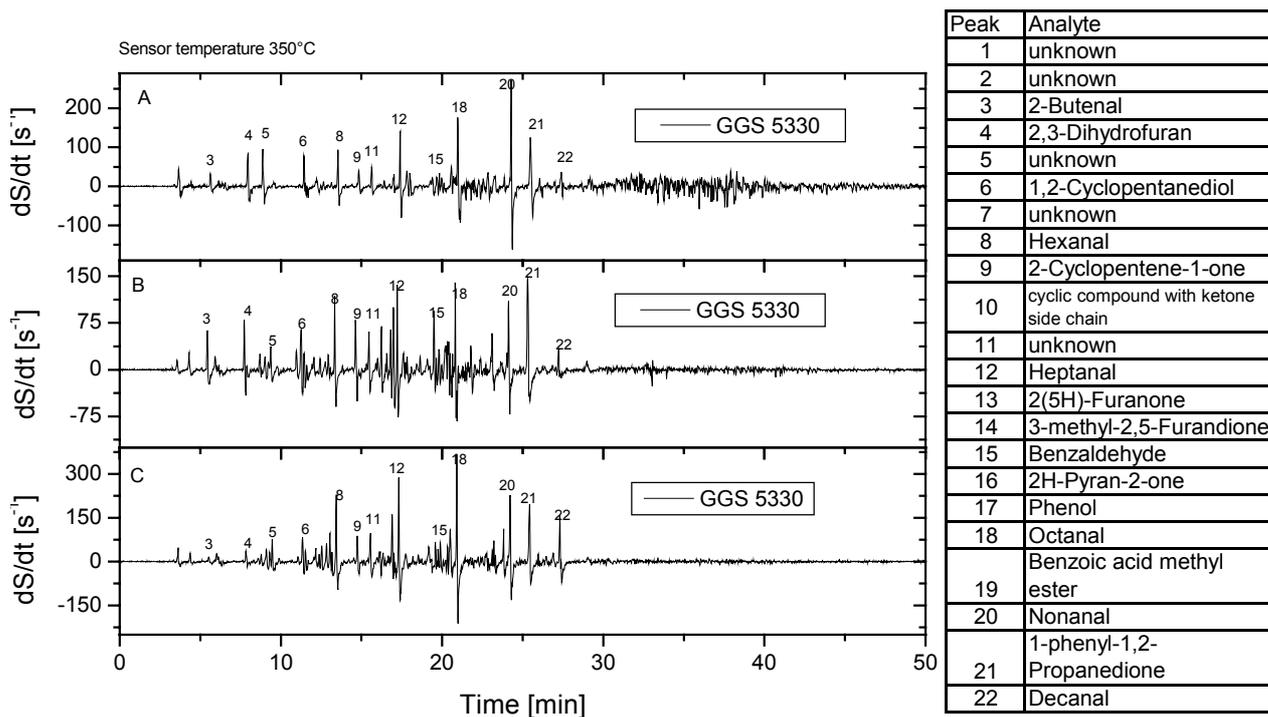
1. Der Sensor ist „stabil selektiv“, d.h. er reagiert über den betrachteten Zeitraum hinweg stets auf die gleichen Verbindungen
2. Der Sensor ist „stabil sensitiv“, d.h. er reagiert stets auch in ungefähr gleichem Maße auf die gleiche Substanz

In Abb. 5.24 ist zu erkennen, dass der Wolframoxidsensor W330 über einen Zeitraum von ca. 2 Monaten insbesondere für die Aldehyde (Peak Nr 8,12,18,20,22) beide Kriterien erfüllt. Die Steigungswerte auf der y-Achse sind ungefähr proportional zur Intensität des MS-Signals. Allerdings verändert sich seine Sensitivität auf die leichter flüchtigen Substanzen (Peak Nr. 3,4,5) im betrachteten Zeitraum um mehrere 100%.



**Abb. 5-24** Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PET (Sensortyp W 330)

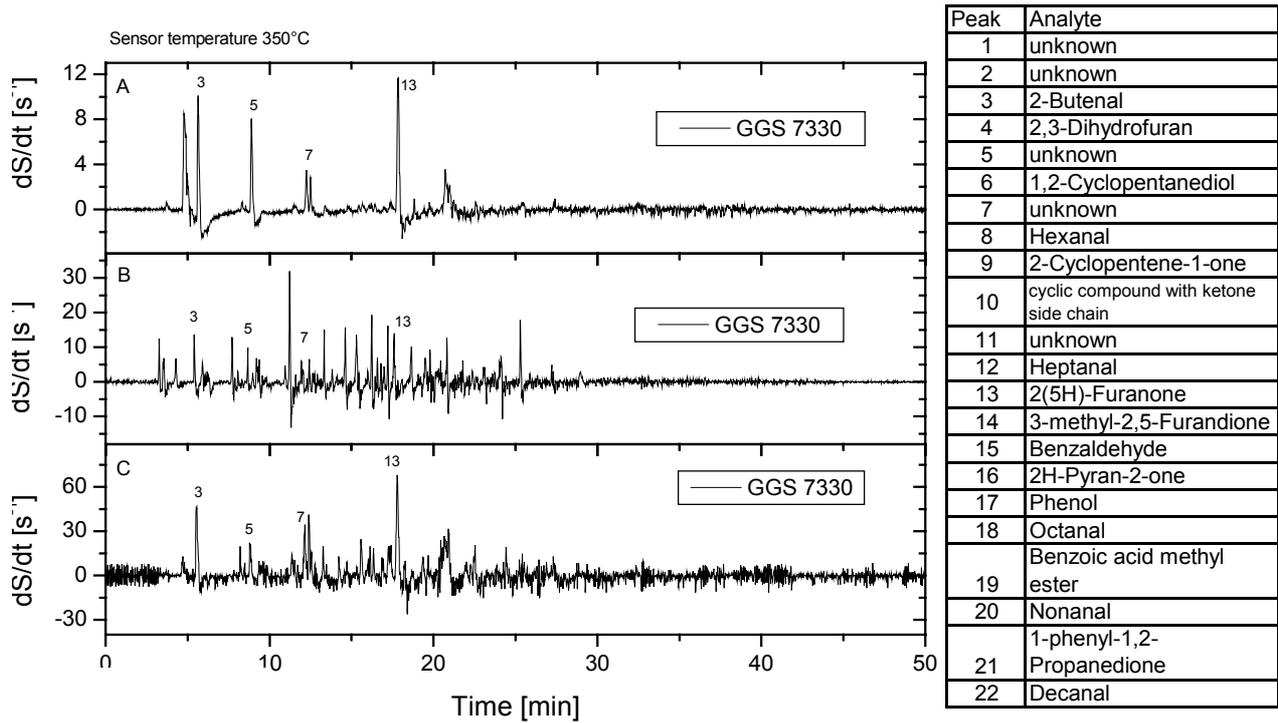
Der GGS 5330 zeigt in vielen Bereichen das gleiche Verhalten wie der W330. Beide  $WO_3$ -Schichten reagieren auf die Analyten Nr. 3 und 4 bei der Messung vom 15.4. besonders stark, obwohl die Konzentration der beiden Substanzen bei allen drei Messungen ziemlich konstant bleibt. Auch der GGS 5330 erweist sich als „stabil sensitiv“ auf die Aldehyde, dahingegen nimmt die Reaktion auf etliche Substanzen im Zeitbereich zwischen 10 und 25 min deutlich ab.



**Abb. 5-25** Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PET (Sensortyp GGS 5330)

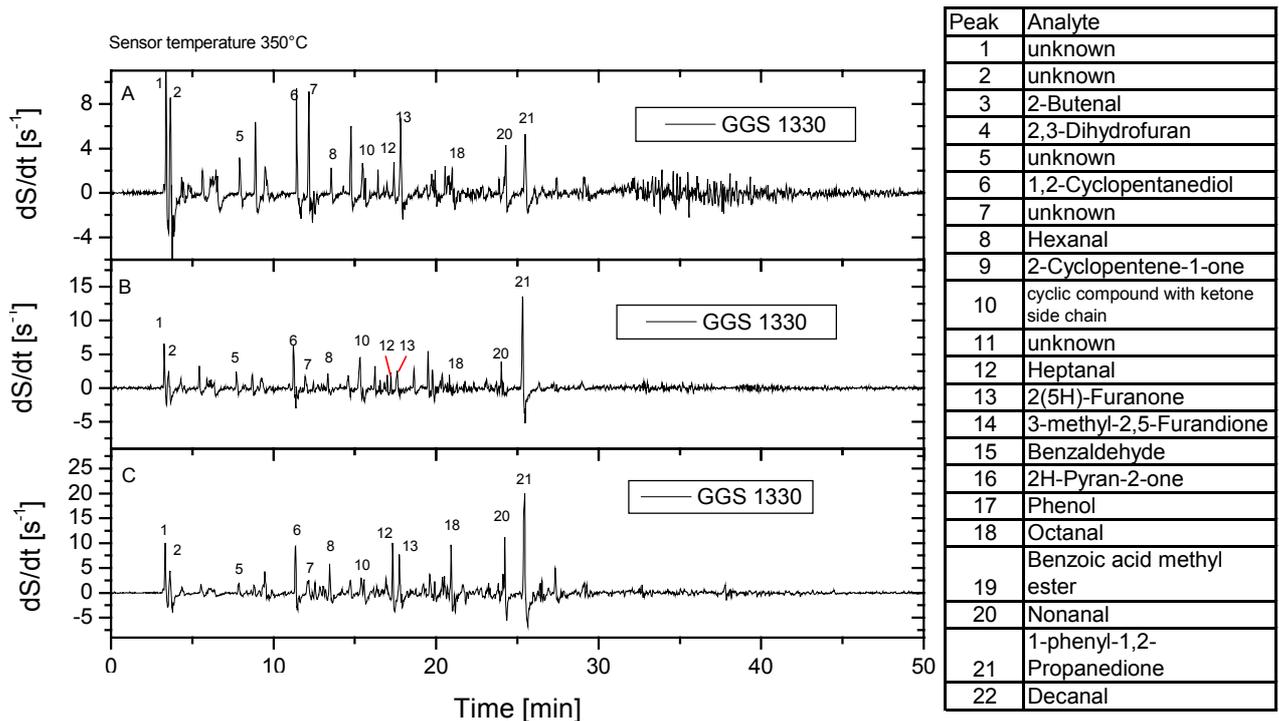
Die größten Veränderungen in seinem Detektionsverhalten zeigt der GGS 7330. Durch die im Laufe der Zeit stark abnehmende Sensitivität der Schicht, erfolgte ein Austausch des Sensors, d.h. der mittlere Graph in Abb. 5.26 zeigt also die Eigenschaften eines neuen GGS 7330 und die beiden anderen Graphen das Chromatogramm eines zum jeweiligen Zeitpunkt etwa zwei Monate dauerbetriebenen Sensors.

Der Vergleich zwischen neuer und gealterter Schicht zeigt, dass der Sensor im Laufe der Zeit seine Sensitivität auf die meisten Substanzen verliert. Die vier Analyten, auf die er in allen drei Messungen reagiert, sind in der Abbildung mit Zahlen markiert. Der Vergleich der Steigungswerte des Sensors mit den MS-Peakintensitäten zeigt, dass sich auch das Maß, mit dem der Sensor auf die verschiedenen Verbindungen im betrachteten Zeitraum reagiert, stark verändert.



**Abb. 5-26** Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PET (Sensortyp GGS 7330)

Der zweite  $\text{SnO}_2$ -Sensor - der GGS 1330 – variiert bezgl. einiger Analyten deutlich in seiner Sensitivität über den betrachteten Zeitraum hinweg. Gut zu erkennen ist dies z. B. an Peak Nr 10 und 12 in Abb.5.27 (dabei ist auch die jeweilige Peakhöhenveränderung im MS-Chromatogramm zu beachten). Auf einige Substanzen – vor allem im Retentionszeitbereich zwischen 15 und 20 Minuten – reagiert der GGS1330 nicht bei allen hier gezeigten Analysenläufen. Somit sind auch seine Selektivitätseigenschaften nicht vollständig reproduzierbar.



**Abb. 5-27** Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbau-komponenten von PET (Sensortyp GGS 1330)

### Sensitivität und Selektivität

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, erweist sich keiner der verwendeten Sensortypen in allen Detektionseigenschaften als stabil und reproduzierbar.

Dargestellt werden daher im Folgenden nur Resultate, die sich über den kompletten Messzeitraum hinweg reproduzieren ließen. Insbesondere der GGS 7330 wird aufgrund seiner Instabilität nicht weiter betrachtet.

Die Untersuchung der Sensitivität und der molekülstruktur- und molekülmassenabhängige Selektivität liefert für die verschiedenen Schichttypen folgende Ergebnisse

#### WO<sub>3</sub>

- Relative Leitwertänderungen auf die angebotenen Substanzen liegen in der Größenordnung um mehrere 1000% mit entsprechend hohen Steigungswerten
- Hohes Signal-Rausch-Verhältnis
- Beide Sensortypen ähneln sich sehr stark in ihren Eigenschaften
- Reagieren besonders stark auf mittel- bis schwerflüchtige Substanzen
- Reagieren sehr selektiv auf aliphatische Verbindungen
- GGS 5330 ist zusätzlich sensitiv auf *1-phenyl-1,2-Propanedione*

#### SnO<sub>2</sub>

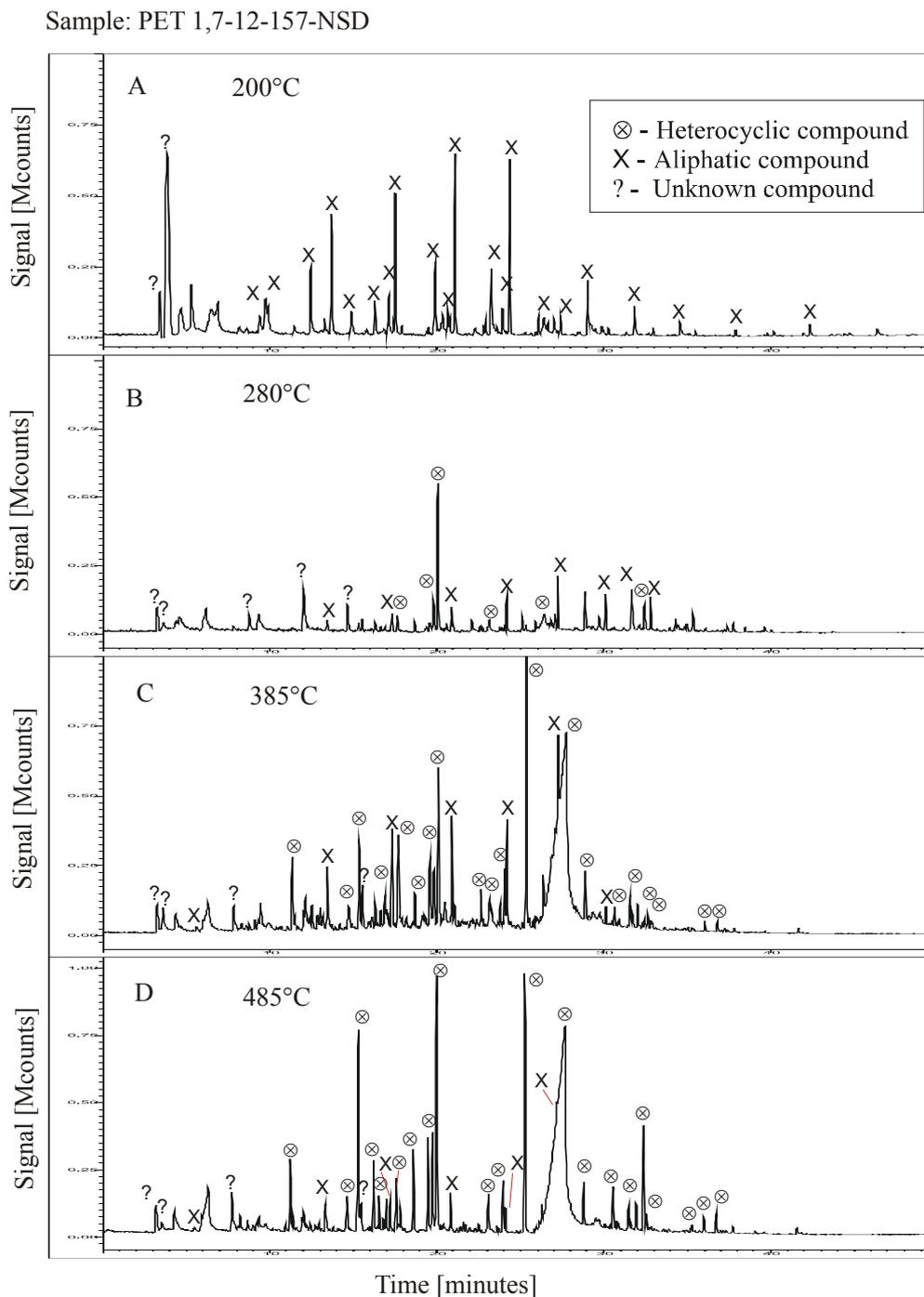
- Relative Leitwertänderungen auf die angebotenen Substanzen liegen in der Größenordnung um mehrere 100% und haben daher auch entsprechend niedrigere Steigungswerte
- Schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis als WO<sub>3</sub>
- GGS 7330 zeigt schnellen Sensitivitätsverlust auf viele Substanzen

- GGS 1330 reagiert besonders stark auf leicht- bis mittelflüchtige Substanzen
- Selektivität des GGS 1330 ist weniger molekülstrukturabhängig als die der WO<sub>3</sub>-Schichten

Die hohe Selektivität der WO<sub>3</sub>-Schichten verdeutlicht Abb.5.29 (hier exemplarisch für den W330).

Insbesondere bei Verschmelzungstemperaturen von 385°C-485°C ist zu erkennen, dass der Sensor – trotz einer Vielzahl von Ringverbindungen im MS-Chromatogramm- fast ausschließlich auf die aliphatischen Verbindungen reagiert.

Deutlich schwächer ausgeprägt ist diese Eigenschaft beim GGS 1330. Wie auf Abb.5.30 A zu erkennen, ist auch er sensitiv auf die auftretenden aliphatischen Verbindungen. Abb 5.30 C und D zeigen jedoch, dass er auch auf einige der Ringverbindungen sehr stark reagiert.



**Abb. 5-28 MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung von vier PET-Analysen bei verschiedenen Probestemperaturen für den Abgleich mit den Sensorchromatogrammen in den Abb. 5.29-5.30 zur Darstellung der Selektivitätseigenschaften der Sensoren Anreicherung auf 75  $\mu$ m Car/PDMS**

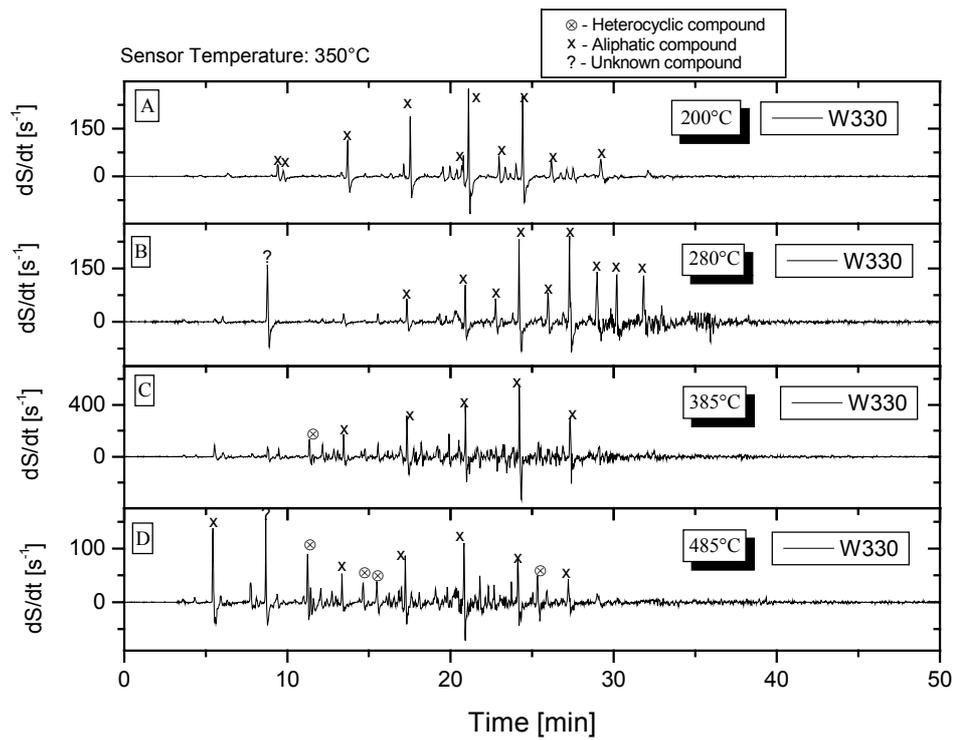


Abb. 5-29 Sensor-Chromatogramme: Darstellung der Sensorreaktion auf aliphatische- und auf cyclische Abbaukomponenten von PET (Sensortyp W 330)

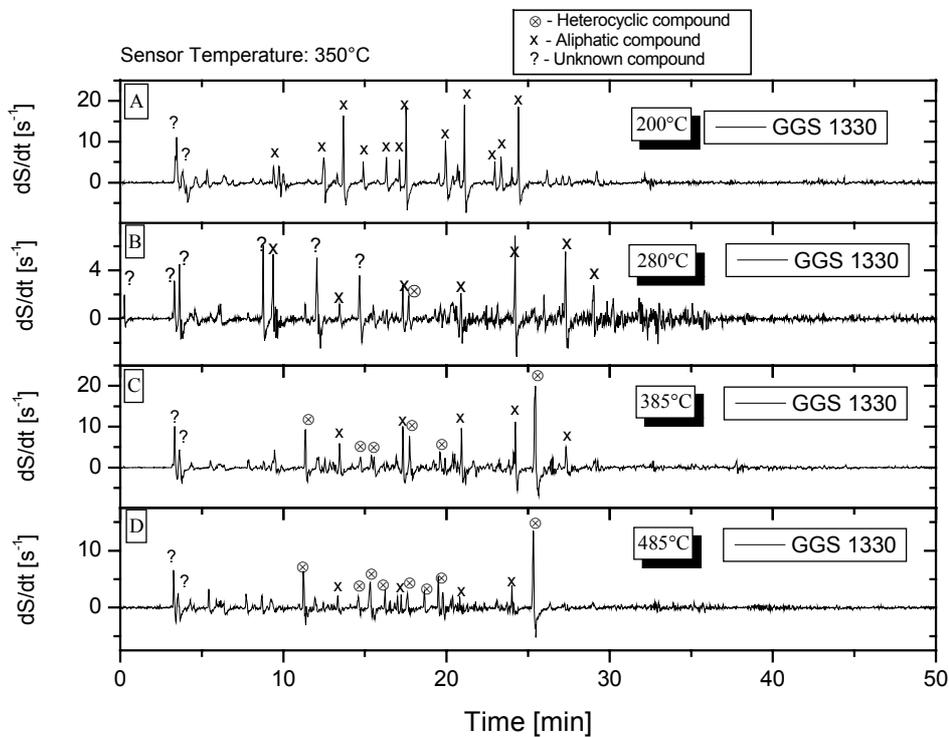


Abb. 5-30 Sensor-Chromatogramme: Darstellung der Sensorreaktion auf aliphatische- und auf cyclische Abbaukomponenten von PET (Sensortyp GGS 1330)

Eine tabellarische Auflistung der Reaktion der Sensortypen W330, GGS5330 und GGS1330 auf die Abbaukomponenten des PET's befindet sich im Anhang (Tab.7.6). Die Einstufung der Reaktion erfolgt in fünf Kategorien (sehr stark, stark, mittel, schwach, sehr schwach bis gar keine).

Da die Sensitivität der einzelnen Schichten nicht immer exakt reproduzierbar war, kam es an verschiedenen Messtagen zu Abweichungen um eine Kategorie nach oben oder nach unten. Die in der Tabelle gemachte Angabe ist daher als Tendenz zu verstehen.

In der Tabelle aufgeführt sind nur Sensorreaktionen auf solche Substanzen, die entweder über die Datenbank identifiziert wurden oder solche über die man aufgrund der Datenbankergebnisse zumindest Rückschlüsse auf die wahrscheinliche Molekülstruktur ziehen konnte.

### Sensorreaktion auf Phenol

Mehrfach wurde in den vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, dass sich *Phenol* auf der Sensoroberfläche scheinbar besonders langsam umsetzt.

Auf andere Komponenten im gleichen Retentionszeitbereich reagieren die Sensoren instantan oder mit einer Zeitdifferenz von wenigen Sekunden. Im Fall von *Phenol* steigt der Leitwert der sensitiven Schicht sehr langsam an, daher ist die Sensorreaktion bei der Auswertung der Zeitableitung des Sensorsignals kaum zu erkennen.

Außerdem setzt die Reaktion der Sensoren mit bis zu 0,28 min (16,8 s) Zeitdifferenz stark verzögert ein.

Die Reaktion der Sensoren auf *Phenol* wird hier exemplarisch für den Sensortyp W 330 gezeigt. Die drei anderen verwendeten Sensortypen reagieren in gleicher Weise.

Bei Anreicherung auf einer 75µm Car/PDMS-Faser eluieren im relevanten Retentionszeitbereich zahlreiche Peaks. Man erkennt auf Abb. 5.31, dass eine sichere Einstufung der Sensorreaktion auf *Phenol* nicht möglich ist. In der gezeigten Abbildung würde man die Sensorreaktion zunächst dem nachfolgenden Peak (*Octanone*) zuordnen.

Auf Abb. 5.32 ist deutlicher zu erkennen, dass die ca. 17 s später einsetzende Sensorreaktion wahrscheinlich auf *Phenol* zurückzuführen ist, da weder das kurze Zeit später eluierende *Benzonitrile* noch *Octanone* mit dem Signalanstieg zeitlich korreliert werden können.

Bei Anreicherung der Abbaukomponenten auf einer 100 µm PDMS-Faser ist *Phenol* die einzige in diesem Zeitbereich eluierende Substanz. Die beobachtete Sensorreaktion setzt hier mit 8,5 s Verzögerung ein, der Signalanstieg erfolgt sehr langsam.

Die gezeigten Messergebnisse lassen darauf schließen, dass hier beschriebene Sensorreaktion tatsächlich auf *Phenol* und nicht auf eine kurze Zeit später eluierende Komponente erfolgt.

Sample: PET 1,7-12-157 NSD  
 Maximum smouldering temperature: 385°C  
 Fibre: 75µm Carboxen/PDMS

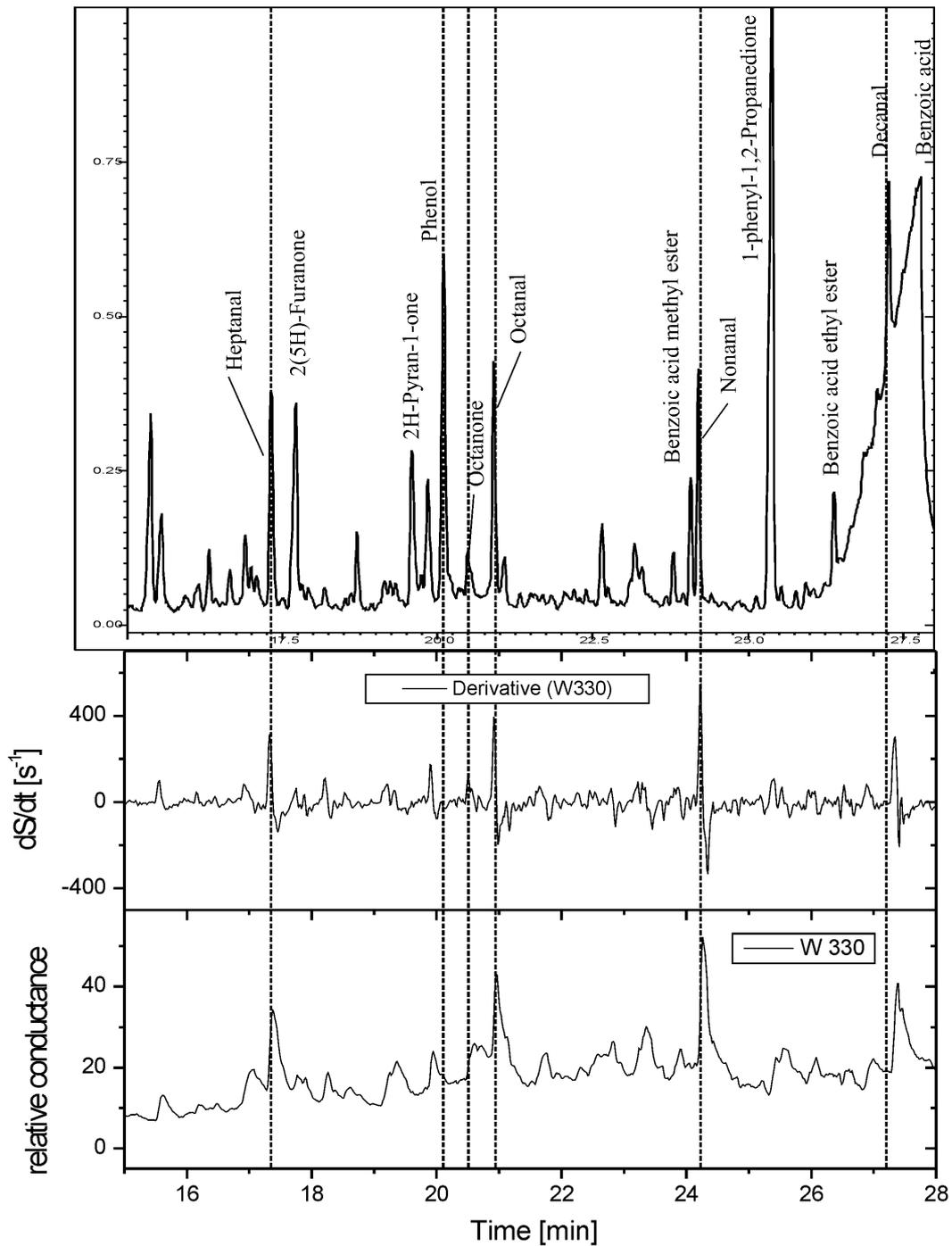


Abb. 5-31 Gegenüberstellung MS-Sensor-Chromatogramm zur Darstellung der verzögerten Reaktion des Sensors auf Phenol. Anreicherung 75µm Car/PDMS-Faser

Sample: PET 1,7-12-157 NSD  
Maximum smouldering temperature: 385°C  
Fibre: 100 µm PDMS

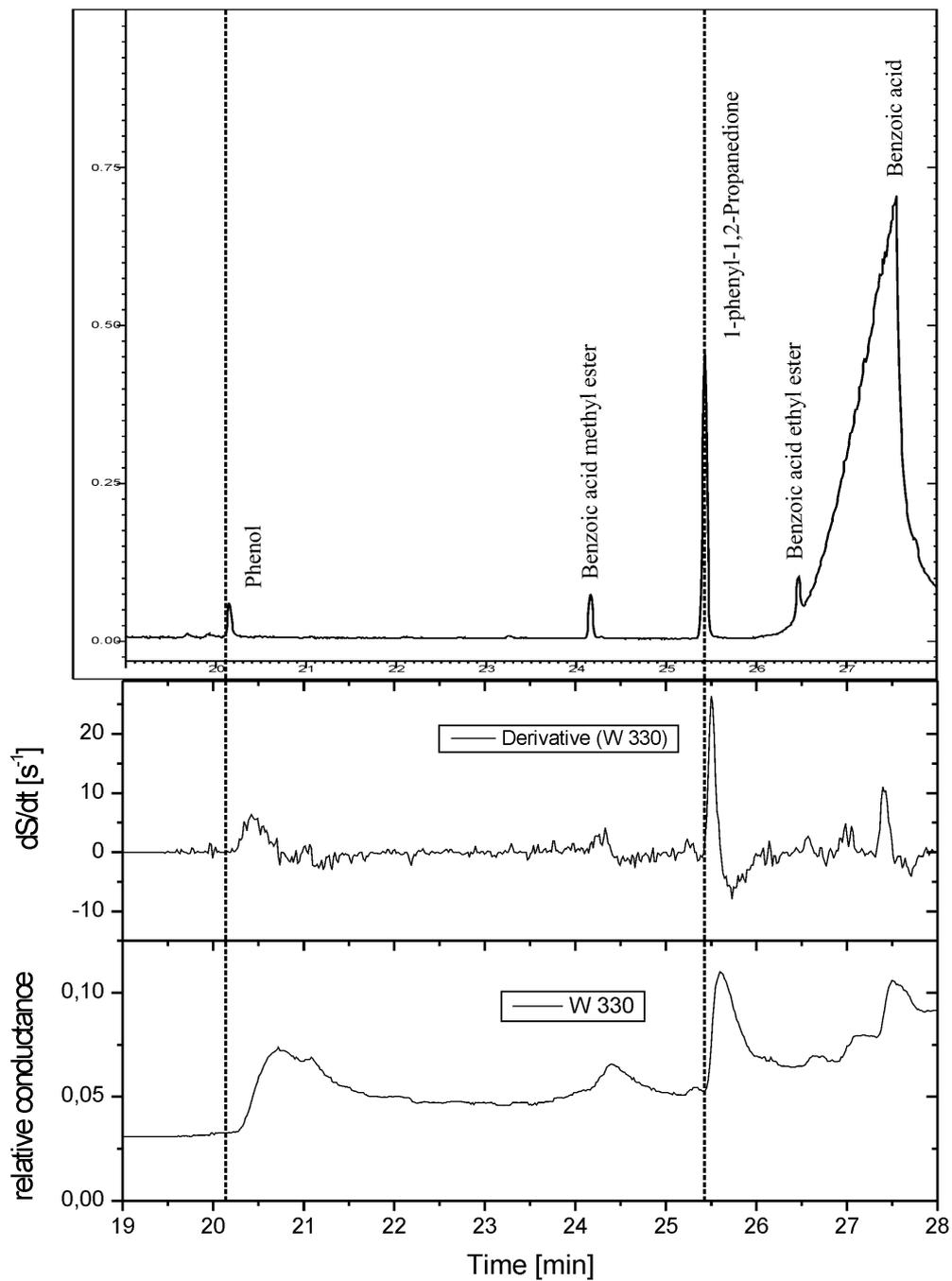


Abb. 5-32

Gegenüberstellung MS-Sensor-Chromatogramm zur Darstellung der verzögerten Reaktion des Sensors auf Phenol. Anreicherung 100µm PDMS-Faser

### 5.3.3.2 Thermische Abbaukomponenten PA

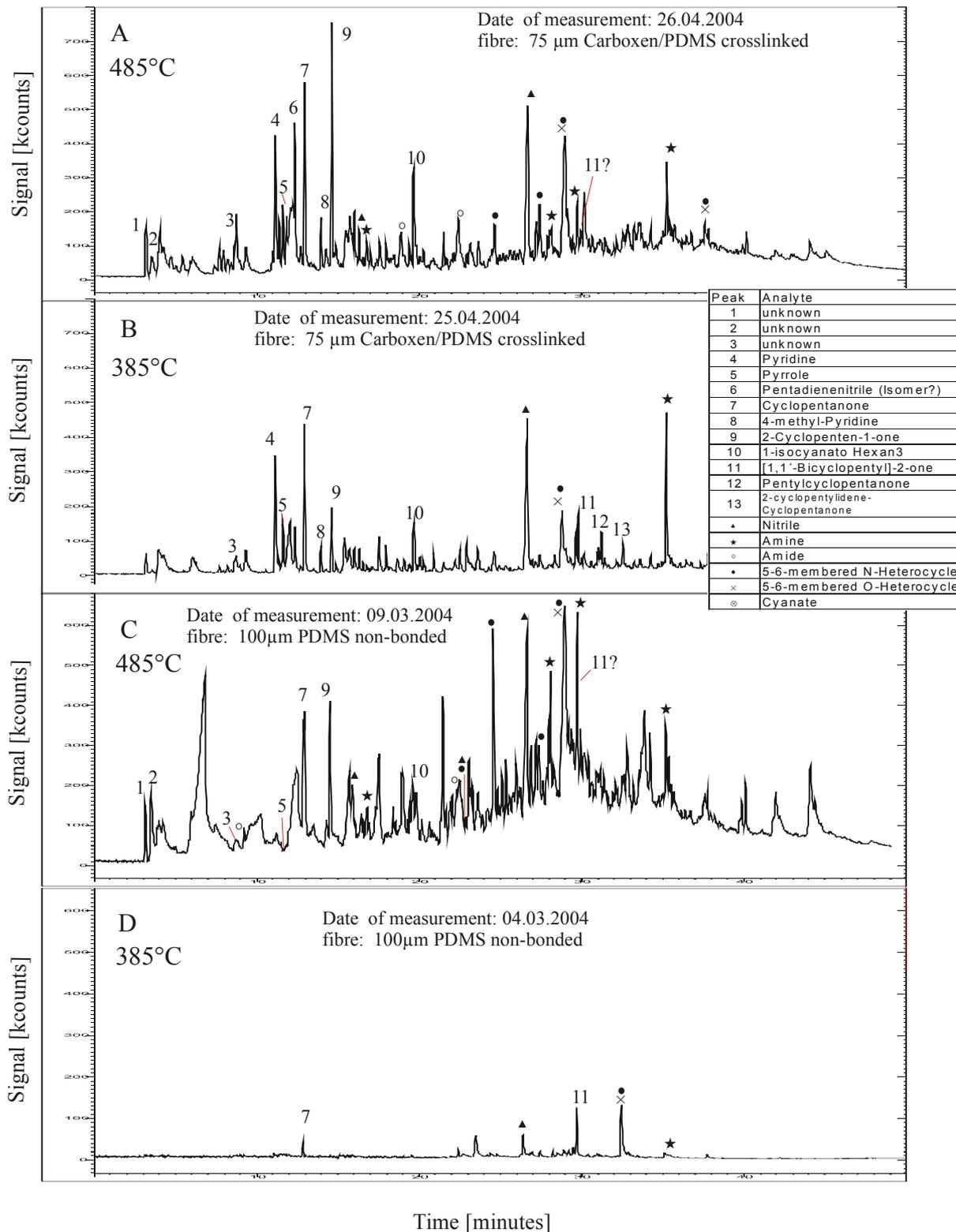
#### Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Sensorreaktionen auf Einzelkomponenten in den Chromatogrammen wurde auch für die Abbaukomponenten des Polyamids untersucht. Wiederum wurden Ergebnisse von Analysenläufen, die über einen gewissen Zeitraum hinweg stattfanden, miteinander verglichen.

In Abb. 5.33 sind vier GCMS-Analysen dargestellt, die sich in der Verschmelzungstemperatur des polymeren Materials und in der verwendeten SPME-Faser unterscheiden. Da in allen vier Messungen einige besonders sensorrelevante Substanzen auftreten, kann die Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion besonders gut dargestellt werden.

Sensorrelevante Analyten sind mit Zahlen markiert.

Sample: Polyamide 6.6



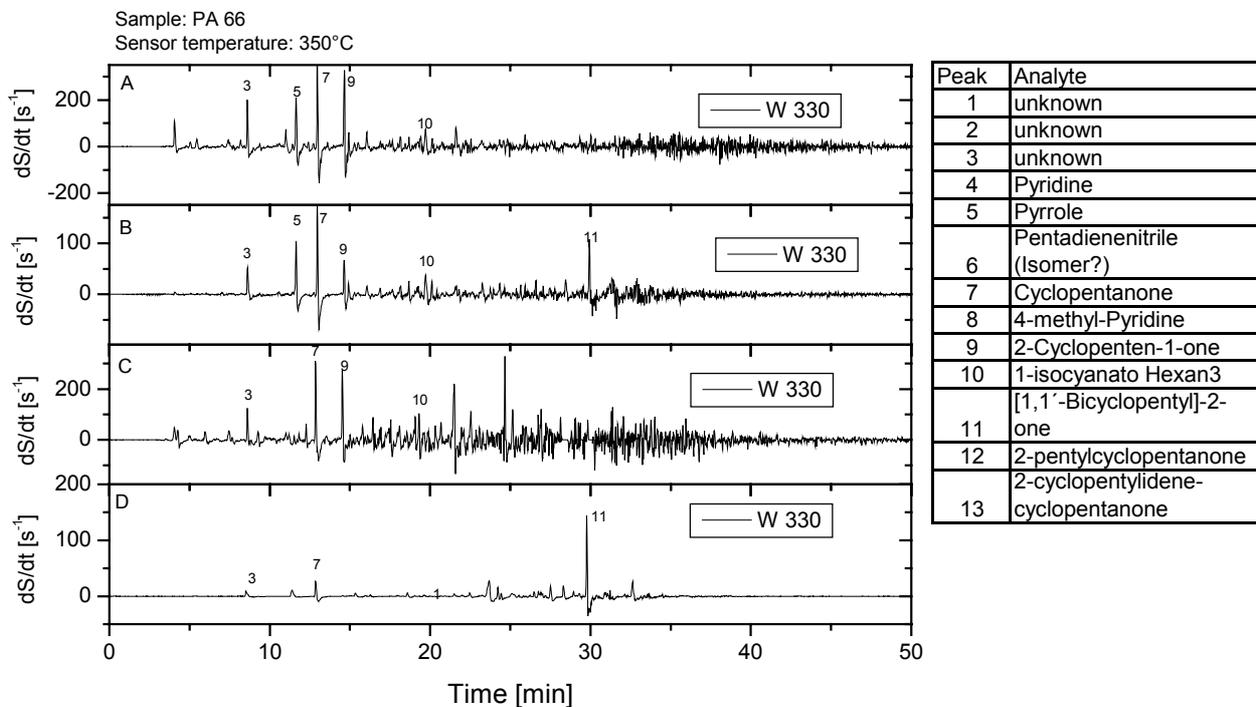
**Abb. 5-33** MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung von vier PA-Analysen für den Abgleich mit den Sensorchromatogrammen in den Abb. 5.34-5.37 zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit müssen die Sensordaten wieder mit den entsprechenden MS-Daten des jeweiligen Analysenlaufs verglichen werden, um Änderungen der Sensoreigenschaften von Änderungen der Analytkonzentrationen zu trennen.

Der Sensortyp W 330 reagiert bei allen vier Messungen mit einer der Intensität des MS-Signals entsprechenden Leitwertänderung auf die Peaks Nr. 3,5,7,9 und 10.

*[1,1'-Bicyclopentyl]-2-one* (Peak Nr. 11) detektiert er bei den 385°C-Analysen mit stabiler Sensitivität.

Eine Aussage über die Sensorreaktion auf *[1,1'-Bicyclopentyl]-2-one* kann bei den 485°C-Messungen nicht gemacht werden. Durch das scheinbare Signalrauschen des W 330 bei hohen Retentionszeiten, das wahrscheinlich durch die große Anzahl kurz hintereinander eluierender Substanzen hervorgerufen wird, ist die Reaktion auf Peak Nr. 11 nicht mehr auflösbar. Zudem ist *[1,1'-Bicyclopentyl]-2-one* im 485°C-Spektrum nur noch sehr gering vertreten und wird außerdem noch von einer weiteren Substanz überlagert, so dass auch das MS-Signal keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Rückgang der Analytkonzentration mehr zulässt.

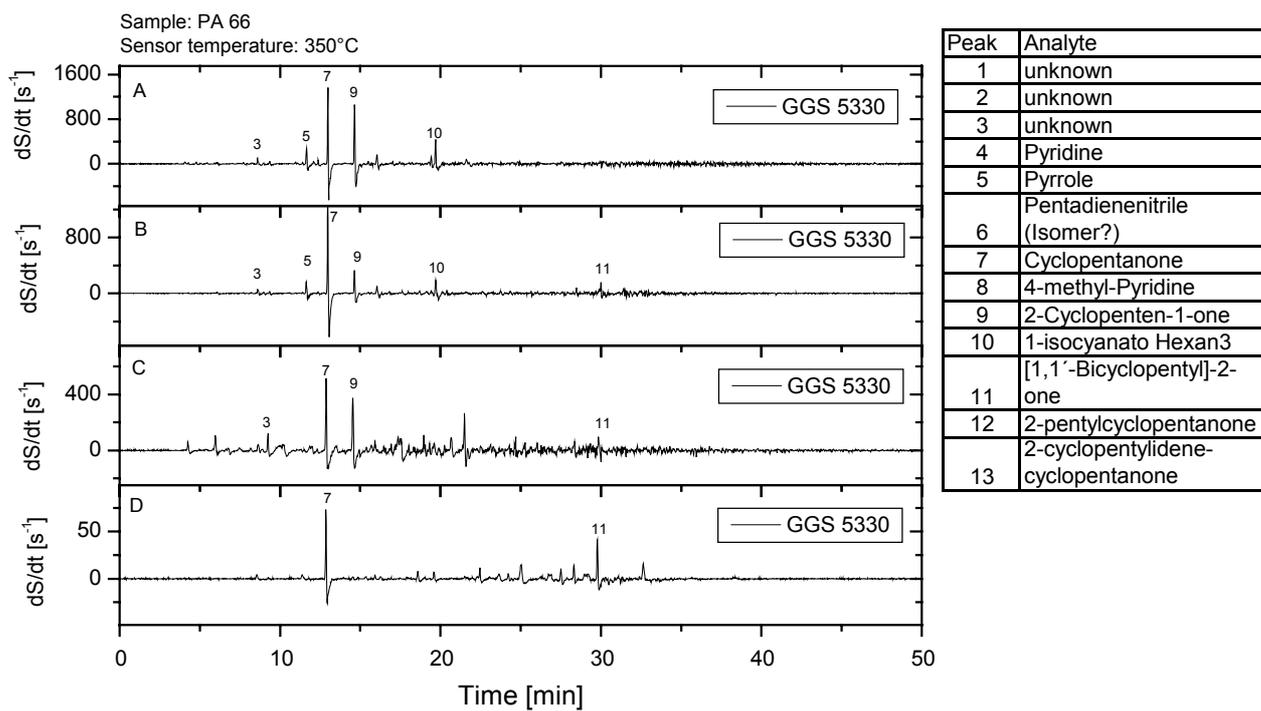


**Abb. 5-34** Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PA (Sensortyp W 330)

Analog zu den Ergebnissen der PET-Untersuchungen erweist sich auch die zweite WO<sub>3</sub>-Schicht – der GGS 5330 – als stabil über den betrachteten Zeitraum hinweg.

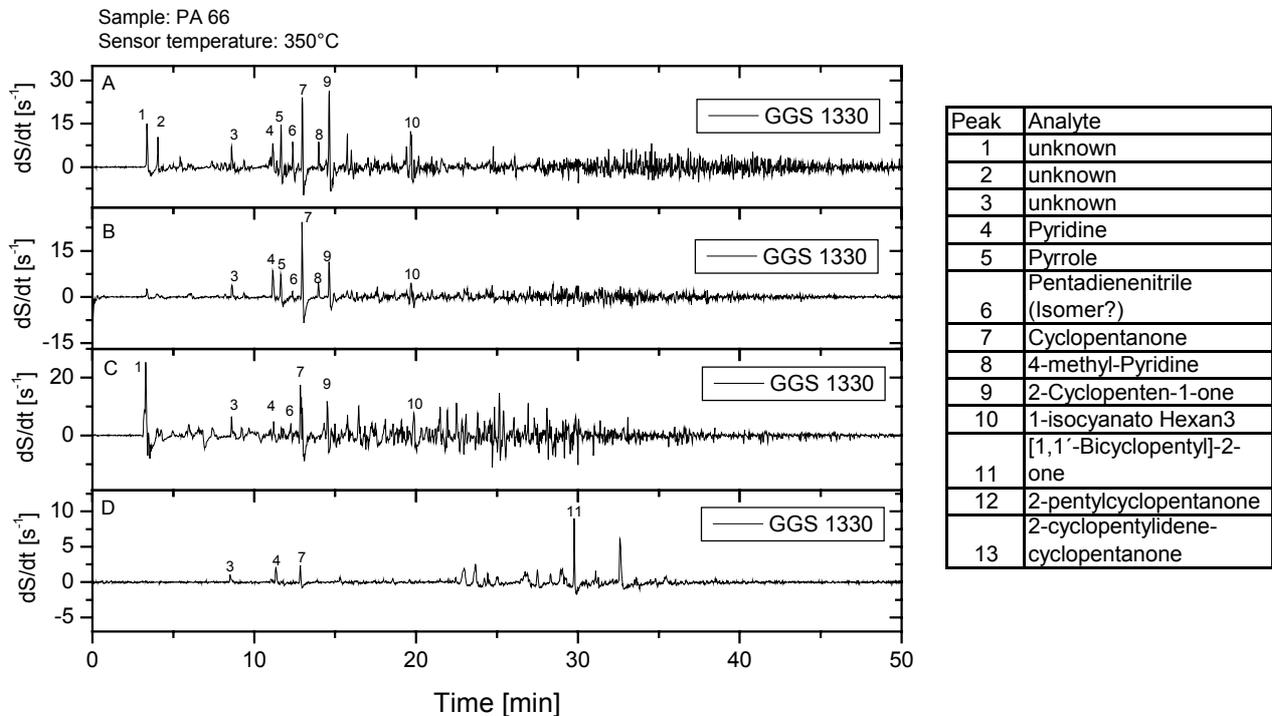
Auch er reagiert fast nur auf die Verbindungen mit den Peak-Nr. 3,5,7,9,10 und 11, und die Verhältnisse der Peakhöhen stimmen innerhalb einer Messung gut mit dem Verhältnis der MS-Peakhöhen überein.

Allerdings nimmt die Sensitivität des Sensors mit zunehmender Alterung stetig zu. Während er am 09.03.2004 auf Analyt Nr. 7 mit einem relativen Leitwertanstieg von ungefähr 500/s reagiert, so detektiert er bei unveränderter MS-Peakhöhe die gleiche Substanz am 25.04.2004 mit ca. 1400/s. Ähnliches gilt auch für die übrigen Verbindungen.



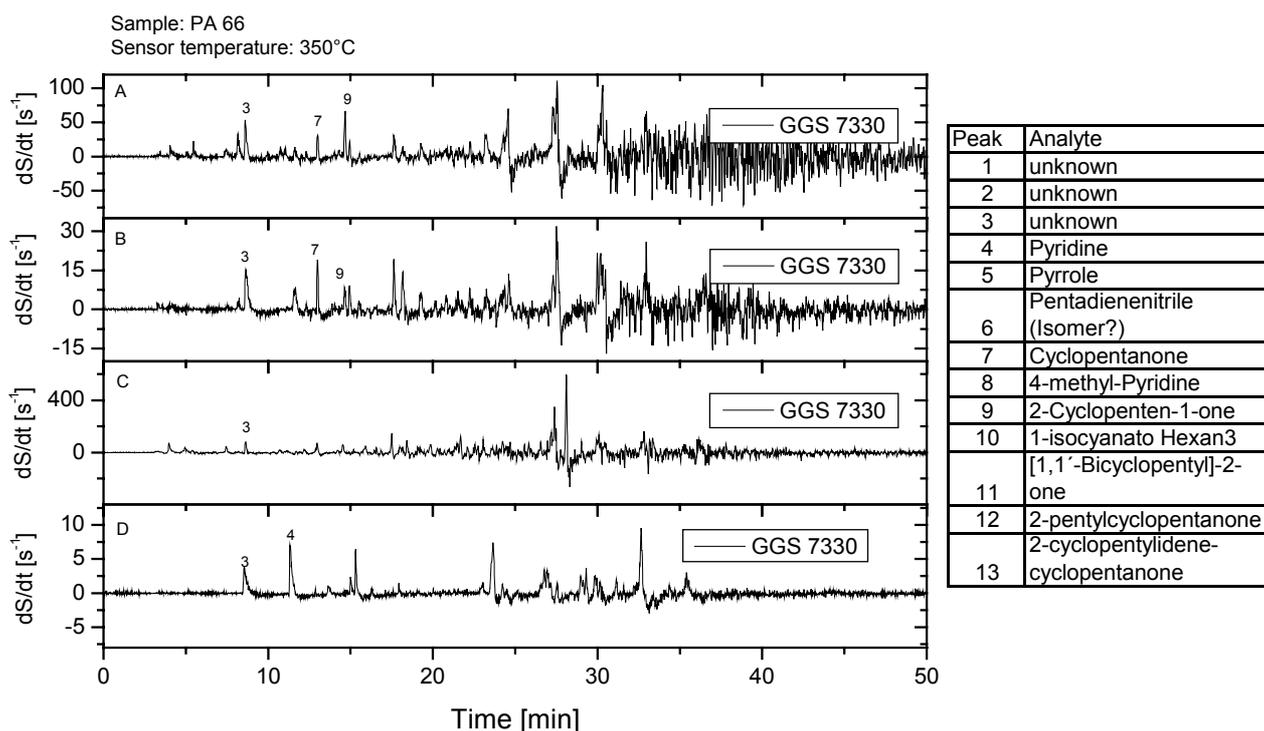
**Abb. 5-35** Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PA (Sensortyp GGS 5330)

Die Detektionseigenschaften des GGS 1330 auf die Abbaukomponenten des PA 66 sind gut reproduzierbar. Bei allen vier in Abb. 5.36 dargestellten Messungen reagiert er mit gleichbleibender Sensitivität auf die Peaks Nr. 1,3,4,5,6,7,8,9, und 10. Die Sensorreaktion auf Substanz Nr.11 ist nur bei der Analyse vom 04.03.2004 erkennbar.



**Abb. 5-36** Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PA (Sensortyp GGS 1330)

Der Sensor GGS 7330 bestätigt sein bereits in Kap.5.3.3.1 beschriebenes Verhalten. Er variiert stark in seiner Sensitivität und Selektivität über den betrachteten Zeitraum von ca. sieben Wochen.



**Abb. 5-37** Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PA (Sensortyp GGS 7330)

### Sensitivität und Selektivität

Bei der Untersuchung der Sensorreaktion auf die Abbaukomponenten des Polyamids ergeben sich viele Parallelen zu der in Kap. 5.3.3.1 gezeigten Reaktion auf PET. Die Sensitivität der  $WO_3$ - und der  $SnO_2$ -Schichten liegt jeweils in der gleichen Größenordnung und auch der bevorzugt detektierte Molekülmassenbereich ist jeweils der Gleiche.

Vergleichbar zum PET zeigen alle verwendeten Sensortypen eine stark molekülstrukturabhängige Selektivität. Der Vergleich zwischen MS- und Sensorchromatogramm in den Abb. 5.34 - 5.37 zeigt, dass alle Sensoren nur auf sehr wenige Substanzen im Spektrum deutlich reagieren.

Insbesondere beide  $WO_3$ -Schichten weisen eine ausgeprägte Selektivität auf die im Spektrum auftretenden Cycloalkane auf. Von insgesamt sechs identifizierten Cycloalkanverbindungen reagieren beide Sensortypen auf zwei besonders stark und stabil und auf zwei weitere zeigen sie eine schwankende Sensitivität. Dahingegen ist eine deutliche Reaktion auf nur zwei der weiterhin ca. 35 identifizierten Stickstoff- und heterocyclischen Verbindungen festzustellen.

Der  $SnO_2$ -Sensor GGS 1330 zeigt ganz analog zum PET eine „leicht aufgeweichere“ Selektivität. Neben den Cycloalkanen, dem *Pyrrrole* und dem *isocyanato-Hexane* reagiert er auch auf *Pyridine*, *4-methyl Pyridine* und auf ein Isomer des *Pentadienenitrile* mit einem deutlich erkennbaren Signalanstieg.

Der GGS 7330 soll aufgrund der unreproduzierbaren Ergebnisse hier nicht weiter behandelt werden.

Eine tabellarische Auflistung der Reaktion der Sensortypen W330, GGS5330 und GGS1330 auf die Abbaukomponenten des PA's befindet sich im Anhang (Tab.7.7 und Tab. 7.8). Die Einstufung der Reaktion erfolgt in fünf Kategorien (sehr stark, stark, mittel, schwach, sehr schwach bis gar keine).

Da die Sensitivität der einzelnen Schichten nicht immer exakt reproduzierbar war, kam es an verschiedenen Messtagen zu Abweichungen um eine Kategorie nach oben oder nach unten. Die in der Tabelle gemachte Angabe ist daher als Tendenz zu verstehen.

In der Tabelle aufgeführt sind nur Sensorreaktionen auf solche Substanzen, die entweder über die Datenbank identifiziert wurden oder solche über die man aufgrund der Datenbankergebnisse zumindest Rückschlüsse auf die wahrscheinliche Molekülstruktur ziehen konnte.

Beim Polyamid 6 treten weitestgehendst die Gleichen oder sehr ähnliche Abbaukomponenten wie beim Polyamid 6.6 auf. Die Sensorreaktion wird nicht noch einmal graphisch dargestellt.

Wie beim PA6.6 reagieren alle Sensoren auch hier wieder selektiv auf cycloalkanische Verbindungen und *Pyrrrole*. Der GGS 1330 ist zudem sensitiv auf *Pyridine*.

Ein Unterschied ist allerdings, dass das bei beiden Polyamidtypen nach ca. 11,4 min eluierende *2,4-Pentadienennitrile / Pentynal* nur bei den PA6-Analysen von den Sensoren detektiert wird.

### 5.3.3.3 Einfluss des Anreicherungsverfahrens auf die Sensorreaktion

Die bisherigen Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion zeigen, dass die Sensoren auf einige Verbindungsklassen bzw. auf einige Einzelverbindungen über den Zeitraum von einigen Wochen hinweg mit einer fast gleichbleibenden Leitwertänderung reagieren. Weiterhin kann bei allen verwendeten Sensortypen eine Veränderung der Detektionsseigenschaften auf einige Analyten hervorgerufen durch Sensoralterung und -drift festgestellt werden.

Der Vergleich von Abb. 5.38, 5.39 und 5.40 zeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auch vom verwendeten Anreicherungsverfahren oder vielmehr von der Anzahl und Konzentration von Substanzen, die während eines GC-Laufs auf die Halbleiteroberfläche treffen, abhängt. Besonders gut zu erkennen ist dies, wenn man die Sensorreaktionen auf *Cyclopentanone* und *Pyrrrole* in den Graphen A und B und die Sensorreaktion auf *1-ethenyl-2-Pyrrolidinone* und *Caprolactam* in den Graphen B und C miteinander vergleicht. Bei der Anreicherung auf Aktivkohle bewirkt die massive Beaufschlagung des Sensors mit Lösemittel offenbar einen Sensitivitätsverlust auf die meisten nachfolgenden Analyten.

Der Vergleich der relativen Leitwertänderung des Sensors mit der Peakhöhe des MS-Signals zeigt, dass die Sensitivität der Sensoren auf *Cyclopentanone* und *Pyrrrole* bei Anreicherung auf Aktivkohle um ca. 50% geringer ist als bei Anreicherung auf einer Car/PDMS-Faser. Auch das „scheinbare Rauschen“ in Graph A, das durch die geringen Leitwertänderungen der Halbleiteroberfläche auf die Vielzahl der auftreffenden Substanzen bewirkt wird, ist in Graph B „eingeschlafen“.

Das gleiche Phänomen zeigt sich beim Vergleich der unteren beiden Graphen. Eine deutliche Reaktion der Sensoren auf *1-ethenyl-2-Pyrrolidinone* und *Caprolactam* ist nur festzustellen, wenn die Sensorschicht innerhalb des Analysenlaufs vorher mit nur sehr geringen Konzentrationen anderer Substanzen beaufschlagt wurde (allerdings ist auch die hier dargestellte Reaktion nicht immer reproduzierbar).

Der hier beschriebene Sensitivitätsverlust ist nur kurzzeitig. Bei an darauffolgenden Tagen durchgeführten Messungen erwiesen sich alle Sensorschichten wieder als sensitiv auf die aufgezählten Verbindungen.

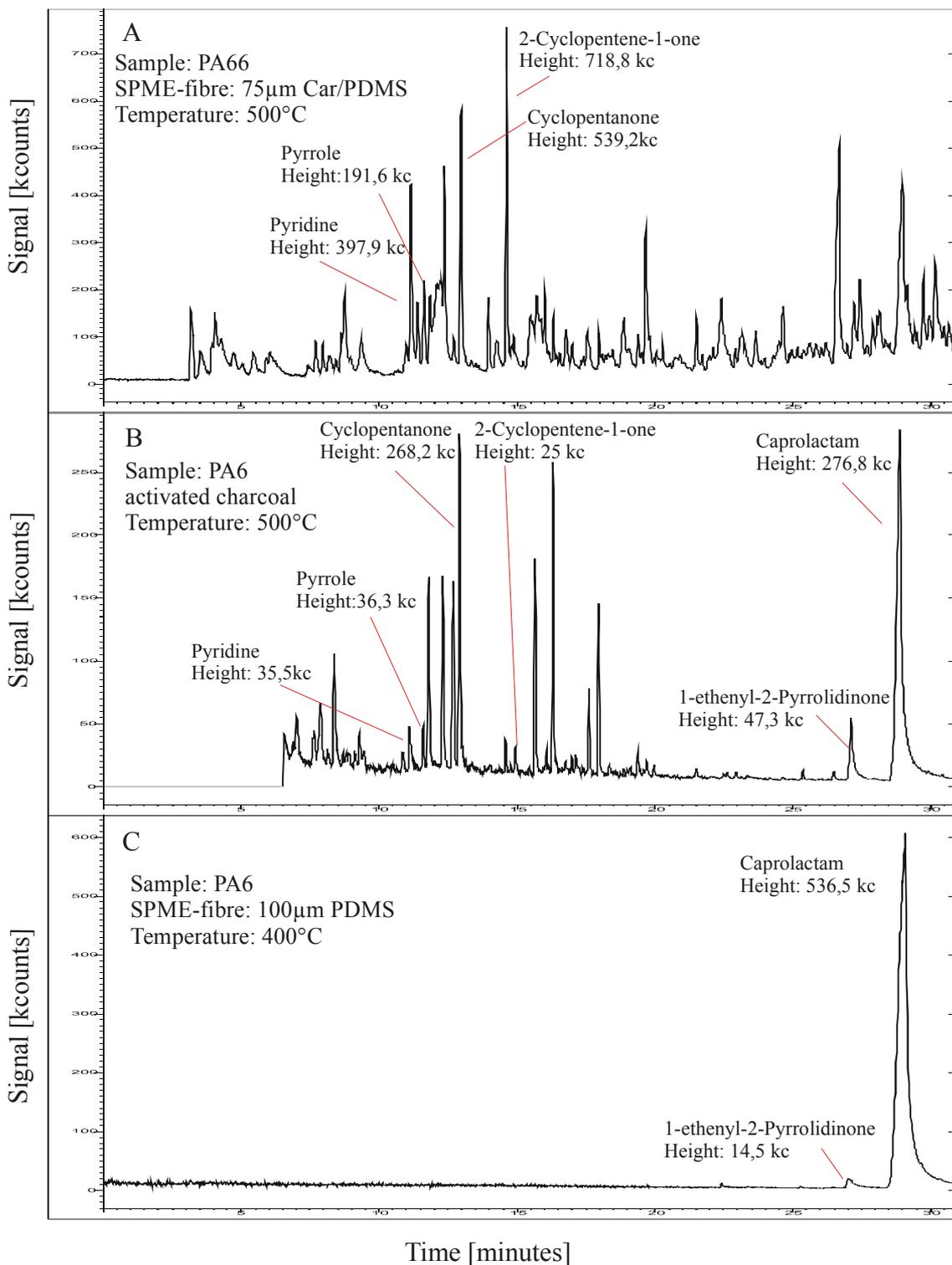


Abb. 5-38 MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier PA-Analysen für den Abgleich mit den Sensorchromatogrammen in den Abb. 5.39 und 5.40 zur Darstellung des Einfluss' des Anreicherungsverfahrens

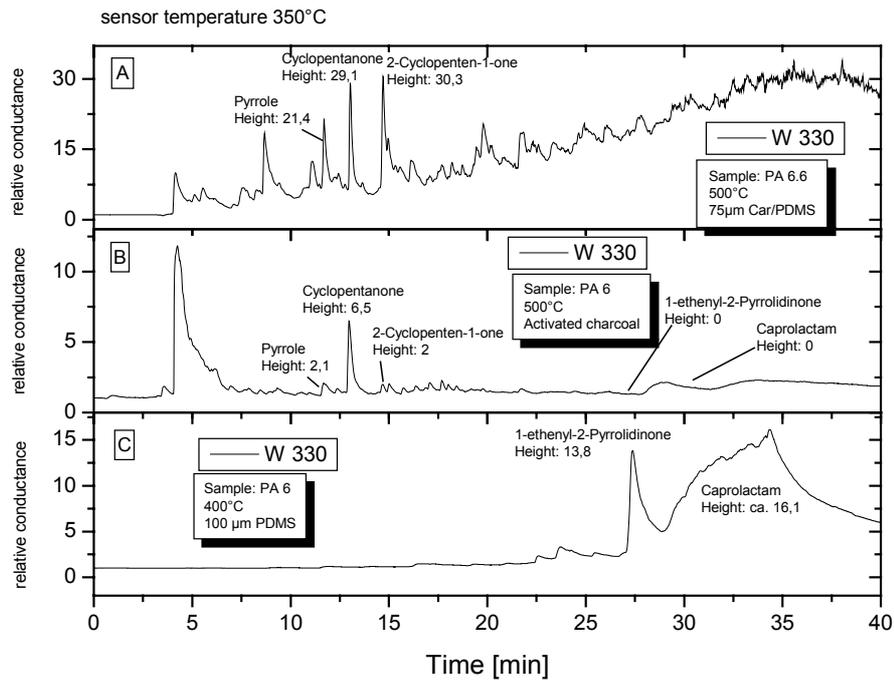


Abb. 5-39 Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier PA-Analysen zur Darstellung des Einfluss' des Anreicherungsverfahrens (Sensortyp W 330)

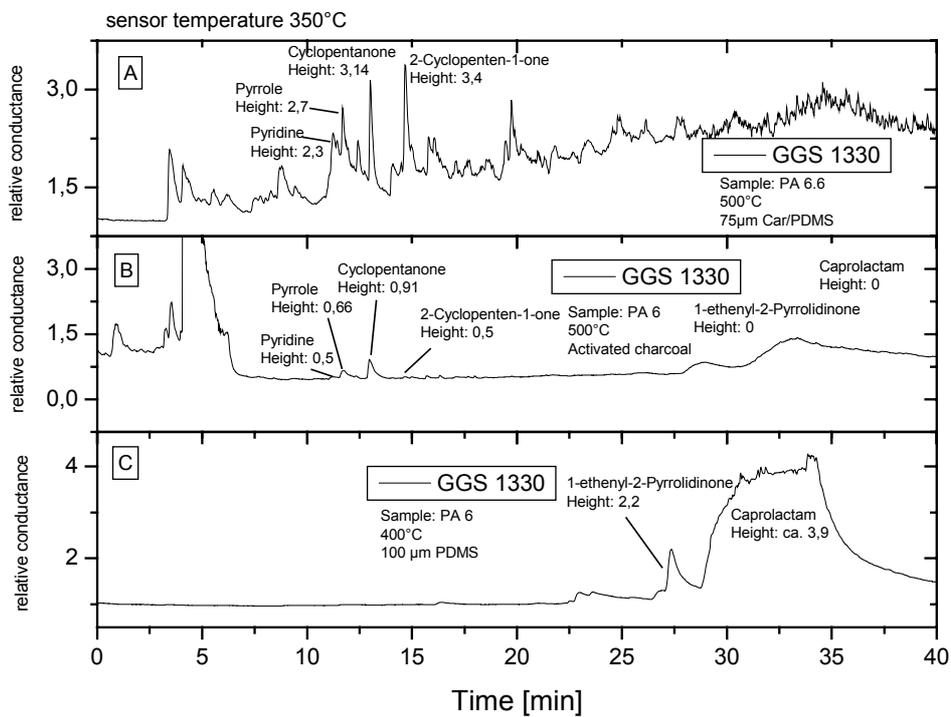


Abb. 5-40 Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier PA-Analysen zur Darstellung des Einfluss' des Anreicherungsverfahrens (Sensortyp GGS 1330)

### 5.3.3.4 Zusammenfassung der Sensorergebnisse

Die wesentlichen Aussagen der vorangegangenen Kapitel werden im folgenden noch einmal zusammengefasst :

#### Sensitivität

- Die relativen Leitwertänderungen der WO<sub>3</sub>-Schichten sind stets um mindestens eine Größenordnung stärker als die der SnO<sub>2</sub>-Schichten.
- Beide WO<sub>3</sub>-Schichten weisen ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis auf.

#### Reproduzierbarkeit

- Die Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf die selektiv am stärksten detektierten Substanzen ist für die beiden WO<sub>3</sub>-Schichten und für den GGS 1330 gegeben.
- Die Leitwertänderung auf eine Anzahl weiterer Analyten ist wenig reproduzierbar. Als Ursache wurden dabei sowohl Langzeitdrifteffekte, als auch kurzzeitiger Sensitivitätsverluste (durch z.B. eine kurz vorher stattgefundene Beaufschlagung der Sensoroberfläche mit relativ hohen Konzentration anderer Substanzen) festgestellt.
- Die Eigenschaften des SnO<sub>2</sub>-Sensors vom Typ GGS 7330 verändern sich stark im Laufe der Zeit. Mit zunehmender Alterung verliert der Sensor seine Sensitivität und verändert auch seine Selektivität.

#### Selektivität

- Alle verwendeten Sensortypen reagieren nur auf eine kleine Anzahl der vorkommenden Verbindungen. Insbesondere die in hohen Konzentrationen auftretenden heterocyclischen Verbindungen, Nitrile, Amide und Amine rufen zumeist gar keine oder eine nur sehr schwache Leitwertänderung hervor.
- Folgende Verbindungsklassen werden selektiv von den Sensortypen W 330, GGS 5330 und GGS 1330 detektiert:  
Aliphatische Aldehyde, aliphatische Ketone und Cycloalkane mit einer Keton- oder Hydroxyseitengruppe
- Neben der selektiven Reaktion der Sensoren auf bestimmte Verbindungsklassen rufen auch bestimmte Einzelkomponenten bei einem Teil der verwendeten Sensoren eine Reaktion hervor. Im Einzelnen sind dies:  
W330, GGS 5330, GGS 1330:      *Pyrrole, trans-1,2-Cyclopentandiol*  
GGS 5330, GGS 1330:             *1-phenyl-1,2Propanedione*  
GGS 1330:                             *Pyridine, 4-methyl-Pyridine, 2(5H)-Furanone*

## 5.4 Direktmessungen

Neben der Charakterisierung auf Einzelkomponenten wurden die Sensoren auch der Summe aller entstehenden Gase ausgesetzt. Dazu wurde die sensitive Schicht an der gleichen Stelle wie die SPME-Faser am Ausgang des Röhrenofens platziert.

Die Proben wurden bei Raumtemperatur in den Ofen eingebracht und anschließend mit einer Temperaturrampe von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf eine Endtemperatur von ca.  $480^{\circ}\text{C}$  gebracht.

Die mit  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  flach verlaufende Temperaturrampe soll die Zuordnung von Änderungen im Sensorsignal zu einer bestimmten Proben temperatur vereinfachen.

### 5.4.1 Temperaturverlauf im Ofen

Das am Ofentemperaturregler eingestellte Temperaturprogramm wurde mit einem Ni/NiCr-Thermoelement im Ofeninnenraum verglichen (Abb 5.41 - 5.43)

Der Temperaturunterschied zwischen Ofeninnenraum und der Temperaturregleranzeige beträgt zu Beginn der Messung zwischen  $8^{\circ}\text{C}$  und  $12^{\circ}\text{C}$ .

Mit Beginn der Temperaturrampe weitet sich der Unterschied durch die thermische Trägheit des System auf bis zu  $60^{\circ}\text{C}$  aus.

Die Temperaturrampe im Ofeninnenraum verläuft zu Beginn der Messung deutlich flacher, gleicht sich aber nach ca. 17 Minuten an die am Regler eingestellte Temperaturrampe von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  an.

Nach etwa 25 Minuten beginnt die Temperatur im Ofeninnenraum schneller zu steigen. Gegen Ende der am Ofenregler eingestellte Rampe steigt die Temperatur im Ofeninnenraum mit ungefähr  $10,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Dadurch verringert sich der Temperaturunterschied von anfänglich  $60^{\circ}\text{C}$  auf  $50^{\circ}\text{C}$ .

Nach Erreichen der eingestellten Endtemperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  folgt der Ofeninnenraum mit einer durchschnittlichen Temperaturänderung von  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bis zu einem Endwert zwischen  $475^{\circ}\text{C}$  und  $485^{\circ}\text{C}$ .

Der erreichte Endwert im Ofeninnenraum ist probenabhängig. Der Maximalwert liegt bei PA66 und PET bei über  $480^{\circ}\text{C}$ . Bei PA6 hingegen erreicht der Ofeninnenraum nur ca.  $475^{\circ}\text{C}$ .

In den Abbildungen sind zusätzlich Rauchentwicklungspunkte markiert. Die Rauchentwicklungspunkte bei der Verschwelung der verschiedenen Kunststoffarten liegen sehr eng beieinander. Allein durch die visuelle Beurteilung der Rauchentwicklung konnten keine Unterschiede zwischen PET und PA festgestellt werden.

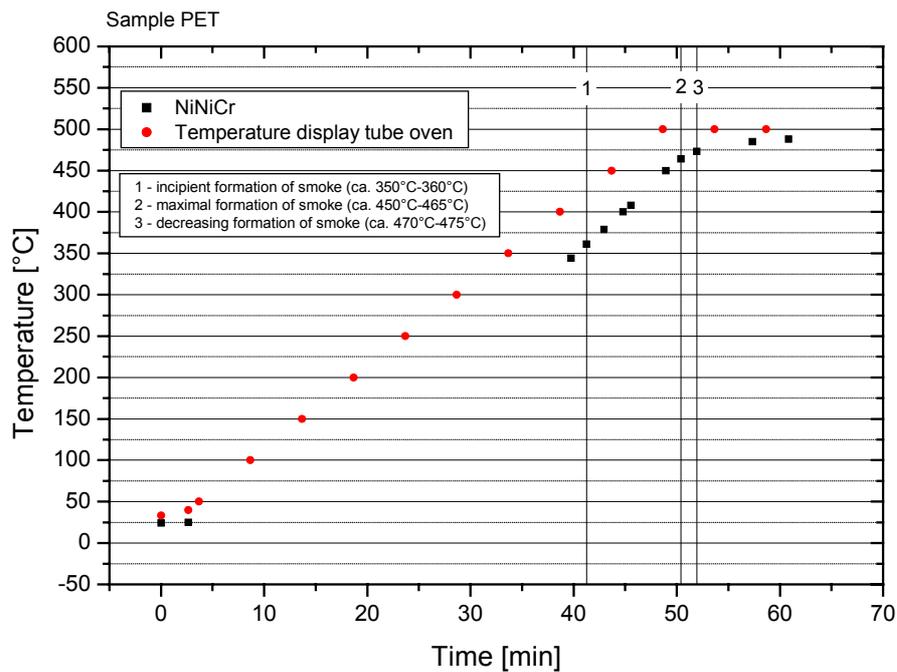


Abb. 5-41 Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit PET-Probe). Voreingestelltes Ofentemperaturprogramm: (25°C-30°C)  $\xrightarrow{\text{ca. } 5^\circ\text{C/min}}$  40°C  $\xrightarrow{10^\circ\text{C/min}}$  500°C (45 min halten)

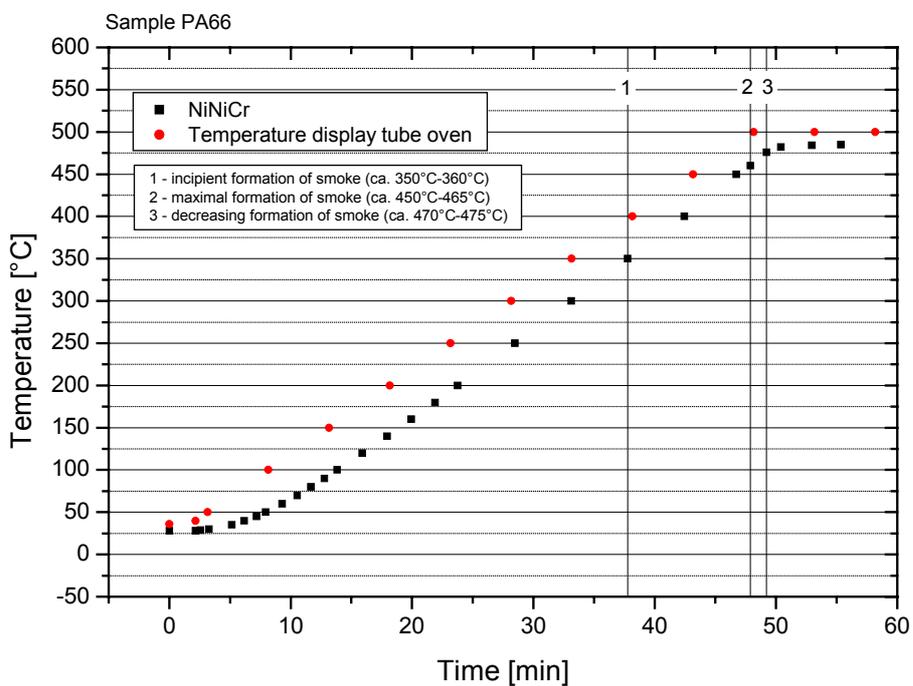


Abb. 5-42 Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit PA66-Probe). Voreingestelltes Ofentemperaturprogramm: (25°C-30°C)  $\xrightarrow{\text{ca. } 5^\circ\text{C/min}}$  40°C  $\xrightarrow{10^\circ\text{C/min}}$  500°C (45 min halten)

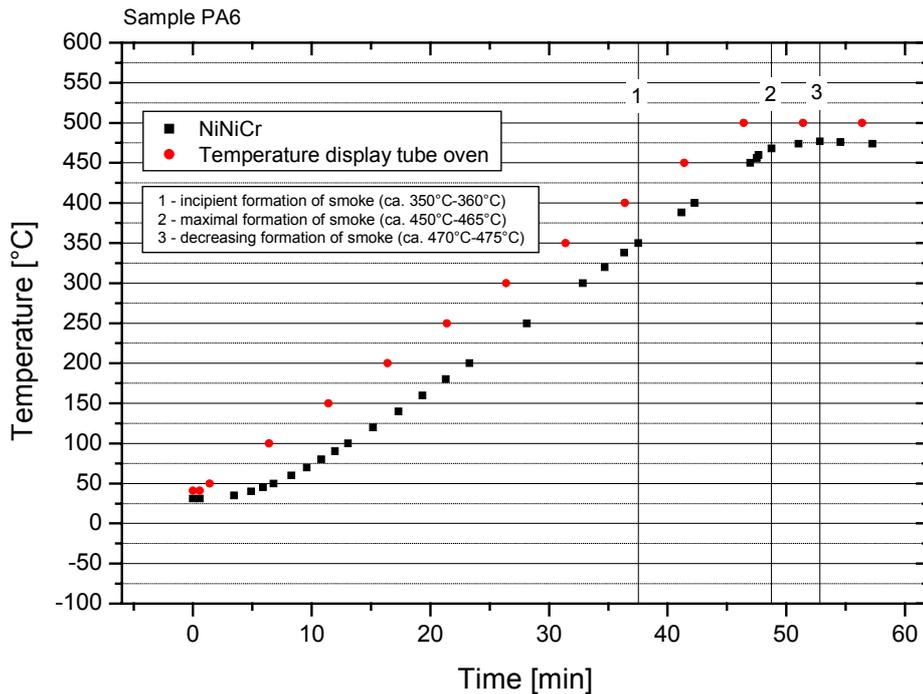


Abb. 5-43 Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit PA6-Probe). Voreingestelltes Ofentemperaturprogramm: (25°C-30°C)  $\xrightarrow{\text{ca. } 5^\circ\text{C}/\text{min}}$  40°C  $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$  500°C (45 min halten)

## 5.4.2 Sensorreaktion

Während einer Messung wurde aus Platzgründen jeweils nur ein Sensor am Ausgang des Röhrenofens positioniert. Untersucht wurde der Unterschied zwischen den einzelnen Kunststoffproben und der Unterschied zwischen gewaschenen und nicht gewaschenen PET Fasern.

### 5.4.2.1 Ungewaschene PET-Fasern

Der qualitative Verlauf der relativen Leitwertänderung ist für alle Sensortypen der gleiche und hier exemplarisch am W 330 und am GGS 1330 dargestellt.

Das Sensorsignal durchläuft bei ungewaschenen PET-Proben zwei (in manchen Fällen 3) stark ausgeprägte Maxima.

Das erste Maximum tritt nach ca. 30 Minuten auf (Probentemperaturen ca. 250°C) auf und ist mit keiner einhergehenden Rauchentwicklung verbunden.

Der zweite starke Signalanstieg der Sensoren mit einem Maximum bei Probentemperaturen von 450°C ist eng mit der Rauchentwicklung verbunden. Bemerkenswert ist, dass alle Sensoren ihre maximale Leitwertänderung schon kurz vor der maximalen Rauchentwicklung aufweisen.

Ein drittes Maximum tritt bei einem Teil der Messungen zwischen 465°C und 480°C Probentemperatur auf. Zu diesem Zeitpunkt liegt keinerlei Rauchentwicklung vor.

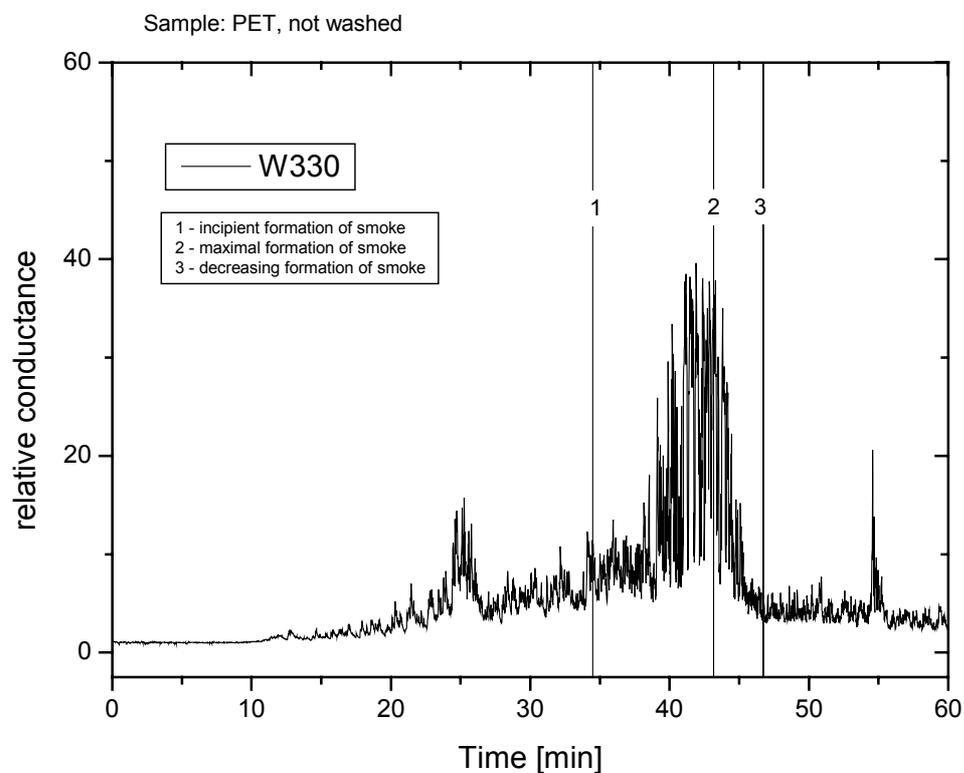
Dieser dritte – teilweise recht stark ausgeprägte – Signalanstieg tritt allerdings bei keinem der Sensoren reproduzierbar auf.

Die beiden Sensortypen W330 und GGS 1330 unterscheiden sich im Wesentlichen durch das verschieden starke Signalrauschen und die verschieden starken relativen Leitwertänderungen.

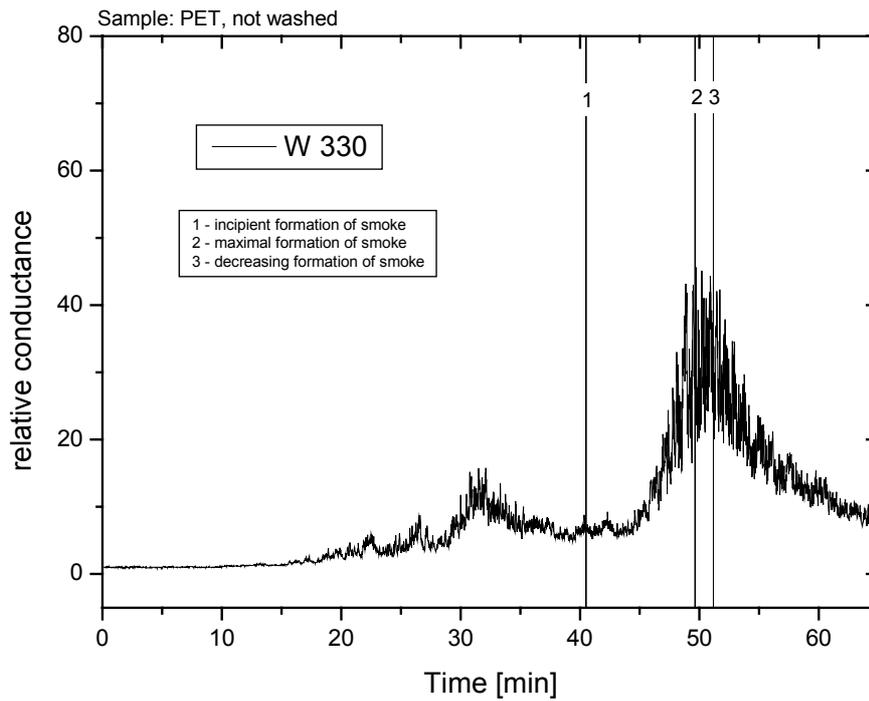
Der W330 reagiert schon bei Probertemperaturen von ca. 100°C mit einem leichten Rauschen auf erste austretende Komponenten. Seine maximale relative Leitwertänderung von ca. 40 beim zweiten Maximum ist vergleichsweise gering mit der des GGS 1330, die bei über 200 liegt.

Die Ausprägung des Hauptmaximums beim W 330 ist im Vergleich zu den beiden anderen Maxima schwächer als beim GGS 1330.

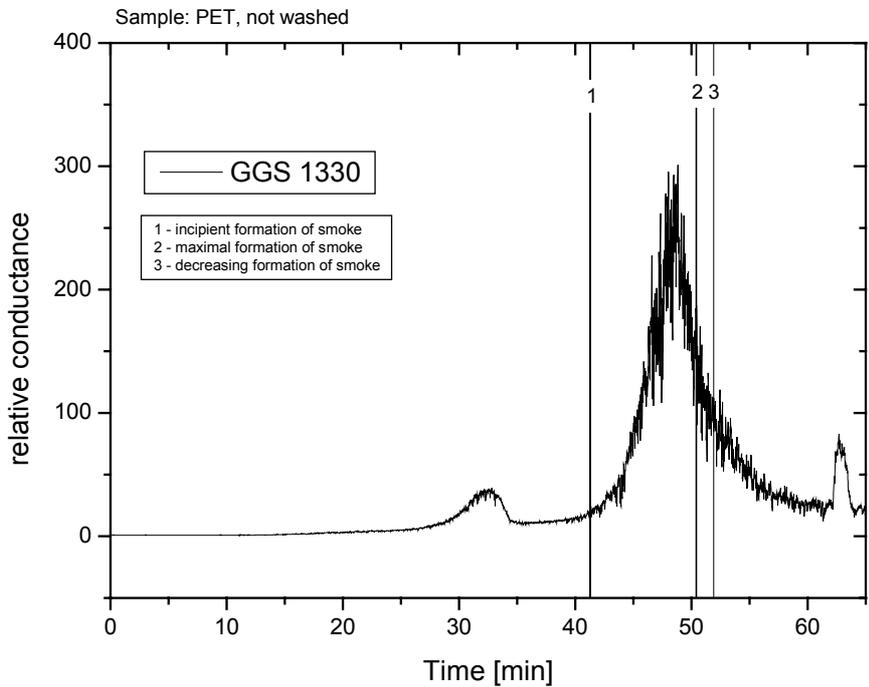
Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Direktmessungen werden im Folgenden jeweils zwei Kurvenverläufe eines Sensortyps dargestellt.



**Abb. 5-44** Relative Leitwertänderung des W 330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von ungewaschenen PET-Fasern



**Abb. 5-45** Relative Leitwertänderung des W 330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von ungewaschenen PET-Fasern



**Abb. 5-46** Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von ungewaschenen PET-Fasern

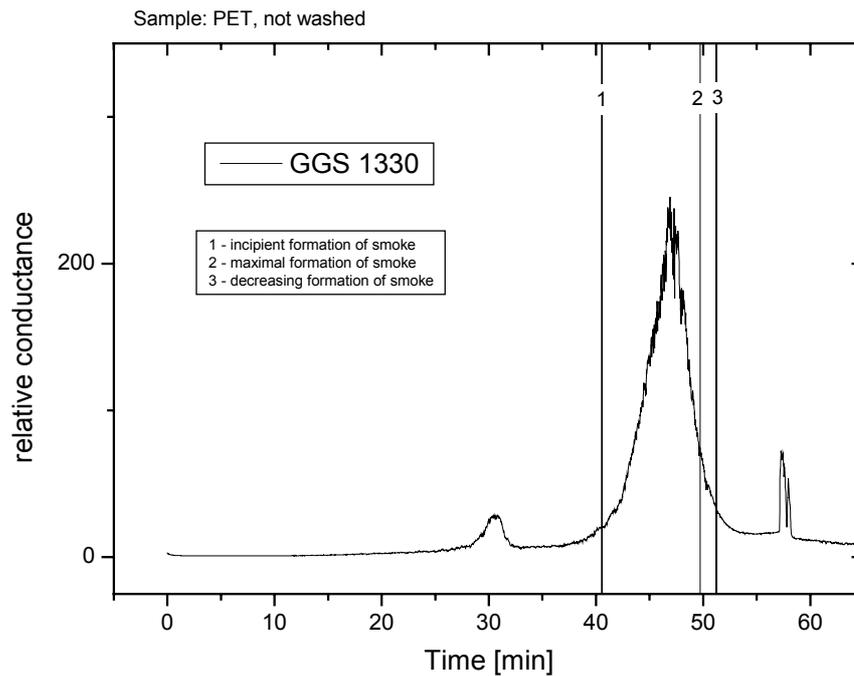


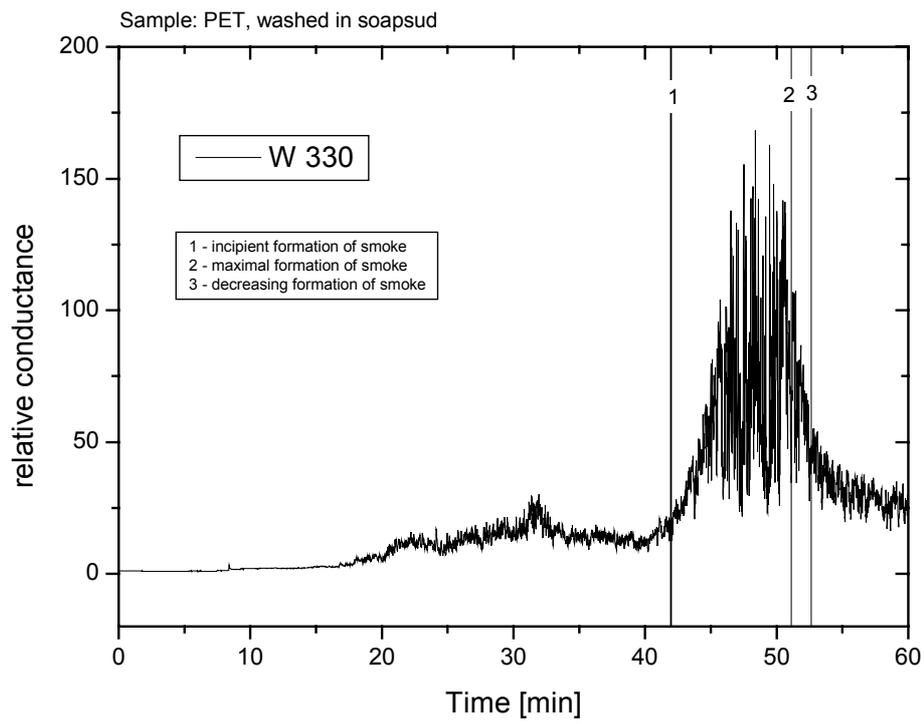
Abb. 5-47 Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von ungewaschenen PET-Fasern

#### 5.4.2.2 Gewaschene PET-Fasern

Der Sensorsignalverlauf bei der Verschmelzung von gewaschenen PET-Fasern ist fast identisch zu dem der ungewaschenen Fasern.

Beim W 330 fällt auf, dass das erste Maximum bei ca. 250°C Proben­temperatur deutlich schwächer ausgeprägt ist.

Beim GGS1330 ist dies auf den ersten Blick nicht zu erkennen. Erst der genaue Vergleich der Peakhöhen zeigt, dass das erste Maximum gegenüber dem Zweiten schwächer ausgeprägt ist. Der Unterschied ist allerdings so gering, dass er auch im Bereich der statistischen oder probebedingten Signalschwankungen liegen könnte.



**Abb. 5-48** Relative Leitwertänderung des W 330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von in Seifenlauge gewaschenen PET-Fasern

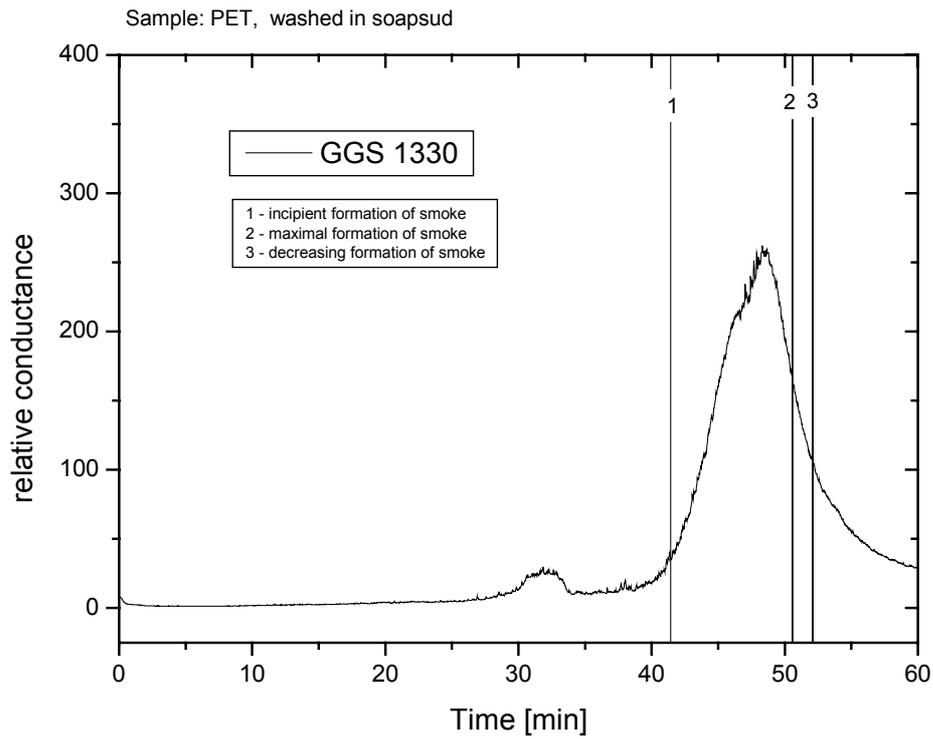


Abb. 5-49 Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von in Seifenlauge gewaschenen PET-Fasern

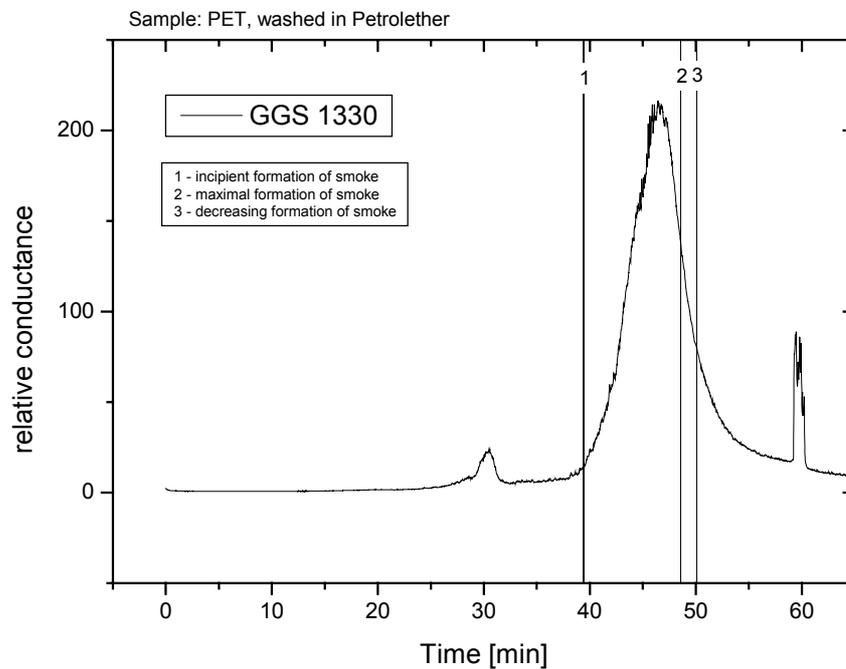


Abb. 5-50 Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von in Petrolether gewaschenen PET-Fasern

### 5.4.2.3 PA6 und PA6.6-Granulat

Die Sensorsignalverläufe sind für PA6 und PA6.6 sehr ähnlich, so dass sie hier nicht getrennt betrachtet werden sollen. Exemplarisch wird in den Abb. 5.51 – 5.54 von jedem Sensortyp ein Kurvenverlauf dargestellt.

Bei der Verschmelzung von Polyamid ist das Sensorsignal eng mit der Raumentwicklung gekoppelt.

Das Sensorsignal steigt mit zunehmender Raumentwicklung an, erreicht sein Maximum bereits vor der maximalen Raumentwicklung und fällt danach ziemlich schnell ab.

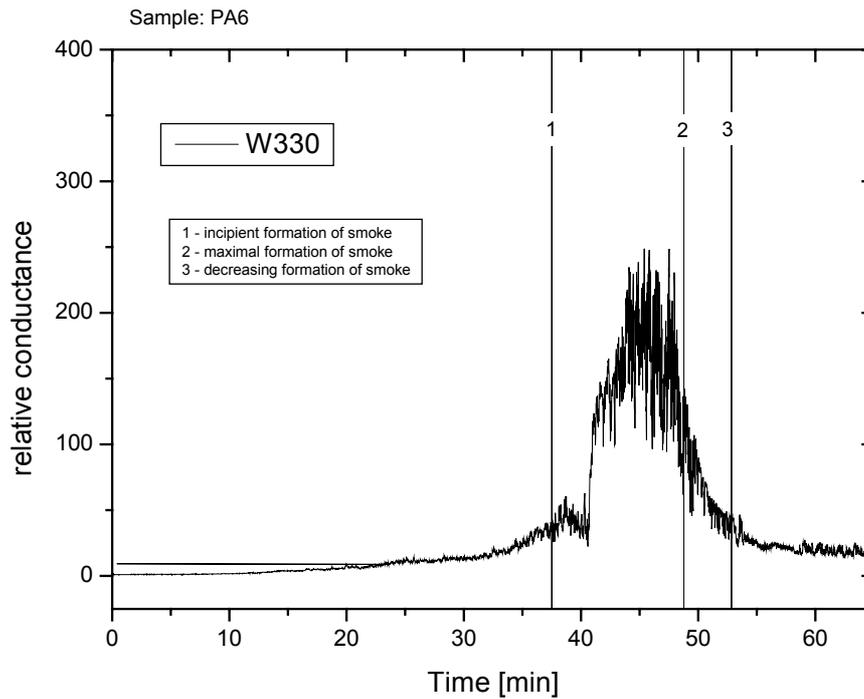


Abb. 5-51 Relative Leitwertänderung des W 330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von PA6-Granulat

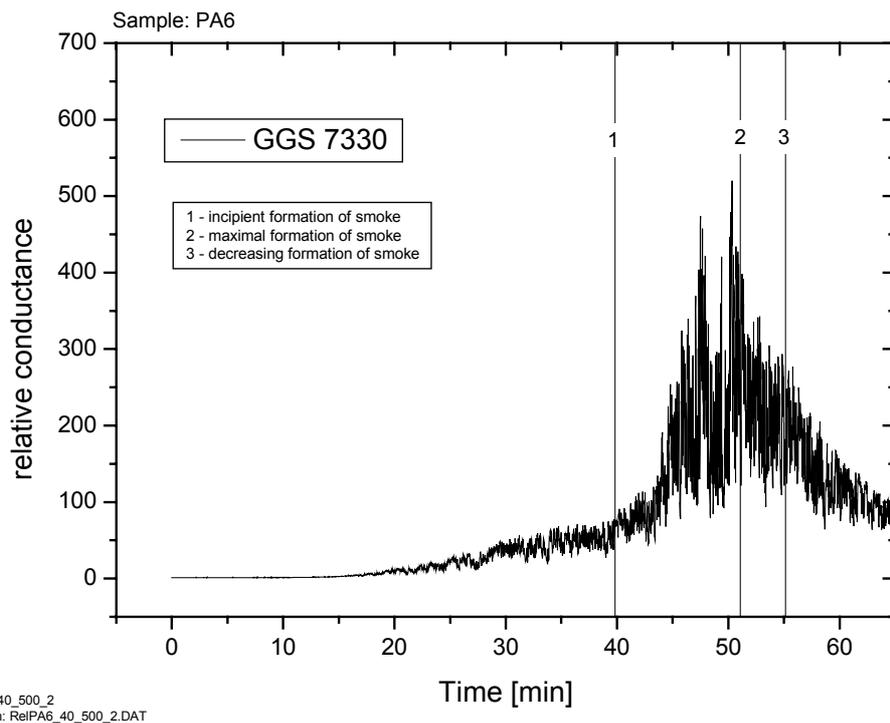


Abb. 5-52 Relative Leitwertänderung des GGS 7330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von PA6-Granulat

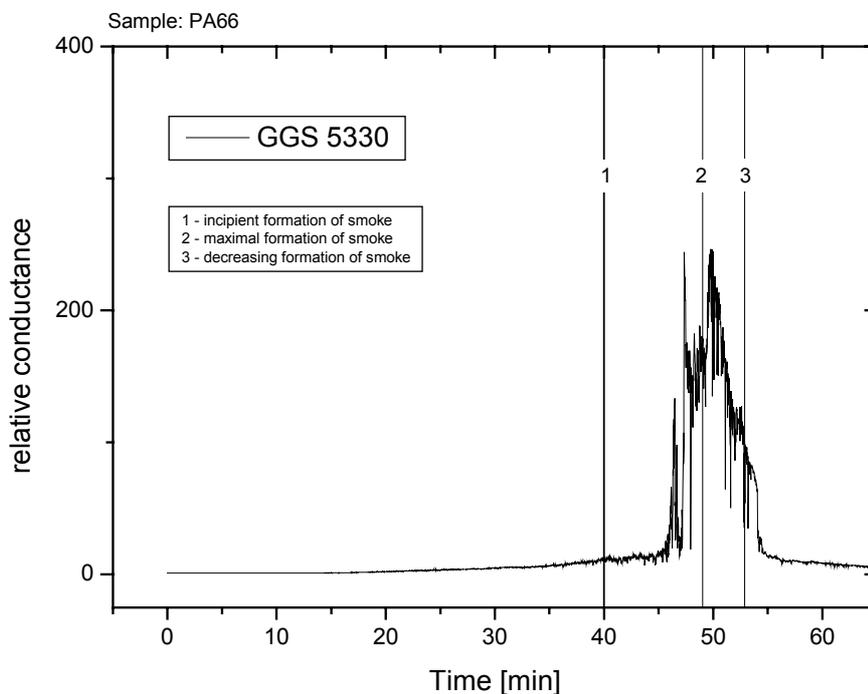
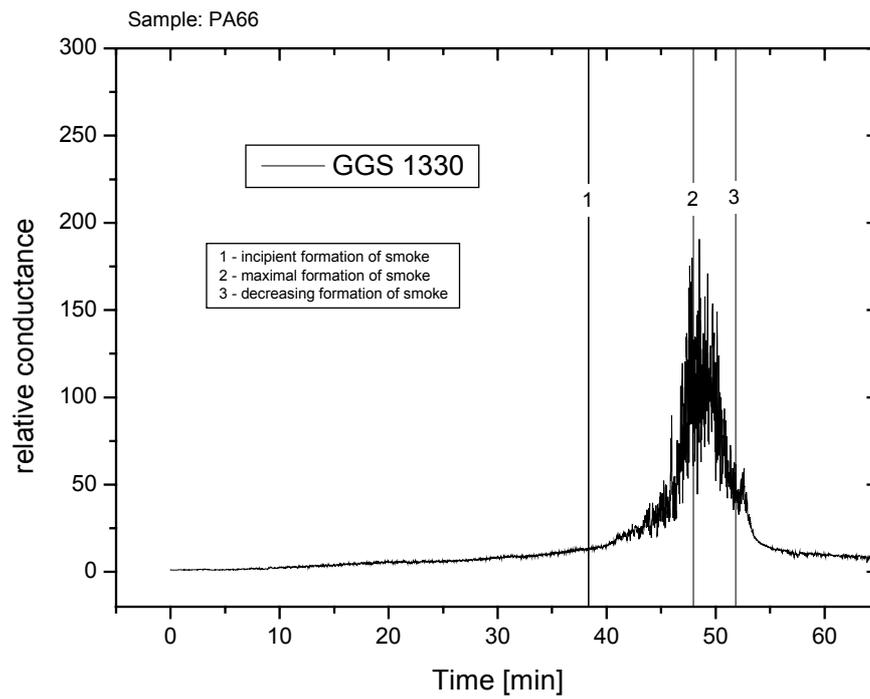


Abb. 5-53 Relative Leitwertänderung des GGS 5330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von PA6-Granulat



**Abb. 5-54** Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von PA6-Granulat

## 6 Diskussion

6.1	METHODIK DER IDENTIFIKATION DER SUBSTANZEN UND URSPRUNG DER ABBAUKOMPONENTEN .....	138
6.1.1	<i>Thermischer Abbau von Polyethylterephthalat</i> .....	138
6.1.1.1	Fünfgliedrige Ringverbindungen.....	141
6.1.1.2	Aliphatische Verbindungen .....	142
6.1.2	<i>Thermischer Abbau von Polyamid</i> .....	143
6.1.2.1	Polyamid 6 .....	143
6.1.2.2	Polyamid 6.6 .....	145
6.2	SELEKTIVITÄT DER SENSOREN.....	148
6.2.1	<i>Sensorreaktion auf Avivagen</i> .....	149
6.2.1.1	Sensorreaktion auf aliphatische Aldehyde.....	149
6.2.1.2	Sensorreaktion auf aliphatische Ketone.....	150
6.2.2	<i>Sensorreaktion auf Abbauprodukte des PET's</i> .....	151
6.2.2.1	Sensorreaktion auf Benzoesäure, Benzaldehyd und Phenol.....	151
6.2.3	<i>Sensorreaktion auf Abbauprodukte der Polyamide</i> .....	152
6.2.3.1	Sensorreaktion auf Cycloalkylketone .....	153
6.2.3.2	Sensorreaktion auf stickstoffhaltige Verbindungen.....	153
6.3	ENTWICKLUNG EINES SENSORSYSTEMS ZUR UNTERSCHIEDUNG VERSCHIEDENER FASERTYPEN.....	155
6.3.1	<i>HRGC-SOMSA-Verfahren zur Charakterisierung von Sensoren auf organische Komponenten</i> .....	158.
6.3.1.1	Massenspektrometer als Referenzdetektor.....	158
6.3.1.2	Beurteilung der Sensorreaktion.....	158
	Zeitliche Korrelation der Sensor- und der MS-Daten .....	158
	Quantitative Korrelation der Sensor- und der MS-Daten.....	159
	Reproduzierbarkeit der Sensoreigenschaften .....	159

## 6.1 Methodik der Identifikation der Substanzen und Ursprung der Abbaukomponenten

Die Identifikation aller beim thermischen Abbau der beiden Polymertypen auftretenden Substanzen erfolgte nach dem in Kap. 4.8 beschriebenen Verfahren zunächst über die NIST-Datenbank [NIST] und über einige Plausibilitätsannahmen in Bezug auf auftretende Elemente und wahrscheinliche Molekülstrukturen.

Die Richtigkeit der so getroffenen Aussagen und der Mechanismus des thermischen Abbaus soll im folgenden Kapitel anhand von Literaturdaten diskutiert werden.

### 6.1.1 Thermischer Abbau von Polyethylterephthalat

Der größte Teil der identifizierten Verbindungen bei PET-Abbau sind fünf- bis sechsgliedrige, teilweise aromatische Ringverbindungen mit Keton-, Ester-, Carboxyl- oder Aldehydseitengruppen. Während bei relativ niedrigen Zersetzungstemperaturen (ca. 280°) Phenol als intensivstes Abbauprodukt identifiziert wird, tritt bei höheren Temperaturen vermehrt Benzoesäure und eine nach ca. 25,3 min eluierende Substanz auf, bei der es sich evtl. um 1-Phenyl-1,2-Propandion handelt.

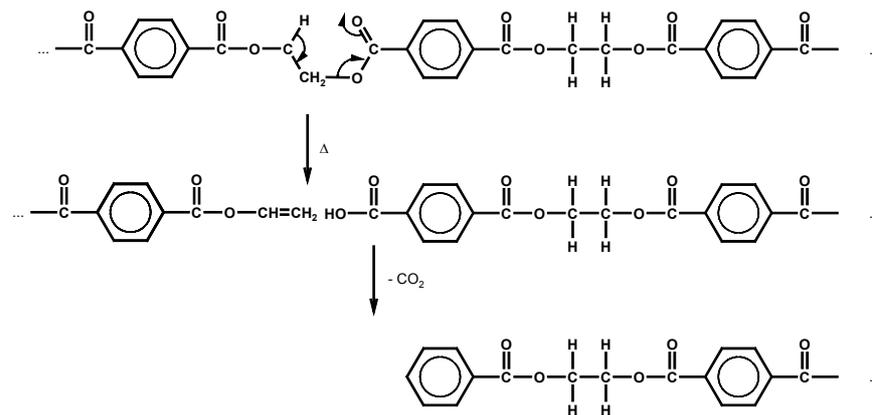
In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über Entstehungsmechanismen schwerflüchtiger organischer Verbindungen ( $MW > 50$ ), die bei der Pyrolyse oder der Verbrennung von PET entstehen, meist werden nur Aussagen über auftretende Verbindungsklassen gemacht.

Aseeva et al [Ase81], Ortner [Ort95] und Witschas [Wit] erwähnen Benzoesäure, Terephthalsäure und Benzol als Verbrennungsprodukte von PET. Bei Ortner werden weiterhin Alkohole (z.B. Glykol), Aldehyde (insbesondere Acetaldehyd) und Ketone als entstehende Verbindungsklassen aufgeführt.

Bei der Pyrolyse von PET in einem Massenspektrometer im Hochvakuum bei 350°C finden Lüderwald et al [Lüd75] eine Vielzahl von Ionen mit  $M/Z$  im Bereich von 42amu/e bis ca. 920amu/e.

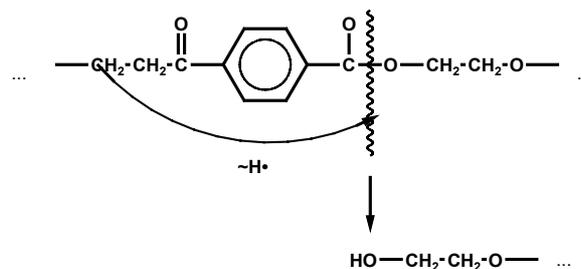
Lüderwald et al [Lüd75] schlagen mehrere thermischen Abbaureaktionen für die Entstehungsmechanismen der gefundenen Ionen vor

Als häufigste Abbaureaktion beschreibt er die Spaltung der Estergruppe (Cis Eliminierung, Abb. 6.1) und die anschließende Abspaltung von  $CO_2$  aus einer mit Cis Eliminierung entstandenen Carboxylendgruppe (Abb. 6.1).



**Abb. 6-1** Bildung von Carboxyl- und Vinyl-Endgruppen beim thermischen Abbau von PET durch Cis-Eliminierung mit anschließender Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus der Carboxyl-Endgruppe

Weiterhin beobachtet er die Bildung von Glykolendgruppen, deren Entstehen er mit dem in Abb. 6.2 gezeigten Mechanismus beschreibt.



**Abb. 6-2** Bildung von Glykol-Endgruppen beim thermischen Abbau von PET durch Spaltung der C-O-Bindung

Aseeva et al [Ase81] beschreiben den thermischen Abbau des PET's als einen komplizierten Mechanismus aus molekularen und radikalischen Prozessen. Als Hauptreaktionsweg schlagen sie ebenfalls Cis-Eliminierung vor mit anschließenden Abbau- und Transformationsreaktionen, die zu einer großen Anzahl von Zersetzungsprodukten führen. Insbesondere werden Benzoesäure- und Terephthalsäure und ihre Anhydride als auftretende Komponenten erwähnt.

Lüderwald et al [Lüd75] erklären die Entstehung der Terephthalsäure durch die Spaltung zweier Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen nach Abb. 6.1 und 6.3 a).

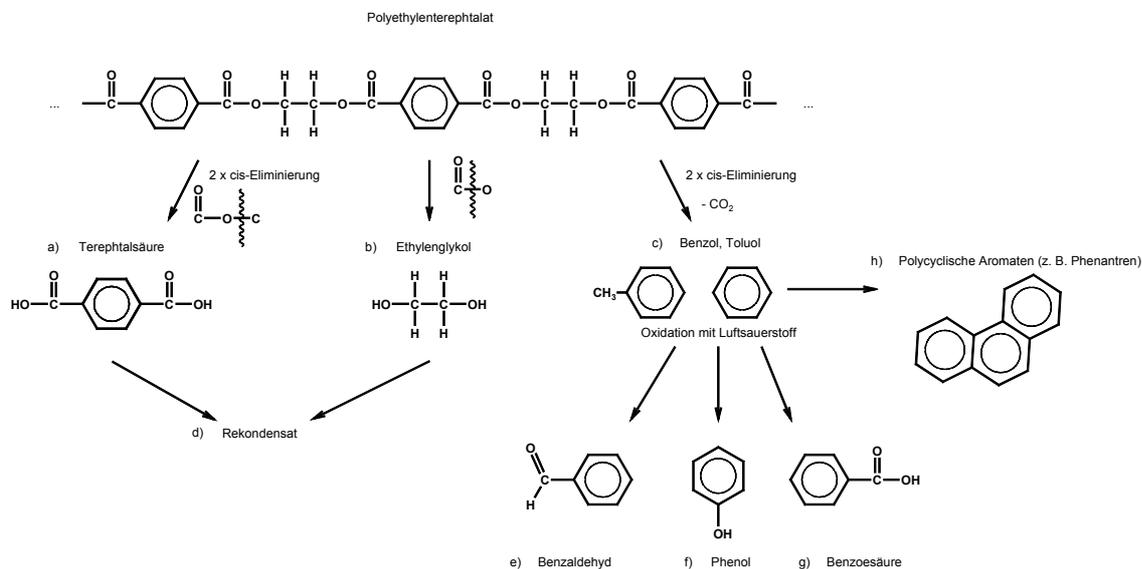
Für den Entstehungsmechanismus zur Benzoesäure findet sich in keiner der Literaturquellen ein konkreter Ansatz. Da Lüderwald et al [Lüd75] bei der (nicht oxidativen) Pyrolyse von PET im Hochvakuum das Ion  $M/Z=122$  (Molekülion der Benzoesäure) nicht finden, ist die Annahme plausibel, dass Benzoesäure nicht allein durch thermischen Abbau, sondern durch die nachträgliche Oxidation des durch Abspaltung der Seitenketten gebildeten Benzolrings entsteht. Ein solcher Prozess würde auch das Vorhandensein von Phenol und Benzaldehyd erklären.

Neben Benzoesäure werden auch einige Ester der Benzoesäure identifiziert. Ein wahrscheinlicher Entstehungsweg ist die Reaktion der Benzoesäure oder ihres Anhydrids mit Alkoholkomponenten, die ihren Ursprung aus dem Abbaumechanismus nach Abb. 6.1 und

6.2 haben. Die Umsetzung der alkoholischen Komponenten in Ester würde auch das weitestgehende Fehlen von Alkoholen oder Glykolen und das Fehlen von Benzoesäureanhydrid im Chromatogramm erklären.

Dass eine verstärkte nachträgliche Reaktion der Abbaukomponenten untereinander auftritt, zeigt auch die intensive Bildung von Repolymerisat, dass sich an den Ofenwänden und am Anreicherungsmaterial absetzt Gl. 6.3 d). Die beim thermischen Abbau von PET entstehende Terephthalsäure- und Glykolkomponenten [Ase81], [Ort95], [Lüd75] setzen sich anscheinend in kühleren Ofenbereichen direkt wieder zu PET um. Dies steht im Einklang mit dem Befund, dass Terephthalsäure und Glykole nicht bei der GC-MS-Analyse gefunden werden.

Insgesamt können alle identifizierten Verbindungen, die einen Aromatring enthalten, über den thermischen Abbau von PET zur Terephthalsäure und zum Benzol mit anschließender Reaktion der Abbaukomponenten untereinander und mit Sauerstoff plausibel gemacht werden. Der äußerst stabile Aromatring [Mor86] scheint bei den Verschwelungstemperaturen noch nicht zu zerfallen.



**Abb. 6-3** Reaktionswege beim thermischen Abbau von PET

Eine detailliertere Auflistung thermischer Abbauprodukte des PET's findet sich in der Dissertation von Grause [Gra03]. Zur Evaluation chemischer Recycling Möglichkeiten wird PET bei Temperaturen von 730°C verbrannt und die organischen Abbauprodukte werden mittels GC-MS analysiert. Tab. 6.1 zeigt die Ergebnisse von Grause bei zwei gleichartig durchgeführten Analysen. Es zeigt sich, dass seine Ergebnisse in weiten Teilen mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmen (vgl. Tab. 7.1). Der bei Grause vergleichsweise hohe Anteil aromatischer Verbindungen wie Benzol und Toluol ist auf die hohen Verbrennungstemperaturen zurückzuführen, bei denen sauerstoffhaltige Verbindungen wie Benzoesäure und Phenol bereits zu CO<sub>2</sub> und Benzol oxidiert wurden.

	E1 w [%]	E2 w [%]
<b>Aliphaten</b>	<b>0,02</b>	<b>0,90</b>
<b>Aromaten</b>	<b>72</b>	<b>45</b>
Benzol	45	5,1
Toluol	3,5	2,0
Ethylbenzol	0,81	0,71
m-Xylol	0,15	0,13
Styrol	6,2	7,3
Phenylethin	0,15	0,16
C3-Benzole	0,71	2,0
C4-Benzole	0,49	0,96
Inden	1,3	1,7
Naphthalin	0,38	0,65
Methylnaphthalin	0,31	0,51
Biphenyl	11	20
Methylbiphenyl	0,72	1,3
Diphenylmethan	0,46	0,65
Fluoren	0,27	0,43
sonstige	0,46	1,5
<b>Sauerstoffhaltige Verbindungen</b>	<b>25</b>	<b>47</b>
Aceton	0,35	2,3
Cyclopentanon	0,16	0,11
Acetophenon	15	27
4-Methylacetophenon	2,7	4,6
Benzaldehyd	0,66	0,81
andere Aldehyde und Ketone	0,23	2,4
Ether	0,04	-
aliphatische Alkohole	0,02	-
Phenol	1,1	1,4
andere Phenole	0,04	0,07
Benzoessäuremethylester	0,32	0,46
andere Ester	0,01	0,55
Benzoessäure	4,2	7,6
andere organische Säuren	-	0,05
sauerstoffhaltige Heterocyclen	-	0,13
<b>sonstige Verbindungen</b>	<b>2,1</b>	<b>0,11</b>
Thiophen	0,75	-
Benzonitril	1,3	-
andere Nitrile	-	0,04
Stickstoffheterocyclen	-	0,04
sonstige	0,05	-
halogenierte Kohlenwasserstoffe	-	0,03
<b>nicht identifiziert</b>	<b>0,95</b>	<b>0,09</b>
<b>Wasser</b>	<b>0,45</b>	<b>6,3</b>
<b>Gesamt</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

-: nicht gefunden

**Tab. 6-1 Auflistung der von Grause [Gra03] identifizierten Verbindungen bei der Verbrennung von PET bei 730°C**

### 6.1.1.1 Fünfgliedrige Ringverbindungen

Eine zweite Gruppe von identifizierten Verbindungen sind fünf-gliedrige Ringe (Furane, Cyclopentane), deren Entstehung in keiner der Literaturquellen erwähnt wird. Dass die fünf-Ringe durch die Entfernung von einem C-Atom aus dem Aromatring entstehen ist aufgrund der Stabilität des Benzolrings ausgeschlossen.

Generell sind fünf- bis sechs- gliedrige Ringe aliphatischen Verbindungen und höhergliedrigen Ringen energetisch bevorzugt [Vie66].

Aus dem thermischen Abbau von PET kann durch Bindungsbruch in der Hauptkette nur eine fünf- bis sechs-gliedrige aliphatische Verbindung mit zwei Sauerstoffatomen entstehen. Ein daraus entstehender Ring, müsste somit auch zwei Sauerstoffheteroatome (Dioxane) enthalten. Solche Verbindungen werden allerdings bei den durchgeführten Analysen nicht gefunden. Die über die Datenbank identifizierten fünf-gliedrigen Ringe können daher nur aus dem Zusammenschluss kürzerkettiger Aliphaten entstehen.

Allerdings kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, ob die 5-gliedrigen Ringverbindungen aus dem thermischen Abbau des PET's oder aus dem thermischen Abbau der Avivagen resultieren.

Gesondert diskutiert werden soll im Folgenden noch die wahrscheinliche Molekülstruktur die bereits oben erwähnte Komponente, die nach ca. 25,3 min eluiert, da sie zu den fünf Hauptabbaukomponenten gehört und zudem auch sensorrelevant ist.

Die Identifizierung über die Datenbank wird durch das fehlende Molekülion erschwert. Die nach 25,3 min eluierende Substanz enthält 105 M/Z als Basision in ihrem Massenspektrum und 77 M/Z und 51 M/Z als Hauptfragmente. Ein weiteres Ion, das als Molekülion identifiziert werden könnte, liegt nicht vor.

Nach Lafferty [Laf93] sind 105 M/Z, bzw. 77 M/Z charakteristische Ionen für Methylbenzyl- oder Benzoylgruppen, bzw. für einen Phenylrest. Das Vorhandensein eines Aromatrings ist also gesichert.

Die Reihe 105 M/Z, 77 M/Z, 51 M/Z weisen auch der kurz vorher und kurz nachher eluierende Benzoessäuremethylester, bzw. Benzoessäureethylester auf. Dass es sich also um einen Benzoessäureester handelt, scheint zunächst plausibel. Die Retentionszeit und die relative Lage zu den beiden anderen Benzoessäureestern lassen auf eine relativ kurz-kettige Estergruppe schließen. Dies sollte aber ein vorhandenes Molekülion implizieren [Var01]. Die von der Datenbank als am wahrscheinlichsten angegebenen Verbindungen x und x scheiden aufgrund ihrer hohen Masse aus. Als plausibelster Vorschlag kann 1-phenyl-1,2-Propandion angesehen werden.

### 6.1.1.2 Aliphatische Verbindungen

Eine weitere Gruppe identifizierter Substanzen sind die aliphatischen Aldehyde, Ketone und Alkohole, die mit Kettenlängen zwischen 4 und 15 C-Atomen auftreten. Obwohl Aldehyde, Ketone, und Alkohole als beim thermischen Abbau auftretende Verbindungsklassen in der Literatur erwähnt werden ([Ort95], [Gra03]), ist die Herkunft der hier gefundenen Aliphaten aus mehreren Gründen nicht auf den thermischen Abbau des PET's zurückzuführen:

1. Sie treten als einzige Verbindungen schon bei 200°C auf, obwohl die thermische Zersetzung von PET laut Ortner [Ort95] erst ab 285°C – 305°C einsetzt.
2. Im Verhältnis zu anderen Abbaukomponenten reduziert sich die Peakhöhe der Aliphaten, wenn die Fasern gewaschen wurden oder der Gewichtsprozentanteil der Avivagen (laut Hersteller) geringer ist (Abb. 5.12, 5.14).
3. Beginnt die Anreicherung erst bei hohen Verschmelzungstemperaturen ( $T > 465^\circ\text{C}$ ) treten keine Aliphaten mehr im Abbauspektrum auf.
4. Die Bildung langkettiger Aliphaten ist sowohl energetisch ungünstig, als auch aus dem Polymeraufbau nicht ableitbar.

Die von DuPont vorliegende Information, dass die zur Verfügung gestellten Proben zu einem gewissen Gewichtsprozentanteil mit Avivagen versetzt sind, lässt vermuten, dass die gefundenen Aliphaten aus den Avivagen stammen.

Bei Avivagen handelt es sich um Öle und Fette [Tex03], die zur besseren Verarbeitbarkeit den Fasern zugesetzt werden (s. auch Kap 3.2.8). Die beim Erhitzen von Fetten entstehenden flüchtigen Verbindungen sind nach [Gro01] zu 38,4 % Methylketone (C3-C17), zu 36,1 % Aldehyde (C3-C17) und zu 2,7% Alkohole (C4-C14). Weiterhin sollen aliphatische Säuren, Alkane und Lactone entstehen, die hier allerdings nicht nachgewiesen werden können.

## 6.1.2 Thermischer Abbau von Polyamid

### 6.1.2.1 Polyamid 6

Beim Polyamid 6 tritt im untersuchten Temperaturbereich von 200°C – 485°C stets Caprolactam als primär gebildete Abbaukomponente auf. Die begünstigte Rückbildung des Monomeren ergibt sich aus der Tatsache, dass es sich beim PA6 um ein Polymerisat und nicht wie beim PA66 und beim PET um ein Polykondensat handelt. Die Umkehr der Polymerisationsreaktion und die Verschiebung des Reaktionsgleichgewicht bei zunehmender Temperatur zur Monomerseite hin, wird auch in der Literatur mehrfach beschrieben [Vie66], [Ase81], [Lüd78],[Düs76].

Wie in Kap.5.2.3.1 aufgezeigt, entstehen bei Verschmelzungstemperaturen von 385°C bzw. 485°C zunehmend auch kleinere Abbauprodukte.

Als zweitgrößte Abbaukomponente wird bei Temperaturen von 385°C bzw. 485°C über die Datenbank 1-ethenyl-2-Pyrrolidinon ( $C_6H_9NO$ ) mit der Molekülmasse 111 u identifiziert.

Ein Ion mit  $M/Z = 111$  erscheint auch im Abbauspektrum von PA6 bei Düssel et al [Düs76], der PA direkt in einem Massenspektrometer im Hochvakuum bei 873 K pyrolysiert. Er ordnet dem Ion ebenfalls die Summenformel  $C_6H_9NO$  zu. Einen Strukturvorschlag macht er allerdings nicht.

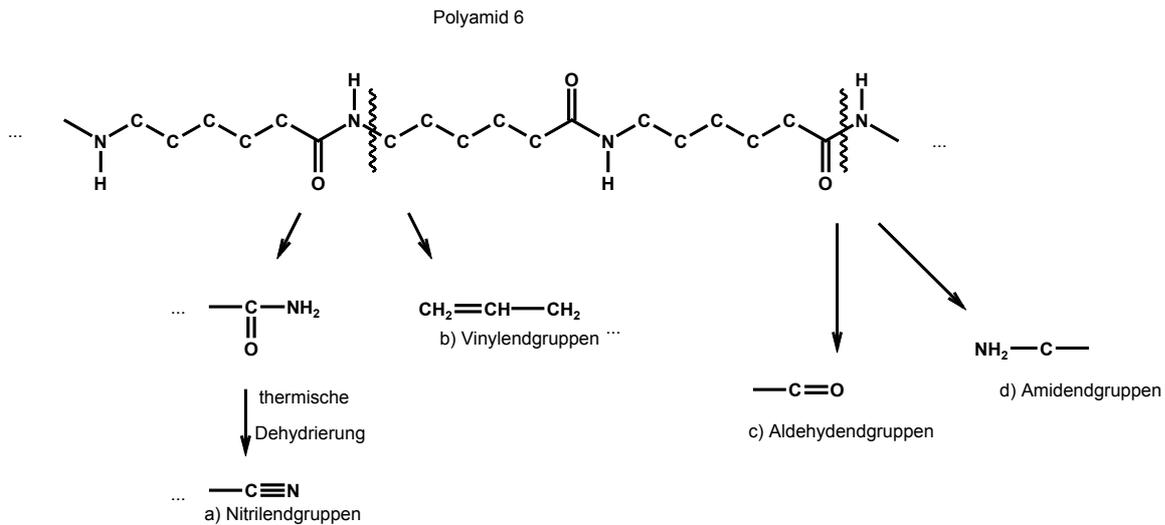
1-ethenyl-2-Pyrrolidinon entsteht wahrscheinlich durch die von Aseeva et al [Ase81] beschriebene Spaltung der NH-CH<sub>2</sub>-Bindung, die zur Formation ungesättigter Vinylendgruppen führt (vgl. dazu Abb. 6.4.).

Die anschließende Bildung eines 5-gliedrigen Rings mit einer Ethenyl – Seitengruppe unter Abspaltung von 2 H-Atomen leitet sich aus dem bereits mehrfach erwähnten energetisch günstigen Zustand eines 5-Rings ab.

Eine zweite bevorzugte Kettenbruchstelle ist die CO-NH-Bindung [Ase81], [Düs76]

Während der oben beschriebene Aufbruch der NH-CH<sub>2</sub> –Bindung zunächst zu Amid- und die anschließende thermischer Dehydration zu Nitrilendgruppen führen kann, entstehen beim Bindungsbruch nach Gl. X Amin- und Aldehyd-Endgruppen [Düs76] (s. Abb. 6.4).

Die im Rahmen dieser Arbeit beim thermischen Abbau von PA6 identifizierten Amine, Amide und Nitrile lassen sich somit gut mit den beschriebenen Entstehungsmechanismen erklären. Auch das Auftreten der stickstoffheterocyclischen Verbindungen (Pyridin, Pyrrol) lässt sich prinzipiell mit dem oben beschriebenen Entstehungsmechanismus von 1-ethenyl-2-Pyrrolidinon begründen.

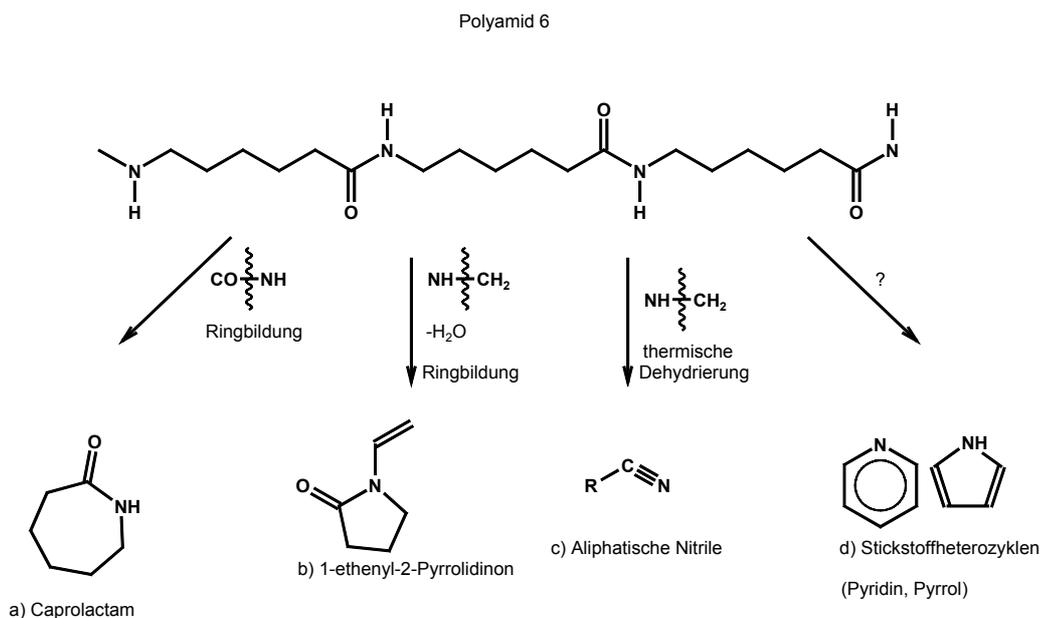


**Abb. 6-4** Entstehung typischer Endgruppen beim thermischen Abbau von PA6

Düssel et al [Düs76] finden bei der Pyrolyse von PA6 im Hochvakuum bei 873 K einige Ionen, die nicht nur auf die eben erwähnten Verbindungstypen, sondern auch konkret auf einige bestimmte Verbindungen hinweisen. Im Einzelnen sind dies:

- 53 M/Z – Propennitril
- 67 M/Z – Butennitril, Pyrrol
- 79 M/Z – Pentadiennitril, Pyridin
- 81 M/Z – Pentennitril, Methylpyrrol
- 93 M/Z – Methylpyridin
- 95 M/Z – Dimethylpyrrol
- 111 M/Z – 1-ethenyl-2-Pyrrolidinon
- 113 M/Z – Caprolactam

Seine Ergebnisse stimmen somit in wesentlichen Teilen mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.



**Abb. 6-5** Reaktionswege beim thermischen Abbau von PA6

Weiterhin finden Düssel et al das Ion M/Z 96, das er als Hexadienal deutet und mit dem oben beschriebenen Prozess der Formation von Aldehydendgruppen begründet.

M/Z 96 tritt auch im Rahmen der hier durchgeführten Messungen als Molekülion der über die Datenbank identifizierten Komponente Pyranon auf.

Dass es sich hierbei tatsächlich um Pyranon handelt ist aus mehreren Gründen plausibel:

1. Das hier vorliegende Fragmentierungsspektrum der als Pyranon (M/Z 96, 68, 39) identifizierten Komponente stimmt nicht mit dem Fragmentierungsspektrum von Hexadienal (M/Z 96, 81, 67, 53, 39) überein
2. Das ringförmige Pyranon ist dem aliphatischen Hexadienal energetisch bevorzugt.

Ein möglicher Ursprung einer thermischen Abbaukomponente von PA6 mit der Molekülmasse 96 u könnte die Abspaltung von Ammoniak aus Caprolactam sein, Hinweise in der Literatur gibt es dazu allerdings nicht.

Analog zum PET muss auch hier beachtet werden, dass neben dem thermischen Abbau des Polyamids auch nachträgliche Oxidation der Komponenten oder Reaktionen der Komponenten miteinander auftreten können.

In diesem Zusammenhang kann das Fehlen von Mono- und Dicarbonsäuren im Spektrum erklärt werden, die nach Ortner [Ort95] im Abbauspektrum von Polyamiden vertreten sind. Wahrscheinlich werden sie in einer Reaktion mit Ammoniak bei Temperaturen um 400°C zu Nitrilen und Wasser umgesetzt [Mor86].

### 6.1.2.2 Polyamid 6.6

Der Abbaumechanismus des PA66 ist aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft zum PA6 in Bezug auf viele Komponenten sehr ähnlich.

So kann das Auftreten von Nitril, Amid-, Amin-endgruppen und von stickstoffheterocyclischen Verbindungen analog zum PA6 erklärt werden.

Tatsächlich sind auch viele der im Rahmen dieser Arbeit identifizierten Abbaukomponenten für die beiden Polyamidtypen exakt identisch (vgl. Tab 7.2 und 7.3).

Auch Düssel et al [Düs76] finden bei der Pyrolyse von PA66 im Hochvakuum einige Ionenbelegungen, die mit seinen Ergebnissen vom PA6 übereinstimmen. So z.B.

53 M/Z – Propennitril

67 M/Z – Butennitril, Pyrrol

Der wesentliche Unterschied zwischen PA6 und PA66 liegt in der Bildungsweise des Polymeren. Während PA6 aus der Polymerisation von Caprolactam entsteht, wird PA66 durch eine Polykondensationsreaktion aus Adipinsäure und 1,6 Hexandiamin gebildet.

Schon die Betrachtung des PA66-Polymermoleküls zeigt, dass aus einer Spaltung an den beiden bevorzugten Kettenbruchstellen (CO-NH, NH-CH<sub>2</sub>) kein Caprolactam entstehen kann.

Als größte Abbaukomponenten für das PA66 werden im Rahmen dieser Arbeit Cyclopentanon (MW 84), 2-Cyclopenten-1-on (MW 82), Hexandinitril (MW 108) und 1,8-Naphtalendiamin (MW 158) identifiziert.

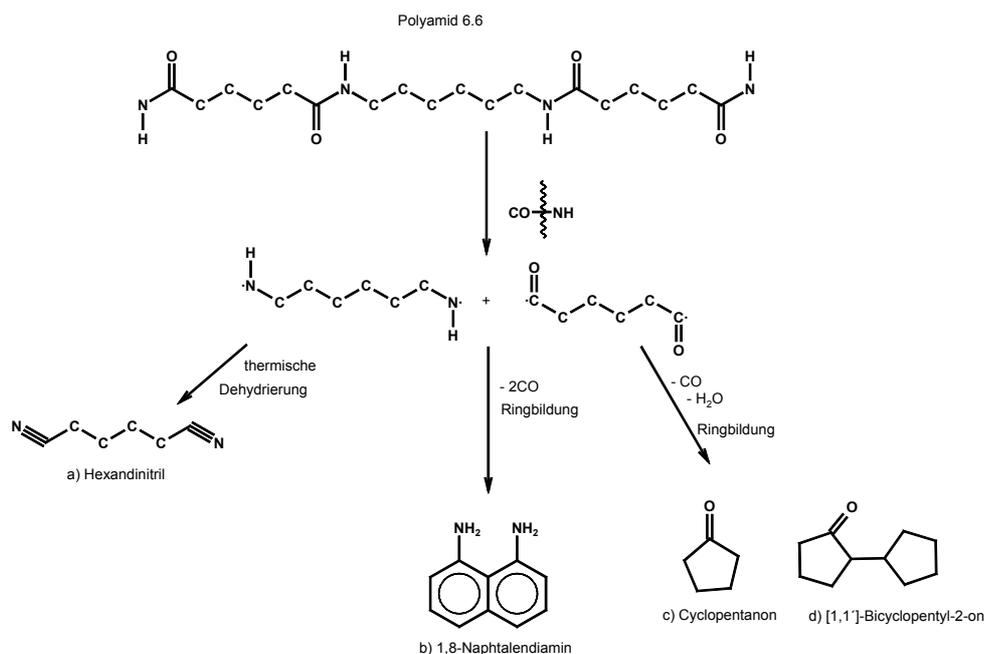
Bei Düssel et al [Düs76] tritt das Ion M/Z 84 als Basision im Spektrum auf, Allerdings ordnen sie die Masse 84 nicht Cyclopentanon sondern Cyclohexan oder Hexen zu, für dessen Bildungsmechanismus er den Durchbruch zweier NH-CH<sub>2</sub> – Bindungen vorschlägt:

Zwar ist die NH-CH<sub>2</sub> – Bindung auch laut Aseeva et al [Ase81] eine bevorzugte Bruchstelle, als wahrscheinlicher wird jedoch folgender Abbauprozess angesehen, aus dem sich die Hauptabbaukomponenten Cyclopentanon und Hexandinitril direkt ableiten:

Gestützt wird dieser Vorschlag einerseits durch das Fragmentierungsspektrum der hier gefundenen Verbindung mit der Molekülmasse 84 u, das eindeutig dem Cyclopentanon und nicht Cyclohexan oder Hexen zugeordnet werden kann. Zudem erwähnt auch Ortner [Ort95] Cyclopentanon als ein Verbrennungsprodukt von Polyamiden.

Das in ebenfalls großer Konzentration entstehende 2-Cyclopenten-1-on könnte aus der Reaktion zweier H-Atome des Cyclopentanons mit Luftsauerstoff zu Wasser entstanden sein, Anhaltspunkte in der Literatur existieren dafür allerdings nicht.

Die schwerflüchtige Komponente 1,8-Naphtalendiamin, sowie die polycyclischen Verbindungen [1,1'-Bicyclopentyl]-2-on, 2-Pentylcyclopentanon und 2-Cyclopentyliden-Cyclopentanon resultieren wahrscheinlich aus der nachträglichen Ringbildung der nach Abb. 6.6 gebildeten Bruchstücke. Auch hierfür werden keine Literaturangaben gefunden.



**Abb. 6-6** Reaktionswege beim thermischen Abbau von PA 66

Es zeigt sich, dass beide Polyamidtypen bevorzugt durch Aufbruch der Hauptkette an den CO-NH und NH-CH<sub>2</sub>-Bindungen thermisch abgebaut werden. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Abbauprodukte für PA6 und PA66 können mit den unterschiedlichen Bildungsweisen und der unterschiedlichen Lage der CO und NH-Gruppen in beiden Polymeren begründet werden.

Abschließend lässt sich die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methode zu Identifikation der Substanzen (Kap. 4.8) wie folgt beurteilen:

Laut Tab. 5.2 wurden bei fast allen Analysenläufen für mindestens 70%, zumeist aber für deutlich mehr, der auswertbaren Peaks (>20kcounts) über die Datenbank ein Vorschlag für die vorliegende Verbindung als plausibel ausgewählt.

Anhand der Diskussion möglicher Abbaumechanismen und Reaktionswege zeigt sich, dass zumindest die Molekülstruktur, der von der Datenbank vorgeschlagenen Verbindung mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit mit der tatsächlich vorliegenden übereinstimmt.

Weiterhin kann man davon ausgehen, dass Verbindungen in deren Ionenfragmentspektrum ein ausgeprägtes Molekülion auftritt und die auch keine oder nur wenige Strukturisomere aufweisen sicher identifiziert werden. Als Beispiele sind hier Benzoesäure, Phenol, Biphenyl, 1,8-Naphthalendiamin, Caprolactam und Cyclopentanon zu nennen.

Das heißt weiterhin aber auch, dass es sich bei einer Vielzahl der vorgeschlagenen Verbindungen wahrscheinlich ebenso gut um ein Strukturisomer oder um eine sehr verwandte Verbindung handeln kann.

Für eine sicherere Identifizierung wären die chemische Ionisation zur Bestimmung des Molekülions und die Vermessung synthetisch hergestellter Standards die Methoden der Wahl.

Da aber fast alle nicht sicher identifizierten Substanzen auch nicht sensorrelevant waren, erweist sich die angewandte Methodik als ausreichend, insbesondere da sie vergleichsweise zeit- und kostenaufwändig ist.

## 6.2 Selektivität der Sensoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wirkung von ca. 100 verschiedenen Verbindungen, die bei der Verschmelzung der polymeren Kunststofftypen Polyamid 6, Polyamid 6.6 und Polyethylenterephthalat entstehen, auf den Leitwert vier verschiedener Halbleitersensortypen untersucht.

Es wurde ein – teilweise sehr stark ausgeprägtes – selektives Ansprechen der Sensoren auf bestimmte Verbindungsklassen oder Einzelverbindungen festgestellt.

Im folgenden sollen mögliche Reaktionsmechanismen der verschiedenen Verbindungstypen, die zu einer Leitwertänderung, bzw. zu keiner Leitwertänderung der gassensitiven Schicht führen, diskutiert werden.

Die Leitwertänderung einer halbleitenden Metalloxidschicht bei Gasangebot beruht auf Redox – Reaktionen des Gasmoleküls mit reaktiven Sauerstoffspezies auf der Sensoroberfläche [Mor98] [Ebe03] oder auf Ladungstransfer zwischen einem ionosorbierten Gasmolekül auf der Sensoroberfläche und dem Festkörper. Die Größe des Ladungstransfers wird dabei durch die Mullikenladung bestimmt (s. dazu auch [Och97]).

Die Art der Oxidation (partiell oder total) hängt von reaktiven Sauerstoffspezies ( $O^{2-}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  oder  $O^-$ ) auf der Metalloxidoberfläche und von der Acidität des Metalloxids ab [Mor98], [Bus96a], [Bus96b], [Cen98].

Die partielle katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen auf Übergangsmetalloxiden wird zumeist auf den sogenannten Mars – van Krevelen – Mechanismus zurückgeführt [Mor98], [Bus96a], [Bus96b], [Cen98]. Dabei tritt der Kohlenwasserstoff in Reaktion mit nukleophilem Gittersauerstoff ( $O^{2-}$ ) auf der Sensoroberfläche. Die daraus resultierende reduzierte Stelle an der Kristallgitteroberfläche wird anschließend mit Luftsauerstoff reoxidiert.

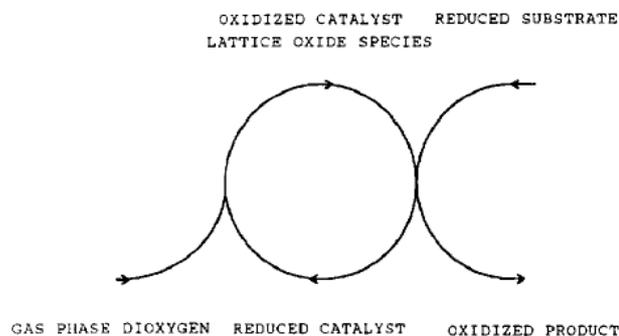


Abb. 6-7 Schematische Darstellung des Mars-van-Krevelen-Mechanismus

Der Zusammenhang zwischen Acidität der Metalloxidoberfläche und Oxidationsverhalten wird von Busca et al [Bus96a] erläutert. Maßgeblich für die Acidität ist der ionische oder kovalente Charakter der MO-Bindung (bzw. die Oxidationszahl des Metallkations), der Radius des Kations und die Koordinationszahl des Kristallgitters.

Laut Busca et al [Bus96a] ist  $WO_3$  ein kovalent gebundenes Metalloxid mit mittel- bis starksauren Lewis- und Brönsted-Säureplätzen und keinerlei nukleophilen oder basischen Eigenschaften. Da saure Metalloxide mit Wasser zu Säuren reagieren [Mor86], ist anzunehmen, dass die Chemisorption von OH-Gruppen zur formalen Bildung von Wolframsäure führt. Die hohe Elektronegativität des Wolframatoms zieht die Elektronen des Sauer-

stoffs an, so dass die basischen (nukleophilen) Eigenschaften des Sauerstoffs verschwinden.

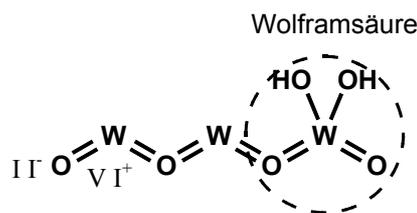


Abb. 6-8 Reaktion von  $\text{WO}_3$  mit Wasser zur Wolframsäure

$\text{SnO}_2$  hingegen ist ionisch gebunden und besitzt mittelstarke bis schwache Lewis Acidität und einen mittelstark bis stark basischen Charakter. Mit Wasser reagiert  $\text{SnO}_2$  daher zum Hydroxyd, während das verbleibende Wasserstoffatom am nukleophilen Sauerstoff adsorbiert.

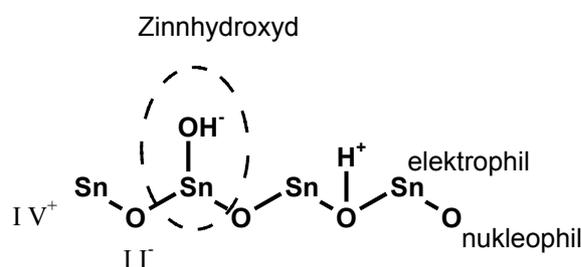


Abb. 6-9 Reaktion von  $\text{SnO}_2$  mit Wasser zum Zinnhydroxyd

Während sich kovalent gebundene Metalloxide als geeignete Katalysatoren für selektive Oxidation erweisen, begünstigen ionisch gebundene Metalloxide die totale Oxidation [Bus96a].

## 6.2.1 Sensorreaktion auf Avivagen

Wie in Kap. 6.1 beschrieben sind die beim thermischen Abbau von PET auftretenden aliphatischen Aldehyde und Ketone auf die den Fasern zugesetzten Avivagen zurückzuführen. Bereits bei Probertemperaturen von  $200^\circ\text{C}$  werden sie im Gasraum über der Probe festgestellt. Ihre Entstehungstemperatur ist somit deutlich niedriger als die der anderen Abbauprodukte.

Alle verwendeten Sensortypen zeigen eine mittlere aber häufig auch starke bis sehr starke Leitwertänderung. Herauszustellen ist die Reaktion der Wolframoxidschichten, die besonders stark und auch besonders selektiv auf die aliphatischen Aldehyde und Ketone reagieren.

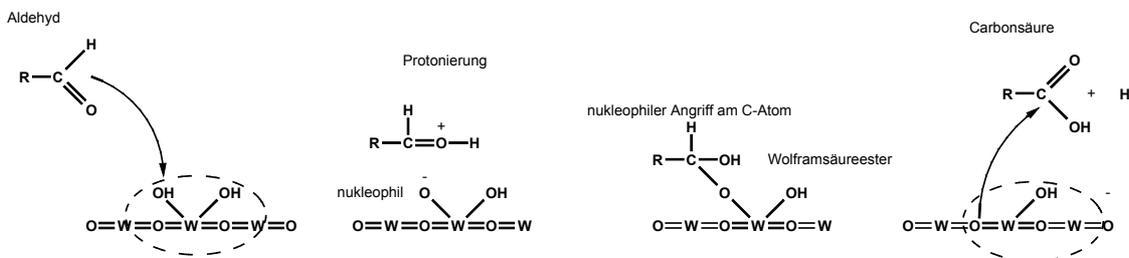
### 6.2.1.1 Sensorreaktion auf aliphatische Aldehyde

Aliphatische Aldehyde sind sehr reaktiv und können leicht zu Carbonsäuren partiell oxidiert werden.

Der Angriff auf die Carbonylgruppe kann dabei sowohl nukleophil als auch elektrophil auf das Kohlenstoffatom bzw. auf das Sauerstoffatom erfolgen.

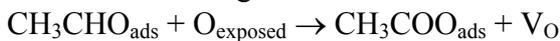
Besonders reaktiv sind Aldehyde auf acidischen Oberflächen. Die säurekatalytische Oxidation von aliphatischen Aldehyden zu Carbonsäuren in Gegenwart von Übergangsmetalloxiden wird u.a. in [Ler96], [VSC] und [Ber1] beschrieben. Insbesondere wird in diesem Zusammenhang  $\text{CrO}_3$  als Katalysator erwähnt, der nach Busca et al [Bus96a] die gleichen acidischen Eigenschaften wie  $\text{WO}_3$  aufweist.

Bei der säurekatalytischen Oxidation erfolgt der Bindungsaufbruch zunächst durch Protonierung des Aldehyds mit anschließendem Angriff am elektrophilen Kohlenstoff durch die nukleophile Gruppe der deprotonierten Säure.

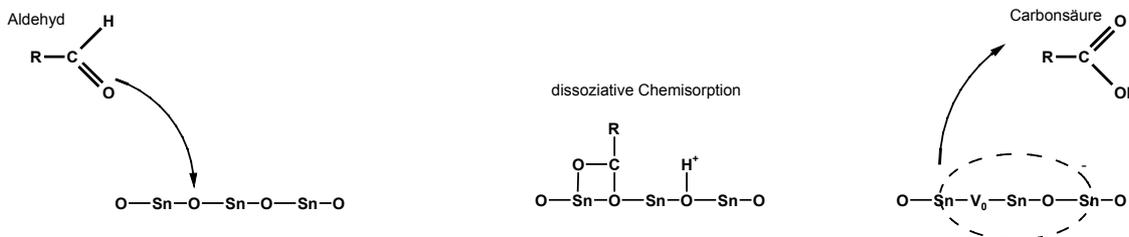


**Abb. 6-10** Reaktionsablauf der säurekatalytischen Oxidation eines Aldehyds zur Carbonsäure auf einer  $\text{WO}_3$ -Oberfläche

Kohl [Koh97] beschreibt den Reaktionsmechanismus von Acetaldehyd auf polykristallinem  $\text{SnO}_2$  wie folgt:



Der Bindungsaufbruch erfolgt bei basischen Metalloxiden also durch den direkten Angriff des nukleophilen Sauerstoffs des Metalloxids auf das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe.



**Abb. 6-11** Umsetzung eines Aldehyds zur Carbonsäure auf einer  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche

Geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion ist letztendlich der Zerfall des tetraedrischen Übergangszustands zu Säure. [Car95], der im Falle der säurekatalytischen Oxidation deutlich schneller verläuft.

Je saurer das Metalloxid, desto katalytisch wirksamer ist es für die Umsetzung des Aldehyds zur Carbonsäure.

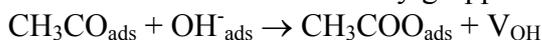
In diesem Zusammenhang kann die starke Reaktion des Wolframoxids auf die Aldehyde – im Vergleich zu der des Zinndioxids – gut erklärt werden.

### 6.2.1.2 Sensorreaktion auf aliphatische Ketone

Die Oxidation von aliphatischen Ketonen mit Sauerstoff zu Carbonsäuren ist aufgrund der Position der Carbonylgruppe im Keton nicht möglich [Erl]. Die Reaktion auf der Sensor-

oberfläche kann daher nur über die Reaktion mit einer adsorbierten Hydroxygruppe erfolgen.

Kohl [Koh97] beschreibt die Adsorption von Acetone auf  $\text{SnO}_2$  über den Angriff eines  $\text{OH}^-$  Adsorbats auf die Carbonylgruppe:



Dies steht im Einklang mit Lercher et al [Ler96], die über den Einsatz des schwach basischen Acetons zur Evaluation der Säurestärke von OH-Gruppen auf Mischoxidoberflächen berichten.

Die Brönsted-Säurestärke einer OH-Gruppe auf einem Metalloxid nimmt laut Busca et al [Bus96a] mit zunehmender Lewis-Acidität des Metalloxids zu. Entsprechend muss die Reaktivität von Ketonen auf sauren Metalloxiden (also auf  $\text{WO}_3$ ) stärker sein, was durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt wird.

## 6.2.2 Sensorreaktion auf Abbauprodukte des PET's

Die Sensorreaktion auf die thermischen Abbauprodukte des PET's ist vergleichsweise schwach gegenüber der Sensorreaktion auf die Abbauprodukte der Avivagen.

Nur eine der identifizierten Verbindungen, die mit Sicherheit auf den thermischen Abbau des PET's zurückzuführen ist (1-Phenyl-1,2-Propandion) führt bei zwei Sensortypen zu einer ausgeprägten und reproduzierbaren Leitwertänderung.

Auf die Hauptabbaukomponente Benzoesäure reagiert keiner der Sensortypen und die Reaktion auf eine weitere Hauptabbaukomponente (Phenol) ist nur schwach und zudem sehr langsam.

Allen Abbauprodukten ist gemein, dass sie bei hohen Temperaturen (ab ca.  $300^\circ\text{C}$  –  $480^\circ\text{C}$ ) unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre gebildet werden. Dies impliziert, dass ihre Molekülstrukturen thermisch stabil und auch einige Oxidationsprozesse schon während des Verschmelzungsprozesses abgelaufen sind. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es recht plausibel, dass die so entstandenen Produkte auf einer  $350^\circ\text{C}$  heißen Sensoroberfläche nicht mehr sonderlich reaktiv sind. Nur solche, die bei relativ niedrigen Temperaturen schon gebildet werden oder solche für deren Oxidation die Metalloxidoberfläche besonders gut katalytisch wirksam ist, führen zu einer Leitwertänderung des Sensors.

### 6.2.2.1 Sensorreaktion auf Benzoesäure, Benzaldehyd und Phenol

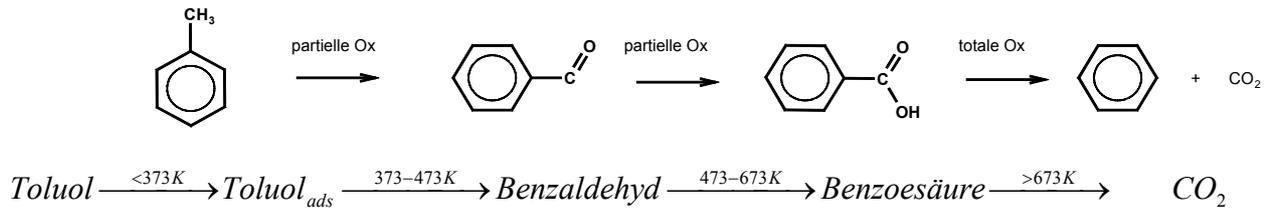
Benzoessäure tritt in sehr hoher Konzentration beim Abbau von PET auf, ruft aber bei keinem der verwendeten Sensoren eine Leitwertänderung hervor.

Die Umsetzung von Benzoesäure auf V-Ti-basierten Metalloxidkatalysatoren findet nach Busca et al [Bus96b] durch die totale Oxidation der Säure zu  $\text{CO}_2$  und Benzol statt. Die von der Metalloxidoberfläche desorbierenden Carbonoxide wurde dabei mit IR-Spektrometrie nachgewiesen. Die für die totale Oxidation notwendige Katalysatortemperatur wurde zu  $400^\circ\text{C}$  bestimmt.

Nimmt man für die totale Oxidation von Benzoesäure auf  $\text{WO}_3$  und  $\text{SnO}_2$  einen gleichen Mechanismus und eine ähnliche Aktivierungstemperatur an, so erklärt sich die fehlende Sensitivität der Sensoren auf Benzoesäure durch die zu geringe Schichttemperatur.

Benzaldehyd und Phenol sind typische Endprodukte in der partiellen selektiven katalytischen Oxidation von Toluol und Benzol auf Metalloxidoberflächen ([Bus96a],[Bus96b],[Mor98],[Yoo98]) und können ihrerseits zu Benzoesäure bzw. zu Chinonen partiell weiteroxidiert werden [Bus96b][Ebe03], [Pet88].

Die partielle Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure beginnt auf V-Ti-basierten Metalloxidkatalysatoren laut Busca et al [Bus96b] bei ca. 100°C.



**Abb. 6-12** Aktivierungstemperaturen der partiellen Oxidation von Toluol auf V-Ti-basierten Metalloxidkatalysatoren [Bus96b]

Über Aktivierungstemperaturen für die partielle Oxidation von Phenol zu Chinonen findet sich in der Literatur keine Angabe, allerdings beschreibt Eberheim [Ebe03] in seiner Arbeit die Selektivität von SnO<sub>2</sub>-Sensoren auf phenolische Verbindungen bei Betriebstemperaturen von 270°C.

Unter diesen Gesichtspunkten sollten sowohl Benzaldehyd als auch Phenol auf der Sensoroberfläche reaktiver sein als Benzoesäure.

Dies wird auch in den in Kap. 5.3.3.1 dargestellten Ergebnissen bestätigt. Die Reaktion auf Phenol und Benzaldehyd ist allerdings sehr gering und unreproduzierbar im Vergleich zur Reaktion auf aliphatische Aldehyde und Ketone.

Möglicherweise spielt hier das delokalisierte pi-Elektronensystem des Benzolrings eine Rolle.

Die stabilisierende Wirkung des Benzolrings soll am Fall von Benzaldehyd diskutiert werden:

Wie bereits in Kap. 6.2.1.1 beschrieben, erfolgt der Angriff auf ein Aldehyd durch nukleophile Gruppen des Metalloxids auf das formal positiv geladene C-Atom der Carbonylgruppe.

Im Fall von Benzaldehyd delokalisiert sich die positive Ladung des Carbonyl C-Atoms über die gesamte Ringstruktur. Die abgeschwächte verbleibende Ladung am C-Atom macht es weniger anfällig für nukleophile Angriffe durch das Metalloxid, so dass es insgesamt schwächer umgesetzt wird als ein entsprechendes Aliphatisch.

### 6.2.3 Sensorreaktion auf Abbauprodukte der Polyamide

In den Sensorreaktionen auf die thermischen Abbauprodukte der Polyamide spiegelt sich der bereits beim PET erwähnte Mechanismus wieder, dass die bei hohen Temperaturen gebildeten und teilweise auch schon partiell weiteroxidierten Abbauprodukte mit der Sensoroberfläche nur noch in geringe Reaktion treten.

Wiederum erweisen sich die Sensoren nur auf kleine Anzahl der ungefähr 40 identifizierten Abbauprodukte als sensitiv.

Analog zum PET sollen auch hier wieder Reaktionen einiger Verbindungen und Verbindungsklassen mit der Sensoroberfläche anhand von Literaturdaten diskutiert werden, um Erklärungsansätze für die Reaktivität bzw. „Nicht-Reaktivität“ der Sensoren zu finden.

### 6.2.3.1 Sensorreaktion auf Cycloalkylketone

Cyclopentanon und Cyclopentenon zählen zu den selektiv am stärksten detektierten Abbauprodukten der WO<sub>3</sub>-Schichten und des GGS 1330. Auch Bicyclopentanon tritt in einigen Fällen in starke Reaktion mit der Sensoroberfläche.

Cycloketone sind sehr anfällig für Bayer- Villiger – Oxidationen.

Bayer- Villiger – Oxidation ist die allgemeine Bezeichnung für die säurekatalytische Oxidation von Carbonylgruppen mit Peroxyverbindungen [Usu03], [Erl], [Pet88] [Car95].

Eine typische Synthesereaktion ist dabei z.B. die Herstellung von Adipinsäure aus Cyclopentanon im Beisein von Wasserstoffperoxid und H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> als Katalysator [Usu03].

Auch acidische Metalloxide werden als Katalysatoren für die Bayer- Villiger – Oxidation von Cyclopentanon zu Valerolacton eingesetzt [Fis99] [Erl].

Zwar liegen bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen aufgrund der fehlenden Peroxysäure nicht die exakt gleichen Reaktionsbedingungen vor, allerdings ist es denkbar, dass sich auf der Sensoroberfläche reaktive Sauerstoff- oder sogar reaktive Peroxyspezies befinden, die zu einer Bayer-Villinger Oxidation führen.

Die starke Reaktion der Sensoren weist jedenfalls auf eine starke Oxidationsanfälligkeit der Cycloalkylketone hin.

### 6.2.3.2 Sensorreaktion auf stickstoffhaltige Verbindungen

Beim thermischen Abbau des Polyamids entstehen eine Reihe von cyclischen und aliphatischen stickstoffhaltigen Verbindungen. Als wichtigste Vertreter dieser Gruppe sind Pyrrol, Pyridin, aliphatische Nitrile und 1,8-Naphtalendiamin zu nennen. In kleineren Konzentrationen treten außerdem aliphatische Amine und Amide auf.

Das Angebot von Pyrrol führt zu einer starken Leitwertänderung bei den Wolframoxid-schichten und bei dem Zinndioxidsensor vom Typ GGS1330.

Auf das sechs-gliedrige Pyridin hingegen reagiert nur der GGS 1330 zwar mit einer reproduzierbaren aber doch schwachen Signaländerung.

Alle anderen identifizierten stickstoffhaltigen Verbindungen rufen keine oder eine äußerst schwache Leitwertänderung bei den Sensoren hervor.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde für die Leitwertänderung der Sensoren ein Oxidationsprozess des Gasmoleküls mit Sauerstoffspezies oder Hydroxygruppen auf der Oberfläche angenommen (Mars-van Krevelen-Mechanismus). Die Plausibilität dieser Annahme ergab sich aus Literaturdaten über die Umsetzung der jeweiligen organische Verbindungen auf metalloxidischen Oberflächen. Für die unterschiedlich starken Reaktionen der einzelnen Sensoren auf die verschiedenen Verbindungen wurden Säure/Base-Eigenschaften der Oberfläche bzw. die Resistenz des Gasmoleküls gegenüber nukleophilen oder elektrophilen Angriffen diskutiert.

Aliphatische Nitrile und Amine, Pyrrol und Pyridin werden in der Literatur als Probenmoleküle zur Evaluation der Oberflächenacidität bei Metalloxiden [Lav96] [Ler96] erwähnt. Adsorptionszustände des jeweiligen Probemoleküls werden dabei über IR-Spektroskopie bestimmt.

Für jede dieser Verbindungsklassen werden im Wesentlichen zwei mögliche Adsorptionszustände beschrieben. Zum Einen die Protonierung des Moleküls auf Brönsted Säureplätzen und zum Anderen die chemisorptive Dissoziation unter Bildung des Molekül Anions. Der bevorzugt eingenommene Adsorptionszustand hängt dabei zumeist von der Anzahl und Stärke der Säure/Base-Plätze auf der Metalloxidoberfläche ab.

Als häufiger Reaktionsweg wird die Umsetzung zu Ammoniak und Alkenen, bzw. zu HCN und Alkenen beschrieben. Unklar ist dabei, ob die notwendigen Wasserstoffatome für die Bildung von Ammoniak dem Gasmolekül selber oder OH-Gruppen auf der Oberfläche entzogen werden [Fur98]. In beiden Fällen kann die Umsetzung zu keiner Leitwerterhöhung führen, da die Abgabe von Wasserstoff einer Oxidation der Oberfläche entspricht und die intramolekulare Umlagerung ohne Ladungstransfer stattfindet

Aus den beschriebenen Adsorptions- und Umsetzungsmechanismen der stickstoffhaltigen Verbindungen auf Metalloxidoberflächen ist nicht ersichtlich, aus welchem Grund einzig Pyrrol eine starke Leitwertänderung in der Sensorschicht hervorruft.

Vielmehr ist davon auszugehen, dass für Pyrrol ein weiterer Reaktionsweg existiert, für den Pyrrol besonders anfällig ist und der gleichzeitig einen Einfluss auf den Leitwert des Festkörpers hat.

Ein möglicher Erklärungsansatz ist die an vielen Stellen erwähnte hohe Reaktivität des Pyrrols und insgesamt seine Anfälligkeit für Autooxidation [Fur98][Pet88][Eic94].

Insgesamt zeigt sich, dass für die Leitwertänderung eines Sensors ein komplizierter Ablauf mehrerer Reaktionsschritte und Übergangszustände verantwortlich ist. Die Stärke der Reaktion hängt dabei sowohl von den thermodynamischen Voraussetzungen für den Reaktionsablauf insgesamt als auch von der Möglichkeit für einen Ladungstransfer ab.

### 6.3 Entwicklung eines Sensorsystems zur Unterscheidung verschiedener Fasertypen

Im Hinblick auf die Entwicklung eines Sensorsystems zur Unterscheidung textiler Faserstoffe anhand thermischer Abbaukomponenten decken die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sicherlich nur einen kleinen Teilbereich ab.

Allein die Vielzahl unterschiedlicher Textilfaserstoffe, Fasermischungen und möglicher Zusätze lassen den Umfang weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeit ahnen.

Dennoch können die Ergebnisse dieser Arbeit als grundlegend und als Hilfestellung für das weitere Vorgehen angesehen werden.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz lehnt sich an verschiedene andere Arbeiten an, in denen Sensorelemente für eine bestimmte Anwendung optimiert wurden [Boc00], [Bec00],[Ebe03].

Die Optimierung erfolgte in diesen Arbeiten über die Bestimmung von Leitsubstanzen und Auswahl geeigneter Sensoren zur Detektion der Leitsubstanzen mit dem HRGC-SOMSA Verfahren (s. Kap 4.6).

Im Rahmen dieser Arbeit werden neben HRGC-SOMSA-Messungen in einem zweiten Schritt auch Direktmessungen zur Qualifizierung von Sensorelementen durchgeführt.

Das HRGC-SOMSA-Verfahren liefert umfangreiche Erkenntnisse über die organischen Verbindungen, die bei der Verschmelzung polymerer Kunststoffe entstehen. Durch die Kopplung des GC's mit einem Array von Halbleitersensoren lassen sich detaillierte Aussagen über Struktur-Wirkungs-Beziehungen einzelner Abbaukomponenten mit der Sensoroberfläche treffen. Somit können Leitsubstanzen ausgewählt werden, anhand derer eine Unterscheidung verschiedener Polymere erfolgen kann.

Weiterhin ermöglicht es die Identifizierung der einzelnen Komponenten durch den Einsatz eines Massenspektrometers. Durch die Analyse der Abbaukomponenten bei verschiedenen Verschmelzungstemperaturen lässt sich zudem eine Aussage über die Entstehungstemperatur der einzelnen Verbindungen treffen.

Ein Nachteil der GC-Analytik ist die Selektivität der Probenahmetechniken, der GC-Säule und des Detektors. So beschränkt sich die Gasanalyse stets auf einen bestimmten Molekülmassenbereich und/oder Verbindungsklassentypus.

In einem Prozess in dem sowohl höhermolekulare organische Verbindungen, als auch Permanentgase, wie CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> etc. und auch Feuchte auftreten, können nie alle Gase mit nur einer GC-Analyse erfasst werden.

Eine eingehendere Diskussion des Verfahrens erfolgt in Kap. 6.3.1.

Die Ergebnisse der Direktmessungen für sich allein betrachtet, können nur eine Aussage über das temperaturabhängige Auftreten sensorrelevanter Gase treffen. Welche gasförmige Komponente dabei welche Wirkung auf den Leitwert des Sensors hat, können sie nicht aufzeigen. Einzig der enge Zusammenhang zwischen Rauchentwicklung und Anstieg des Sensorsignals lässt vermuten, dass der Leitwert des Sensors im wesentlichen durch Verbrennungsgase beeinflusst wird.

Sie zeigen auch, dass der Verbrennungsvorgang der hier untersuchten Polymertypen Polyamid und Polyethylenterephthalat sehr ähnlich verläuft.

Aus der Zusammenführung der Ergebnisse beider Methoden lässt sich jedoch ein recht vollständiges Bild über den zu untersuchenden Prozess erarbeiten:

1. Der Einfluss organischer, thermischer Abbaukomponenten auf das Sensorsignal ist im Vergleich zum Einfluss der Verbrennungsgase CO, NO<sub>x</sub>, Feuchte etc. bei Direktmessungen bei allen verwendeten Sensoren gering. Dies ergibt sich aus der Beobachtung, dass thermische Zersetzungskomponenten mittels GC-MS-Analyse bereits bei Verschmelzungstemperaturen von 280°C festgestellt werden, der Sensorleitwert aber erst mit einsetzender Rauchentwicklung (bei 350°C) deutlich ansteigt.
2. Der geringe Einfluss der organischen Abbaukomponenten bei den Direktmessungen ist wahrscheinlich auf die geringe Konzentration der höhermolekularen Verbindungen am Ofenausgang und nicht auf die geringe Sensitivität der Sensoren auf dieselben zurückzuführen.  
Dies wird durch die teilweise sehr starke Reaktion einiger Sensoren auf einzelne Abbaukomponenten wie Cyclopentanon, Pyrrol etc. belegt
3. Das erste Leitwertmaximum der Sensoren bei Direktmessungen an verschwendendem PET ist vermutlich auf das Wegdampfen der Avivagen zurückzuführen. Gestützt wird diese These durch mehrere Anhaltspunkte: Bei der Untersuchung thermischer Zersetzungskomponenten des PET's treten Verbindungen auf, die vermutlich auf den Abbau der Avivagen zurückzuführen sind (s. dazu Kap. 6.1.1.2). Sie sind die einzigen Verbindungen, die bereits bei Probertemperaturen von 200°C im Gasraum über der Probe vorhanden sind. Andererseits treten sie nicht im Abbaupektrum auf, wenn die Anreicherung der Zersetzungskomponenten erst bei hohen Probertemperaturen (T>450°C) stattfindet und nicht bereits direkt nachdem die Probe in den Ofen eingebracht wurde (Kap.5.2.2.1). Dies lässt darauf schließen, dass die Avivagen einen Abdampfprozess durchlaufen, der im Temperaturbereich um 200°C startet und bei 450°C bereits abgeschlossen ist. Innerhalb dieses Temperaturbereichs befindet sich auch das erste Leitwertmaximum der Sensoren. Zudem sind alle verwendeten Sensortypen sensitiv auf die dem Avivagenabbau zuzuordnenden Verbindungen.

Dass in diesem Temperaturbereich andere Zersetzungskomponenten auftreten, die das Sensorsignal beeinflussen und die mit der GC-MS-Analyse nicht erfasst werden, kann aufgrund der thermischen Eigenschaften des PET's (Kap. 3.2.7) nahezu ausgeschlossen werden.

Aus der Ergebnisauswertung der HRGC-SOMSA-Messungen und der Direktmessungen resultieren mehrere Möglichkeiten für das weitere Vorgehen:

1. **Unterscheidung textiler Fasern über Verbrennungsabgase**  
Ein Vorteil dieser Methode ist die hohe Konzentration und gleichzeitig die hohe Sensitivität von Halbleitersensoren auf die bei der Verbrennung entstehenden Carbonoxide, Stickoxide und Feuchte. Außerdem ist das Brennverhalten ein Charakteristikum für die verschiedenen Faserarten. Leicht entflammbare Fasern wie Baumwolle, Bast, Polyacrylnitril [Tex1] könnten somit von schwer entflammbaren wie Wolle, Seide, PET, PA [Tex1] unterschieden werden. Sind die thermischen Eigenschaften sehr ähnlich wie z.B. beim PET und PA könnten charakteristische Gase wie NH<sub>3</sub>, HCN, Ethylen etc. [Ort95] als weiteres Unterscheidungsmerkmale herangezogen werden. Der Verbrennungsvorgang und die damit verbundene Gasemission ist jedoch durch mehrere Faktoren beeinflussbar. Als wichtigster Faktor ist hier der Einfluss von Flammenschutzmitteln zu nennen, die auch im textilen Bereich häufig eingesetzt werden. Flammenschutzmittel können die Entstehung von Verbrennungsabgasen reduzieren oder deutlich verzögern [Tex1].

## 2. Unterscheidung textiler Fasern über organische Zersetzungskomponenten

Um verschiedene Polymertypen anhand charakteristischer organischer Zersetzungsprodukte zu unterscheiden, muss eine Überdeckung des Signals mit Verbrennungsabgasen vermieden werden.

Dies kann z.B. durch sehr niedrige Zersetzungstemperaturen geschehen, bei denen noch keine Verbrennung stattfindet. Im Falle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymertypen PA und PET bietet sich dafür der Temperaturbereich zwischen 250°C und 350°C an.

Wenig praktikabel ist dieses Vorgehen, wenn man das Spektrum der zu unterscheidenden Fasertypen um z.B. Baumwolle erweitert, die schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen verbrennt [Cas].

Als weitere Möglichkeit bietet sich eine Zwischenanreicherung der organischen Zersetzungskomponenten an. Dieses Verfahren wird bei mehreren Autoren beschrieben [Scha00], [Bén01]. Dazu werden die relevanten Verbindungen z.B. auf einer SPME-Faser angereichert und anschließend per Thermodesorption direkt den Sensoren zugeführt. Bei geeigneter Wahl des Adsorptionsmaterials werden somit Störgase wie CO, NO<sub>x</sub> und Feuchte ausgeschlossen.

Durch das hier beschriebene Verfahren zur Zwischenanreicherung geht allerdings die wichtige Information über die Entstehungstemperatur der jeweiligen Komponente verloren.

Eine weitere Möglichkeit, die sowohl die Information über die Entstehungstemperatur beinhaltet als auch Verbrennungsgase ausschließt ist die nicht oxidative Pyrolyse der Faserstoffe.

Hohe Konzentrationen unspezifischer Verbrennungsgase wie CO, NO<sub>x</sub>, Feuchte werden dadurch vermieden.

Außerdem sind die Pyrolyse-Abbauprodukte noch nicht oxidiert und daher wahrscheinlich reaktiver auf der Sensoroberfläche. Beachtet werden muss hierbei allerdings, dass die Sensoren mit ausreichend Sauerstoff versorgt werden müssen. Dies kann z.B. mit einer gesonderten Sensorkammer erfolgen.

### 6.3.1 HRGC-SOMSA-Verfahren zur Charakterisierung von Sensoren auf organische Komponenten

#### 6.3.1.1 Massenspektrometer als Referenzdetektor

Die Charakterisierung von Halbleitersensoren hinter einer GC-Säule kombiniert mit einem herkömmlichen GC-Detektor (FID, MS) wird in zahlreichen Arbeiten beschrieben (u.a. in [Bec00], [Boc00], [Schl02], [Hur85b], [Ebe03], [Hof97])

Der Einsatz eines FID's birgt dabei den Nachteil, dass allein aus dem Detektorsignals des FID's keine gesicherte Aussage über die vorliegende Verbindung möglich ist. Die Identifikation der Substanzen muss daher über einen Vergleich der Retentionszeit mit Literaturdaten oder über zusätzliche MS-Messungen erfolgen [Bec00], [Boc00], [Hur85b].

Die Durchführung von HRGC-SOMSA-Messungen an einem GC-MS ermöglicht die Identifizierung der Substanzen bei jeder Analyse parallel zu den Sensormessungen, so dass keine zeitlichen Veränderungen der Probenzusammensetzung auftreten können [Ebe03].

Selbst wenn eine eindeutige Substanzidentifikation nicht möglich ist, bietet das Massenspektrum stets eine wichtige zusätzliche Information zur Retentionszeit.

So kann z.B. die zeitgleiche Elution zweier Substanzen in einem Peak über das Massenspektrum zumeist gut festgestellt werden.

Kommerzielle GC-Systeme (GC-MS, GC-FID) arbeiten mit einer sehr hohen Reproduzierbarkeit. Dadurch lassen sich Veränderungen in der Probe oder Veränderungen der Sensoreigenschaften durch Überprüfung des MS/FID-Chromatogramms sehr leicht zuordnen.

Einschränkungen bei der Verwendung eines MS als Referenzdetektor gegenüber dem FID sieht Eberheim [Ebe03] in der geringeren Flexibilität der gaschromatografischen Parameter. Durch den Einsatz eines MS ist man auf Helium als Trägergas angewiesen und auch der Trägergasfluss kann nicht variiert werden. Dadurch ist z.B. der für die Sensoren optimale Einsatz von Luft als Trägergas (s. [Bar94], [Kie02]) ausgeschlossen.

Darüber hinaus ist der FID besser für die Quantifizierung der Analyten geeignet, was allerdings für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht relevant ist.

#### 6.3.1.2 Beurteilung der Sensorreaktion

##### Zeitliche Korrelation der Sensor- und der MS-Daten

Bei der zeitlichen Korrelation von Sensor- und MS-Signalen müssen die unterschiedlichen Detektionsmechanismen der Gassensoren und des Massenspektrometers beachtet werden.

Halbwertsbreiten der MS-Peaks in dieser Arbeit betragen ca. 5s. Das Massenspektrometer zeigt einen annähernd linearen konzentrationsabhängigen Signalverlauf und seine Ansprechzeiten sind retentionszeitunabhängig. Große Peakbreiten im MS-Signal sind allein auf die Trenneigenschaften der Säule zurückzuführen und nicht auf das Ansprechverhalten des Massenspektrometers.

Die Halbwertsbreiten der Sensorpeaks variieren in Abhängigkeit vom Sensortyp, Retentionszeit und angebotener Substanz zwischen 10 s und 150 s. Diese Werte stehen auch im Einklang mit den Ergebnissen anderer Arbeiten [Ebe03],[Boc00].

Insbesondere bei höheren Retentionszeiten nimmt die Peakbreite zu, da die Substanzen langsamer auf der Halbleiteroberfläche umgesetzt werden [Bel98] [Hof97]. Zudem ist der konzentrationsabhängige Signalverlauf der Sensoren nicht linear.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Massenspektrometer der schnellen Abfolge der Substanzen, die aus der Säule eluieren, meist problemlos folgen kann. Im MS-Chromatogramm ist eine ausreichende Auflösung der einzelnen Peaks zu erkennen.

Im Sensorchromatogramm ist die Auflösung der einzelnen Peaks deutlich schlechter, viele Sensorreaktionen erscheinen nur als schwach ausgeprägte Peakschultern.

Die Auswertung der einzelnen Peaks und die zeitliche Zuordnung zwischen MS- und Sensorsignal wird dadurch erschwert.

Eine bessere zeitliche Korrelation ergibt sich bei Auswertung der Zeitableitung des Sensorsignals [Ebe03].

An der sehr langsamen Reaktion der Sensoren auf Phenol (Kap.5.3.3.1) erkennt man, dass in Einzelfällen auch die Auswertung der Zeitableitung des Sensorsignals zu keiner zeitlichen Zuordnung der Signale führt. Erst durch ein „Einzelgasangebot“ des Phenols konnte geklärt werden, dass die Sensoren tatsächlich auf Phenol und nicht auf eine kurze Zeit später eluierende Substanz reagieren.

### **Quantitative Korrelation der Sensor- und der MS-Daten**

Für die quantitative Korrelation von GC-Referenzdetektor (z.B. FID oder MS) und Sensorsignal hat sich bislang noch keine Methode etabliert [Hof97].

Es wurden jedoch bereits neuronale Netzwerke zur Evaluierung der Endsignalthöhe eingesetzt [Bel98].

In erster Näherung kann die absolute oder relative Leitwertänderung des Sensors mit der Peakfläche des MS- oder FID-Signals verglichen werden, um eine Aussage über den konzentrationsabhängigen Verlauf des Sensorsignals zu erhalten [Hof97] [Fel00], [Koh00]. Allerdings werden dabei keine, durch das dynamische Gasangebot verursachten, zeitabhängigen Effekte berücksichtigt.

Eberheim [Ebe03] geht davon aus, dass die Stärke des Signalanstiegs (Maximum der Zeitableitung) von der Gaskonzentration abhängt und somit auch zur Bewertung der Sensitivität des Sensors herangezogen werden kann. Dies kann jedoch nur gelten, wenn alle Sensoren mit der gleichen Zeitkonstante auf die verschiedenen Substanzen reagieren. Der Vergleich von absoluter Leitwertänderung und Maximum der Zeitableitung in dieser Arbeit zeigt, dass diese Voraussetzung für eine Vielzahl der eluierenden Substanzen annähernd gilt.

Die Auswertung der zeitlichen Ableitung des relativen Leitwerts zur quantitativen Beurteilung der Sensorreaktion erweist sich in dieser Arbeit als die Methode der Wahl, da sie bei einer großen Anzahl schnell hintereinander eluierender Substanzen die beste zeitliche Korrelation von Sensor- und MS-Signalen ermöglicht.

### **Reproduzierbarkeit der Sensoreigenschaften**

Es zeigt sich, dass die Sensoren auf zumindest eine Reihe von Verbindungen mit unreproduzierbaren Leitwertänderungen reagieren. Insbesondere beim GGS 7330 ist ein Alterungsprozess zu erkennen, der die Detektionseigenschaften des Sensors im Zeitraum von mehreren Wochen stark verändert (s. Abb. 5.26, Kap. 5.3.3.1). Auch bei den anderen Sensortypen tritt eine Sensitivitätszu- oder -abnahme auf bestimmte Substanzen im Laufe mehrerer Wochen auf.

Dies schließt sich an das Ergebnis von Hivert et al [Hiv95] an, die beim Einsatz von Halbleitersensoren hinter einer GC-Säule auch nur innerhalb des Zeitraums von einem Tag reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Deswegen schlagen sie eine tägliche Neukalibrierung der Sensoren vor, die allerdings im Rahmen dieser Arbeit – aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen – als unpraktikabel erscheint.

Bekannt ist, dass die Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf ein bestimmtes Gas durch eine Konditionierung oder Voralterung der Schichten verbessert werden kann. Die Kondi-

tionierung kann sowohl mit dem später zu detektierenden Gas oder z. B. auch mit einem bestimmten Quergas erfolgen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Halbleiterschichten wurden ohne Vorbehandlung für die Detektion der thermischen Abbauprodukte eingesetzt. Eine Verbesserung der Stabilität der Detektionseigenschaften durch eine gezielte Vorbehandlung mit einem noch zu bestimmenden Gas scheint daher plausibel.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Einfluss von Coadsorbaten. Die Ergebnisse in Kap. 5.3.3.3 zeigen, dass die Sensorreaktion auf eine bestimmte Verbindung von der Anzahl und Konzentration, der kurz vorher eluierten Substanzen abhängt.

Die Modifikation der Reaktivität von Metalloxiden durch Coadsorbate beschreiben Centi et al [Cen98]. Danach können Coadsorbate die Oberflächenreaktionen im Wesentlichen durch fünf Mechanismen beeinflussen:

1. Veränderung der Eigenschaften in der Reaktion aktiver Metallkomplexe
2. Blockierung von Oberflächenplätzen
3. Steigerung oder Verminderung des „spill-over“-Prozesses von Sauerstoff oder Wasserstoff auf der Oberfläche
4. Stimulation von Ladungstransportprozessen in Redox-Reaktionen
5. Direkter katalytischer Einfluss des Coadsorbats auf die stattfindende Reaktion

Bei den in Kap.5.3.3.3 gezeigten Ergebnissen, wird durch den Einfluss von Coadsorbaten stets eine Verminderung der Sensitivität festgestellt. Dabei spielt wahrscheinlich die Blockierung von Oberflächenplätzen durch noch nicht wieder desorbierte Moleküle, aber wahrscheinlich auch die noch nicht wieder stattgefundene Reoxidation der Oberfläche, eine Rolle. Mit zunehmender Beaufschlagung der Oberfläche innerhalb eines GC-Laufs vermindert sich demnach die Anzahl reaktiver Oberflächenplätze. Dadurch werden Verbindungen wie Caprolactam, die sowieso nur sehr langsam und auch nicht besonders stark umgesetzt werden, gar nicht mehr detektiert (Abb.5.39, 5.40).

Das HRGC-SOMSA-Verfahren kann als schnelles Vorab-Screening zur Auswahl von Halbleitergassensoren zur Detektion organischer Komponenten eingesetzt werden. Insbesondere der Einsatz eines Massenspektrometers liefert präzise Aussagen über auftretende Gase in dem untersuchten Prozess und deren Konzentrationsverlauf. Außerdem können Veränderungen des Sensorsignal eindeutig Signaldrifts, Alterungserscheinungen des Sensors oder Veränderungen in der Probe zugeordnet werden.

Nachteile des Verfahrens sind das dynamische Gasangebot, der schnelle Wechsel verschiedener Substanzen auf der Sensoroberfläche und die Selektivität der Analytik.

Während das dynamische Gasangebot hauptsächlich die quantitative Analyse der Sensorreaktion einschränkt, kann die Beeinflussung der Sensoroberfläche durch Coadsorbate sowohl zu einer Sensitivitätsverminderung bis hin zum völligen Sensitivitätsverlust, als auch zu einer Sensitivitätssteigerung führen.

## 7 Anhang

### 7.1 Tabellarische Auflistung der identifizierten Abbaukomponenten

Retentionszeit [min]	Analyt	M/Z [amu/e]
<b>Aromatische Carbonsäuren/-ester</b>		
24	<i>Benzoic acid, methyl ester</i>	136
25,3	<i>1-Phenyl-1,2-Propanedione</i>	148
27,7	<i>Benzoic acid</i>	122
28,8	<i>Benzoic acid, ??? ester</i>	
32	<i>2-oxo-4-phenyl-3-Butenoic acid, (methyl ester)</i>	176 (190)
36	<i>Terephthalic acid, methyl vinyl ester</i>	206
37,8	<i>Ethyl-4-acetylbenzoate</i>	192
39,3	<i>Benzoic acid phenyl ester</i>	182
<b>Aromaten mit Keton-, Aldehyd- oder Hydroxyseitengruppen</b>		
19,5	<i>Benzaldehyde</i>	106
20	<i>Phenol</i>	94
23,1	<i>2-methyl-Phenol</i>	108
30,7	<i>Phthalic anhydride</i>	148
31,5	<i>1-(4-ethylphenyl)-Ethanone</i>	148
32,6	<i>Isophthalaldehyde</i>	134
38,7	<i>Benzophenone</i>	182
<b>Aromaten mit Stickstoffheteroatomen</b>		
36,7	<i>5-ethyl-1H-Indole-2,3-dione</i>	175
41,2	<i>3,4-Diazaphenanthrene</i>	180
44,2	<i>4-Phenylbenzylhydrazide</i>	212
<b>Aromatische Kohlenwasserstoffe</b>		
8,2	<i>1,5-Hexadiyne/Benzene</i>	78
17	<i>Styrene/1,3,5,7-Cyclooctatetraene</i>	104
32,4	<i>Biphenyl</i>	154
42,4	<i>Phenanthrene</i>	178
44,3	<i>o-Terphenyl</i>	230
49,2	<i>m-Terphenyl</i>	230
<b>5-6-gliedrige Ringe mit Sauerstoffatomen im Ring oder in den Seitenketten</b>		
7,7	<i>2,3-Dihydrofuran</i>	70
11,2	<i>trans-1,2-Cyclopentandiol</i>	102
14,6	<i>2-methyl-2-Cyclopentene-1-one / Spirohexan-5-one</i>	96
16,2	<i>2-Cyclopentene-1,4-dione</i>	96
17,6	<i>2(5H)-Furanone</i>	84
17,8	<i>p-Benzoquinone</i>	108
18,6	<i>3-methyl-2,5-Furandione</i>	112
19,8	<i>2H-Pyran-2-one</i>	96

Tab. 7-1 Identifizierte cyclische Verbindungen beim thermischen Abbau von PET

Retentionszeit [min]	Analyt	M/Z [amu/e]
<b>aliphatische Verbindungen</b>		
6,1	<i>Acetic acid</i>	60
<b>5-gliedrige Kohlenstoffringe mit Ketonseitengruppen</b>		
14,6	<i>2-Cyclopenten-1-one</i>	82
16,6	<i>Cyclopentene-1,4-dione</i>	96
<b>aliphatische Nitrile</b>		
4,7	<i>2-Propenenitrile</i>	53
7,7	<i>2-Butenenitrile</i>	67
8	<i>3-Butenenitrile</i>	67
11,3	<i>2,4-Pentadienenitrile</i>	79
12,6	<i>2-Pentenenitrile</i>	81
13,4	<i>(E)-2-Butenedinitrile</i>	78
16,3	<i>4-methyl-Pentanenitrile/Hexanenitrile</i>	97
18	<i>2,4-Hexadienenitrile</i>	93
<b>5-6-gliedrige (heterocyclische)-Ringverbindungen mit Nitrilgruppen</b>		
20,2	<i>Benzonitrile</i>	103
21	<i>3-Pyridinecarbonitrile</i>	104
23	<i>2-Pyridinecarbonitrile</i>	104
<b>cyclische Aminverbindungen</b>		
16,8	<i>Cyclobutylamine</i>	71
33,7	<i>1,2,3,4,4a,7,7a,8,8a-octahydro-2,7-Methanonaphthalene-3-amine</i>	163
37,6	<i>N-Cyclohexylidene-Cyclohexanamine</i>	179
<b>Amide</b>		
9,4	<i>2-hydroxy-Propanamide</i>	89
18,9	<i>Butanamide</i>	87
26,1	<i>Hexanamide</i>	115
<b>5-6-gliedrige-Ringe mit Sauerstoffheteroatom</b>		
8,6	<i>2,3-Dihydrofuran</i>	70
22,5	<i>dihydro-4-methyl-2(3H)-Furanone</i>	100
25,3	<i>2-Oxepanone</i>	114

Tab. 7-2

Identifizierte Verbindungen beim thermischen Abbau von PA6

Retentionszeit [min]	Analyt	M/Z [amu/e]
<b>5-7-gliedrige-Ringe mit Stickstoffheteroatom</b>		
11,4	<i>Pyridine</i>	79
11,6	<i>Pyrrole</i>	67
14	<i>4-methyl-Pyridine</i>	93
14,9	<i>3-methyl-1H-Pyrrole</i>	81
23,7	<i>1,5-dihydro-1-methyl-2H-Pyrrol-2-one</i>	97
23,9	<i>6-methyl-3-Pyridinol</i>	104
27,4	<i>1-ethenyl-2-Pyrrolidinone</i>	111
28	<i>1-methyl-2(1H)-Pyridinone</i>	109
28,4	<i>2-Methyl-6-propylpyridine</i>	135
28,4	<i>Isoquinoline</i>	129
29	<i>Caprolactam</i>	113
31	<i>4-Hydroxy-1,7-naphthyridine</i>	146
31,5	<i>1-(1-cyclohepten-1-yl)-Pyrrolidine</i>	165
32,3	<i>N-(1-cyclohexen-1-yl)-Piperidine</i>	165
<b>5-6-gliedrige-Ringe mit Sauerstoff- und Stickstoffheteroatom</b>		
30,7	<i>2-methyl-4,5-tetramethylene-5ethyl-2-Oxazoline</i>	167
<b>Cyanverbindungen</b>		
11,8	<i>Methallyl cyanide</i>	81
15,6	<i>(s+)-1-Cyano-2-methyl-azetidine</i>	96

Tab. 7-3 Identifizierte Verbindungen beim thermischen Abbau von PA6

Retentionszeit [min]	Analyt	M/Z [amu/e]
<b>aliphatische Verbindungen</b>		
5,2	<i>Butanal</i>	72
6,1	<i>Acetic acid</i>	60
6,4	<i>1-Butanol</i>	74
7,1	<i>3-methyl-Butanal</i>	83
12,3	<i>2-ethenyl-Butenal</i>	96
<b>5-gliedrige Kohlenstoffringe mit Ketonseitengruppen</b>		
13	<i>Cyclopentanone</i>	84
14,6	<i>2-Cyclopenten-1-one</i>	82
16,6	<i>Cyclopentene-1,4-dione</i>	96
29,8	<i>[1,1'-Bicyclopentyl]-2-one</i>	150
31,2	<i>2-Pentylcyclopentanone</i>	154
32,6	<i>2-cyclopentylidene-Cyclopentanone</i>	150
<b>aliphatische Nitrile</b>		
4,7	<i>2-Propenenitrile</i>	53
7,7	<i>2-Butenenitrile</i>	67
8	<i>3-Butenenitrile</i>	67
8,7	<i>2,2-dimethyl-Propanenitrile</i>	83
11,4	<i>2,4-Pentadienenitrile</i>	79
12,4	<i>Pentanenitrile</i>	83
16,3	<i>4-methyl-Pentanenitrile/Hexanenitrile</i>	97
18	<i>2,4-Hexadienenitrile</i>	93
26,7	<i>Hexanedinitrile</i>	108
<b>5-6-gliedrige (heterocyclische)-Ringverbindungen mit Nitrilgruppen</b>		
20,3	<i>Benzonitrile</i>	103
21	<i>3-Pyridinecarbonitrile</i>	104
23	<i>2-Pyridinecarbonitrile</i>	104
<b>cyclische Aminverbindungen</b>		
16,8	<i>Cyclobutylamine</i>	71
28,1	<i>2-(1-methylethenyl)-Benzenamine</i>	133
29,7	<i>N-methylidene-N-oxide-Cyclohexanamine</i>	127
35,2	<i>1,8-Naphtalenediamine</i>	158

Tab. 7-4

Identifizierte Verbindungen beim thermischen Abbau von PA66

Retentionszeit [min]	Analyt	M/Z [amu/e]
<b>Amide</b>		
9,4	<i>2-hydroxy-Propanamide</i>	89
18,9	<i>Butanamide</i>	87
22,4	<i>Pentanamide</i>	101
<b>5-6-gliedrige-Ringe mit Sauerstoffheteroatom</b>		
8,6	<i>2,3-Dihydrofuran</i>	70
22,5	<i>dihydro-4-methyl-2(3H)-Furanone</i>	100
29,7	<i>dihydro-5,5-dimethyl-2(3H)-Furanone</i>	114
<b>5-7-gliedrige-Ringe mit Stickstoffheteroatom</b>		
11,4	<i>Pyridine</i>	79
11,6	<i>Pyrrrole</i>	67
14	<i>4-methyl-Pyridine</i>	93
23,7	<i>1,5-dihydro-1-methyl-2H-Pyrrol-2-one</i>	97
24,7	<i>2,3-Cyclopentenopyridine</i>	119
27,4	<i>5-ethyl-2-methyl-Piperidine</i>	127
29	<i>Caprolactam</i>	113
37,8	<i>Azacyclotridecan-2-one</i>	197
<b>Cyanverbindungen</b>		
11,8	<i>Methallyl cyanide</i>	81
19,4	<i>isocyanato-Cyclohexane</i>	125
19,7	<i>1-isocyanato-Hexane</i>	127

**Tab. 7-5** Identifizierte Verbindungen beim thermischen Abbau von PA66

## 7.2 Tabellarische Auflistung der Sensorreaktion auf die Abbaukomponenten

Retentionszeit [min]	Analyt	W330	GG55330	GG51330
<b>Aliphatische Aldehyde</b>				
13,4	<i>Hexanal</i>	∅	++	+
17,3	<i>Heptanal</i>	+	++	+
20,9	<i>Octanal</i>	++	++	∅
24,1	<i>Nonanal</i>	+	++	+
27,4	<i>Decanal</i>	?	?	-
<b>Aromatische Carbonsäuren/-ester</b>				
24	<i>Benzoic acid, methyl ester</i>	--	--	--
25,3	<i>1-phenyl-1,2Propanedione</i>	--	∅	∅
27,7	<i>Benzoic acid</i>	--	--	--
28,8	<i>Benzoic acid, ??? ester</i>	--	--	--
32	<i>2-oxo-4-phenyl-3-Butenoic acid, (methyl ester)</i>	--	--	--
36	<i>Terephthalic acid, methyl vinyl ester</i>	--	--	--
37,8	<i>Ethyl-4-acetylbenzoate</i>	--	--	--
<b>Aromaten mit Keton-, Aldehyd- oder Hydroxyseitengruppen</b>				
19,5	<i>Benzaldehyde</i>	--	--	
20	<i>Phenol</i>	?	?	?
23,1	<i>2-methyl-Phenol</i>	--	--	--
30,7	<i>Phthalic anhydride</i>	--	--	--
31,5	<i>1-(4-ethylphenyl)-Ethanone</i>	--	--	--
32,6	<i>Isophthalaldehyde</i>	--	--	--
<b>Aromaten mit Stickstoffheteroatomen</b>				
36,7	<i>1-methyl-3-hydrazone-1H-Indole-2,3-dione</i>	--	--	--
41,2	<i>3,4-Diazaphenanthrene</i>	--	--	--
<b>Aromatische Kohlenwasserstoffe</b>				
8,2	<i>1,5-Hexadiyne/Benzene</i>	--	--	--
17	<i>Styrene/1,3,5,7-Cyclooctatetraene</i>	--	--	--
32,4	<i>Biphenyl</i>	--	--	--
<b>5-6-gliedrige Ringe mit Sauerstoffatomen im Ring oder in den Seitenketten</b>				
7,7	<i>2,3-Dihydrofuran</i>	--	--	
11,2	<i>trans-1,2-Cyclopentane-1,2-diol</i>	+	+	+
14,6	<i>2-methyl-2-Cyclopentene-1-one / Spirohexan-5-one</i>	--	∅	--
15,3	<i>Cyclisches Abbauprodukt mit Ketongruppe</i>	--	--	-
16,2	<i>2-Cyclopentene-1,4-dione</i>	∅	--	--
17,6	<i>2(5H)-Furanone</i>	--	--	+
17,8	<i>p-Benzoquinone</i>	--	--	--
18,6	<i>3-methyl-2,5-Furandione</i>	--	--	--
19,8	<i>2H-Pyran-2-one</i>	--	--	--

Tab. 7-6 Reaktion der Sensortypen W330, GGS 5330 und GGS 1330 auf die beim thermischen Abbau von PET identifizierten Verbindungen. Einteilung in fünf Kategorien: ++ sehr stark; + stark; ∅ mittel; - schwach; -- sehr schwach bis gar keine

Retentionszeit [min]	Analyt	W330	GG5330	GG51330
<b>aliphatische Verbindungen</b>				
6,1	<i>Acetic acid</i>	---	---	---
<b>5-gliedrige Kohlenstoffringe mit Ketonseitengruppen</b>				
14,6	<i>2-Cyclopenten-1-one</i>	+	++	+
16,6	<i>Cyclopentene-1,4-dione</i>	---	---	---
<b>aliphatische Nitrile</b>				
4,7	<i>2-Propenenitrile</i>	---	---	---
7,7	<i>2-Butenenitrile</i>	---	---	---
8	<i>3-Butenenitrile</i>	---	---	---
11,4	<i>2,4-Pentadienenitrile</i>	---	---	---
12,6	<i>2-Pentenenitrile</i>	---	---	---
13,4	<i>(E)-2-Butenedinitrile</i>	---	---	---
16,3	<i>4-methyl-Pentanenitrile/Hexanenitrile</i>	---	---	---
18	<i>2,4-Hexadienenitrile</i>	---	---	---
<b>5-6-gliedrige (heterocyclische)-Ringverbindungen mit Nitrilgruppen</b>				
20,2	<i>Benzonitrile</i>	---	---	---
21	<i>3-Pyridinecarbonitrile</i>	---	---	---
23	<i>2-Pyridinecarbonitrile</i>	---	---	---
<b>cyclische Aminverbindungen</b>				
16,8	<i>Cyclobutylamine</i>	---	---	---
<b>Amide</b>				
9,4	<i>2-hydroxy-Propanamide</i>	---	---	---
18,9	<i>Butanamide</i>	---	---	---
26,1	<i>Hexanamide</i>	---	---	---
33,7	<i>1,2,3,4,4a,7,7a,8,8a-octahydro-2,7-Methanonaphthalene-3-amine</i>	---	---	---
37,6	<i>N-Cyclohexylidene-Cyclohexanamine</i>	---	---	---
<b>5-6-gliedrige-Ringe mit Sauerstoffheteroatom</b>				
8,6	<i>2,3-Dihydrofuran</i>	?	?	?
22,5	<i>dihydro-4-methyl-2(3H)-Furanone</i>	---	---	---
25,3	<i>2-Oxepanone</i>	---	---	---
<b>5-7-gliedrige-Ringe mit Stickstoffheteroatom</b>				
11,3	<i>Pyridine</i>	---	---	+
11,6	<i>Pyrrole</i>	++	++	++
14	<i>4-methyl-Pyridine</i>	---	---	∅
14,9	<i>3-methyl-1H-Pyrrole</i>	---	---	---
23,7	<i>1,5-dihydro-1-methyl-2H-Pyrrol-2-one</i>	---	---	---
23,9	<i>6-methyl-3-Pyridinol</i>	---	---	---
27,4	<i>1-ethenyl-2-Pyrrolidinone</i>	---	---	---
28	<i>1-methyl-2(1H)-Pyridinone</i>	---	---	---
28,4	<i>2-Methyl-6-propylpyridine</i>	---	---	---
28,4	<i>Isoquinoline</i>	---	---	---
29	<i>Caprolactam</i>	?	?	?
31	<i>4-Hydroxy-1,7-naphthyridine</i>	---	---	---
31,5	<i>1-(1-cyclohepten-1-yl)-Pyrrolidine</i>	---	---	---
32,3	<i>N-(1-cyclohexen-1-yl)-Piperidine</i>	---	---	---

5-6-gliedrige-Ringe mit Sauerstoff- und Stickstoffheteroatom				
30,7	2-methyl-4,5-tetramethylene-5ethyl-2-Oxazoline	--	--	--
Cyanverbindungen				
11,8	<i>Methallyl cyanide</i>	--	--	--
15,6	<i>(s+)-1-Cyano-2-methyl-azetidine</i>	--	--	--

**Tab. 7-7** Reaktion der Sensortypen W330, GGS 5330 und GGS 1330 auf die beim thermischen Abbau von PA6 identifizierten Verbindungen. Einteilung in fünf Kategorien: ++ sehr stark; + stark; ∅ mittel; - schwach; -- sehr schwach bis gar keine

Retentionszeit [min]	Analyt	W330	GG55330	GG51330
<b>aliphatische Verbindungen</b>				
5,2	<i>Butanal</i>	∅	∅	∅
6,1	<i>Acetic acid</i>	---	---	---
6,4	<i>1-Butanol</i>	∅	∅	∅
7,1	<i>3-methyl-Butanal</i>	∅	∅	∅
12,3	<i>2-ethenyl-Butenal</i>	∅	∅	∅
<b>5-gliedrige Kohlenstoffringe mit Ketonseitengruppen</b>				
13	<i>Cyclopentanone</i>	+	+	∅
14,6	<i>2-Cyclopenten-1-one</i>	∅	∅	∅
16,6	<i>Cyclopentene-1,4-dione</i>	---	---	---
29,8	<i>[1,1'-Bicyclopentyl]-2-one</i>	?	?	?
31,2	<i>2-Pentylcyclopentanone</i>	?	?	?
32,6	<i>2-cyclopentylidene-Cyclopentanone</i>	---	---	---
<b>aliphatische Nitrile</b>				
4,7	<i>2-Propenenitrile</i>	---	---	---
7,7	<i>2-Butenenitrile</i>	---	---	---
8	<i>3-Butenenitrile</i>	---	---	---
8,7	<i>2,2-dimethyl-Propanenitrile</i>	---	---	---
11,4	<i>2,4-Pentadienenitrile</i>	---	---	---
12,4	<i>Pentanenitrile</i>	---	---	---
16,3	<i>4-methyl-Pentanenitrile/Hexanenitrile</i>	---	---	---
18	<i>2,4-Hexadienenitrile</i>	---	---	---
26,7	<i>Hexanedinitrile</i>	---	---	---
<b>5-6-gliedrige (heterocyclische)-Ringverbindungen mit Nitrilgruppen</b>				
20,3	<i>Benzonitrile</i>	---	---	---
21	<i>3-Pyridinecarbonitrile</i>	---	---	---
23	<i>2-Pyridinecarbonitrile</i>	---	---	---
<b>cyclische Aminverbindungen</b>				
16,8	<i>Cyclobutylamine</i>	---	---	---
28,1	<i>2-(1-methylethylidene)-Benzenamine</i>	---	---	---
29,7	<i>N-methylidene-N-oxide-Cyclohexanamine</i>	---	---	---
35,2	<i>1,8-Naphtalenediamine</i>	---	---	---
<b>Amide</b>				
9,4	<i>2-hydroxy-Propanamide</i>	---	---	---
18,9	<i>Butanamide</i>	---	---	---
22,4	<i>Pentanamide</i>	---	---	---
<b>5-6-gliedrige-Ringe mit Sauerstoffheteroatom</b>				
8,6	<i>2,3-Dihydrofuran</i>	---	---	---
22,5	<i>dihydro-4-methyl-2(3H)-Furanone</i>	---	---	---
29,7	<i>dihydro-5,5-dimethyl-2(3H)-Furanone</i>	---	---	---
<b>5-7-gliedrige-Ringe mit Stickstoffheteroatom</b>				
11,4	<i>Pyridine</i>	---	---	-

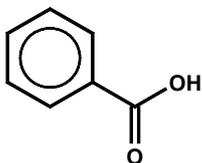
11,6	<i>Pyrrrole</i>	+	∅	+
14	<i>4-methyl-Pyridine</i>	---	---	∅
23,7	<i>1,5-dihydro-1-methyl-2H-Pyrrol-2-one</i>	---	---	---
24,7	<i>2,3-Cyclopentenopyridine</i>	---	---	---
27,4	<i>5-ethyl-2-methyl-Piperidine</i>	---	---	---
29	<i>Caprolactam</i>	---	---	---
37,8	<i>Azacyclotridecan-2-one</i>	---	---	---
<b>Cyanverbindungen</b>				
11,8	<i>Methallyl cyanide</i>	---	---	---
19,4	<i>isocyanato-Cyclohexane</i>	---	---	---
19,7	<i>1-isocyanato-Hexane</i>	-	---	---

**Tab. 7-8**      **Reaktion der Sensortypen W330, GGS 5330 und GGS 1330 auf die beim thermischen Abbau von PA66 identifizierten Verbindungen. Einteilung in fünf Kategorien: ++ sehr stark; + stark; ∅ mittel; - schwach; -- sehr schwach bis gar keine**

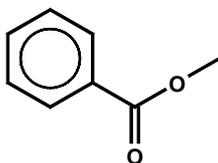
## 7.3 Strukturformeln einiger thermischer Abbaukomponenten

### 7.3.1 Polyethylenterephthalat

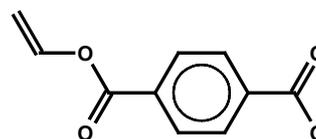
#### Aromatische Carbonsäureester



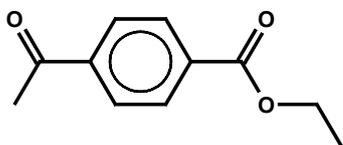
*Benzoic acid*



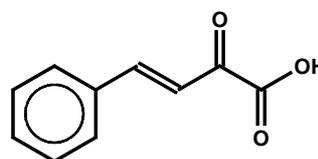
*Benzoic acid, methyl ester*



*Terephthalic acid,  
methyl vinyl ester*

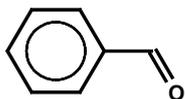


*Ethyl-4-acetylbenzoate*

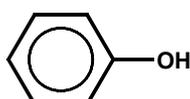


*2-oxo-4-phenyl-3-butenic acid*

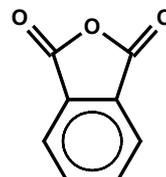
#### Aromaten mit Keton-, Aldehyd-, oder Hydroxyseitengruppen



*Benzaldehyde*



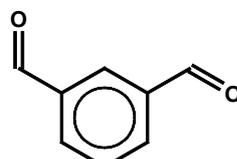
*Phenol*



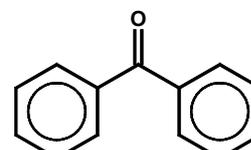
*Phthalic anhydride*



*1-(4-ethylphenyl)-Ethanone*

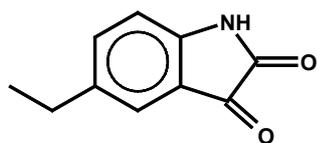


*Isophthalaldehyde*

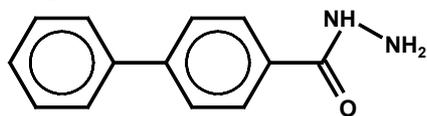


*Benzophenone*

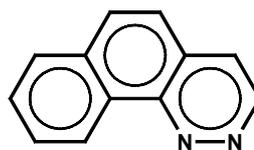
### Aromaten mit Stickstoffheteroatom



*5-ethyl-1-H-Indole-2,3-dione*



*4-Phenylbenzylhydrazide*

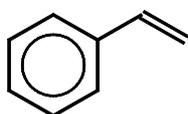


*3,4-Diazaphenanthrene*

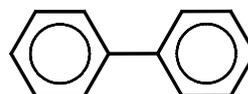
### Aromatische Kohlenwasserstoffe



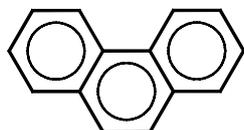
*Benzene*



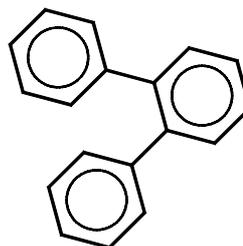
*Styrene*



*Biphenyl*



*Phenanthrene*

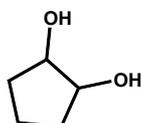


*o-Terphenyl*

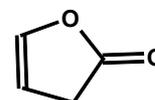
### 5- bis 6-gliedrige Ringe mit Sauerstoffatomen im Ring oder in den Seitenketten



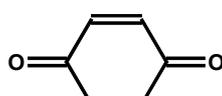
*2,3-Dihydrofuran*



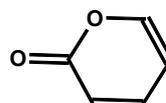
*1,2-Cyclopentanediol*



*2(5H)-Furanone*



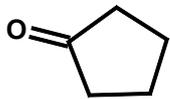
*Benzoquinone*



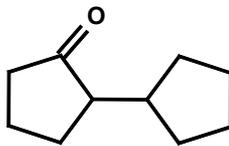
*2H-Pyran-2-one*

### 7.3.2 Polyamid

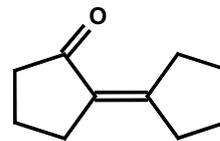
#### 5-gliedrige Kohlenstoffringe mit Ketonseitengruppen



*Cyclopentanone*



*[1,1']-Bicyclopentyl-2-one*

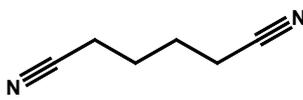


*2-cyclopentylidene-Cyclopentanone*

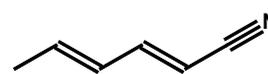
#### Aliphatische Nitrile



*Hexanenitrile*

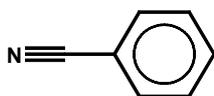


*Hexanedinitrile*

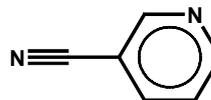


*Hexadienenitrile*

#### 5- bis 6-gliedrige (heterocyclische) Ringverbindungen mit Nitrilgruppen

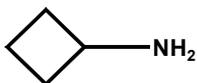


*Benzonitrile*

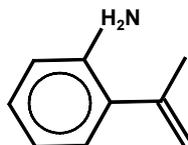


*2-Pyridinecarbonitrile*

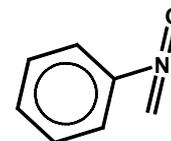
#### Cyclische Aminverbindungen



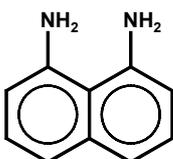
*Cyclobutylamine*



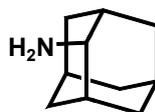
*2-(1-methylethenyl)-Benzeneamine*



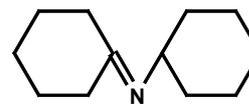
*N-methylidene-N-oxide-Cyclohexaneamine*



*1,8-Naphthalenediamine*

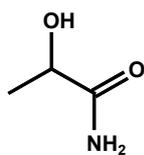
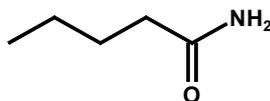


*1,2,3,4,4a,7,7a,8,8a,octahydro-2,7-Methanonaphthalene-3-amine*

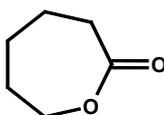


*N-cyclohexylidene-Cyclohexaneamine*

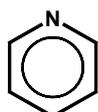
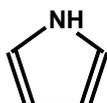
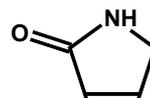
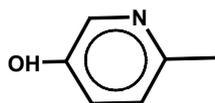
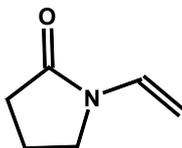
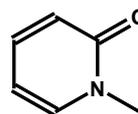
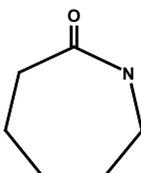
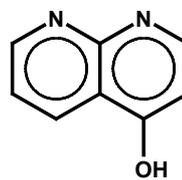
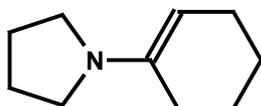
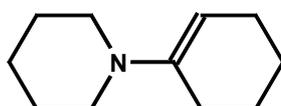
## Amide

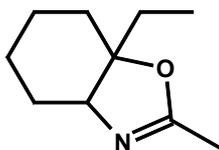
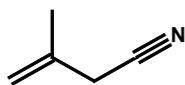
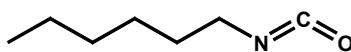
*2-hydroxy-Propanamide**Pentanamide*

## 5- bis 6-gliedrige Ringe mit Sauerstoffheteroatom

*2-Oxepanone*

## 5- bis 7-gliedrige Ringe mit Sauerstoff- und Stickstoffheteroatom

*Pyridine**Pyrrole**1,5-dihydro-1-methyl-2H-Pyrrol-2-one**6-methyl-3-Pyridinol**1-ethenyl-2-Pyrrolidinone**1-methyl-2(1H)-Pyridinone**Isoquinoline**Caprolactam**4-hydroxy-1,7-naphthyridine**1-(1-cyclohepten-1-yl)-Pyrrolidine**N-(1-cyclohexen-1-yl)-Piperidine*

**5- bis-6-gliedrige Ringe mit Sauerstoff- und Stickstoffheteroatom***2-methyl-4,5-tetramethylene-5-ethyl-2-Oxazoline***Cyanverbindungen***Methallyl cyanide**1-isocyanato-Hexane*

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1	Schematischer Aufbau eines Halbleitersensors mit Interdigitalstruktur.....	8
Abb. 3-2	Verarmungsrandschicht freier Ladungsträger an der Oberfläche eines n-leitenden Halbleiters. Elektronen aus dem Leitungsband werden von Oberflächenzuständen eingefangen und führen zu einer negativ geladenen Oberfläche. Dadurch entsteht eine Doppelladungsschicht, die sich in einer Bandverbiegung äußert. ....	10
Abb. 3-3	Schematische Darstellung eines Potentialdiagramms für die dissoziative Chemisorption.....	11
Abb. 3-4	Schematische Darstellung polykristalliner Schichten mit unterschiedlich versinterten Körnern. Eingezeichnet sind die beiden Grenzfälle von nicht gesinterten Schichten (links) und gesinterten Schichten (rechts), wobei jeweils die Ladungsträgerkonzentration und die Energie E der Elektronen aufgetragen ist .....	15
Abb. 3-5	Darstellung der Rohstoffkette vom Erdöl zum Kunststoff .....	17
Abb. 3-6	Übersicht über die wichtigsten synthetischen Kunststoffe .....	19
Abb. 3-7	Strukturformel der Säureamidgruppe.....	23
Abb. 3-8	Allgemeine Strukturformel eines Diamins und einer Dicarbonsäure .....	24
Abb. 3-9	Schematischer Ablauf eines Polymer-Verbrennungsprozess´ .....	32
Abb. 4-1	Polyamid 6 und Polyamid 6.6 Granulat.....	41
Abb. 4-2	PET-Proben mit verschiedenen Avivagenanteil .....	42
Abb. 4-3	Röhrenofen (incl. Temperaturregeleinheit) zum Verschwelen der Polymerproben mit eingelegtem Keramikrohr und Schlauch für die Gaszufuhr....	43
Abb. 4-4	Schaltplan der analogen Heizungsregelung .....	45
Abb. 4-5	Schaltungsprinzip der Leitfähigkeitsmessung .....	46
Abb. 4-6	: Schaltplan zur Leitfähigkeitsmessung für einen Sensor .....	47
Abb. 4-7	Aktivkohleröhrchen vom Typ BIA .....	48
Abb. 4-8	Aufbau des SPME-Faserhalters .....	49
Abb. 4-9	Schematischer Aufbau des HRGC/SOMSA - Systems .....	51
Abb. 4-10	Ionisierungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Elektronenenergie .	53
Abb. 4-11	Darstellung einer typischen Quadrupol-MS-Anordnung.....	55
Abb. 4-12	Ionisierungsvorrichtung in der Ionenfalle.....	56
Abb. 4-13	Elektrodenanordnung in der Ionenfalle.....	57
Abb. 4-14	Position des Photomultipliers im Saturn GC-MS .....	58
Abb. 4-15	Spannung-Zeit-Diagramm der Scan-Funktion.....	59
Abb. 4-16	Scan-Funktion der Automatic Gain Control .....	60
Abb. 4-17	Schematische Darstellung der Installation des Sensorblocks auf dem GC..	61
Abb. 4-18	Schematischer Versuchsaufbau zum Verschwelen der Polymerproben und Anreicherung bzw. Detektion der Abbaukomponenten.....	63
Abb. 4-19	Gegenüberstellung des vorliegenden Spektrums aus der Analyse und dem Datenbankspektrum für die in Tab. 4.3 aufgeführte Ergebnisliste .....	66
Abb. 5-1	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (ohne eingebrachte Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 300°C .....	68
Abb. 5-2	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (ohne eingebrachte Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 400°C .....	69

Abb. 5-3	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (ohne eingebrachte Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 500°C.....	69
Abb. 5-4	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 300°C..	70
Abb. 5-5	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 400°C..	71
Abb. 5-6	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit Probe) bei einer voreingestellten Ofentemperatur von 500°C..	71
Abb. 5-7	MS-Chromatogramme: Vergleich verschiedener Anreicherungstechniken für die Anreicherung thermischer Abbaukomponenten von Polyamid 6.....	78
Abb. 5-8	MS-Chromatogramme: Vergleich verschiedener Anreicherungstechniken für die Anreicherung thermischer Abbaukomponenten von Polyamid 6.6.....	79
Abb. 5-9	MS-Chromatogramme: Vergleich verschiedener Anreicherungstechniken für die Anreicherung thermischer Abbaukomponenten von PET.....	80
Abb. 5-10	MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten der vier unterschiedlichen PET-Probentypen bei einer Probentemperatur von 200°C.....	83
Abb. 5-11	MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von PET in Abhängigkeit von der Probentemperatur .....	85
Abb. 5-12	MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von gewaschenen und ungewaschenen PET-Fasern.....	88
Abb. 5-13	MS-Chromatogramm: Abbaukomponenten von PET-Fasern bei einer Probentemperatur > 465°C.....	89
Abb. 5-14	MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von PET-Fasern mit unterschiedlichen Avivagenbelegungen.....	91
Abb. 5-15	MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von Polyamid 6 bei unterschiedlichen Probentemperaturen.....	94
Abb. 5-16	MS-Chromatogramme: Abbaukomponenten von Polyamid 6.6 bei unterschiedlichen Probentemperaturen.....	95
Abb. 5-17	MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier Analysenläufe, die mit identischen Messparametern durchgeführten wurden.....	97
Abb. 5-18	MS-Chromatogramm: Abbaukomponenten von PET bei 485°C Probentemperatur.....	101
Abb. 5-19	Sensor-Chromatogramm: Gegenüberstellung von relativem Leitwert, zeitliche Ableitung des relativen Leitwerts, absoluter Peakhöhe und relativer Peakhöhe für den Sensortyp W 330 .....	102
Abb. 5-20	Sensor-Chromatogramm: Gegenüberstellung von relativem Leitwert, zeitliche Ableitung des relativen Leitwerts, absoluter Peakhöhe und relativer Peakhöhe für den Sensortyp GGS 5330 .....	102
Abb. 5-21	Sensor-Chromatogramm: Gegenüberstellung von relativem Leitwert, zeitliche Ableitung des relativen Leitwerts, absoluter Peakhöhe und relativer Peakhöhe für den Sensortyp GGS 1330 .....	103
Abb. 5-22	Sensor-Chromatogramm: Gegenüberstellung von relativem Leitwert, zeitliche Ableitung des relativen Leitwerts, absoluter Peakhöhe und relativer Peakhöhe für den Sensortyp GGS 7330 .....	103

Abb. 5-23:	MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier PET-Analysen für den Abgleich mit den Sensorchromatogrammen in den Abb. 5.24-5.27 zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion.....	105
Abb. 5-24	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PET (Sensortyp W 330) .....	106
Abb. 5-25	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PET (Sensortyp GGS 5330) .....	107
Abb. 5-26	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PET (Sensortyp GGS 7330) .....	108
Abb. 5-27	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PET (Sensortyp GGS 1330) .....	109
Abb. 5-28	MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung von vier PET-Analysen bei verschiedenen Proben Temperaturen für den Abgleich mit den Sensorchromatogrammen in den Abb. 5.29-5.30 zur Darstellung der Selektivitätseigenschaften der Sensoren .....	111
Abb. 5-29	Sensor-Chromatogramme: Darstellung der Sensorreaktion auf aliphatische- und auf cyclische Abbaukomponenten von PET (Sensortyp W 330).....	112
Abb. 5-30	Sensor-Chromatogramme: Darstellung der Sensorreaktion auf aliphatische- und auf cyclische Abbaukomponenten von PET (Sensortyp GGS 1330) .....	112
Abb. 5-31	Gegenüberstellung MS-Sensor-Chromatogramm zur Darstellung der verzögerten Reaktion des Sensors auf Phenol. Anreicherung 75µm Car/PDMS-Faser ..	114
Abb. 5-32	Gegenüberstellung MS-Sensor-Chromatogramm zur Darstellung der verzögerten Reaktion des Sensors auf Phenol. Anreicherung 100µm PDMS-Faser .	115
Abb. 5-33	MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung von vier PA-Analysen für den Abgleich mit den Sensorchromatogrammen in den Abb. 5.34-5.37 zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion.....	117
Abb. 5-34	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PA (Sensortyp W 330) .....	118
Abb. 5-35	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PA (Sensortyp GGS 5330) .....	119
Abb. 5-36	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PA (Sensortyp GGS 1330) .....	120
Abb. 5-37	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung an verschiedenen Messtagen erhaltener Sensordaten, zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion auf Abbaukomponenten von PA (Sensortyp GGS 7330) .....	121
Abb. 5-38	MS-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier PA-Analysen für den Abgleich mit den Sensorchromatogrammen in den Abb. 5.39 und 5.40 zur Darstellung des Einfluss' des Anreicherungsverfahrens.....	123
Abb. 5-39	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier PA-Analysen zur Darstellung des Einfluss' des Anreicherungsverfahrens (Sensortyp W 330).....	124
Abb. 5-40	Sensor-Chromatogramme: Gegenüberstellung dreier PA-Analysen zur Darstellung des Einfluss' des Anreicherungsverfahrens (Sensortyp GGS 1330).....	124

Abb. 5-41	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit PET-Probe). .....	127
Abb. 5-42	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit PA66-Probe). .....	127
Abb. 5-43	Vergleich der Anzeige des Ofentemperaturreglers mit dem Temperaturverlauf im Ofeninnenraum (mit PA6-Probe). .....	128
Abb. 5-44	Relative Leitwertänderung des W 330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von ungewaschenen PET-Fasern .....	129
Abb. 5-45	Relative Leitwertänderung des W 330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von ungewaschenen PET-Fasern .....	130
Abb. 5-46	Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von ungewaschenen PET-Fasern .....	130
Abb. 5-47	Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von ungewaschenen PET-Fasern .....	131
Abb. 5-48	Relative Leitwertänderung des W 330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von in Seifenlauge gewaschenen PET-Fasern .....	132
Abb. 5-49	Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von in Seifenlauge gewaschenen PET-Fasern .....	133
Abb. 5-50	Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von in Petrolether gewaschenen PET-Fasern.....	133
Abb. 5-51	Relative Leitwertänderung des W 330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von PA6-Granulat .....	134
Abb. 5-52	Relative Leitwertänderung des GGS 7330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von PA6-Granulat .....	135
Abb. 5-53	Relative Leitwertänderung des GGS 5330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von PA6-Granulat .....	135
Abb. 5-54	Relative Leitwertänderung des GGS 1330 auf das Summensignal der Abbaukomponenten von PA6-Granulat .....	136
Abb. 6-1	Bildung von Carboxyl- und Vinyl-Endgruppen beim thermischen Abbau von PET durch Cis-Eliminierung mit anschließender Abspaltung von CO <sub>2</sub> aus der Carboxyl-Endgruppe .....	139
Abb. 6-2	Bildung von Glykol-Endgruppen beim thermischen Abbau von PET durch Spaltung der C-O-Bindung.....	139
Abb. 6-3	Reaktionswege beim thermischen Abbau von PET .....	140
Abb. 6-4	Entstehung typischer Endgruppen beim thermischen Abbau von PA6.....	144
Abb. 6-5	Reaktionswege beim thermischen Abbau von PA6 .....	145
Abb. 6-6	Reaktionswege beim thermischen Abbau von PA 66 .....	147
Abb. 6-7	Schematische Darstellung des Mars-van-Krevelen-Mechanismus .....	148
Abb. 6-8	Reaktion von WO <sub>3</sub> mit Wasser zur Wolframsäure.....	149
Abb. 6-9	Reaktion von SnO <sub>2</sub> mit Wasser zum Zinnhydroxyd .....	149
Abb. 6-10	Reaktionsablauf der säurekatalytischen Oxidation eines Aldehyds zur Carbonsäure auf einer WO <sub>3</sub> -Oberfläche.....	150
Abb. 6-11	Umsetzung eines Aldehyds zur Carbonsäure auf einer SnO <sub>2</sub> -Oberfläche	150
Abb. 6-12	Aktivierungstemperaturen der partiellen Oxidation von Toluol auf V-Ti-basierten Metalloxidkatalysatoren .....	152

## 9 Literaturverzeichnis

- [Ase81] Aseeva, Zaikov;  
Combustion of Polymer Materials:  
Hanser Publishers, München, Wien, New York, 1981
- [Bar94] N. Barsan et al;  
SnO<sub>2</sub> gas Sensor as gaschromatographic detector;  
Sensors and Actuators B; 19; p 470-473; 1994
- [Bar02] J. N. Barisci et al;  
Conducting polymer sensor for monitoring aromatic hydrocarbons using an electronic nose;  
Sensors and Actuators B; 84; p252-257; 2002
- [Bec00] F. Becker;  
Aromadetection mittels Halbleitersensoren von thermisch und oxidativ gealtertem Fritierfett;  
Dissertation am Inst. F. Angew. Physik; JLU Gießen; 2000
- [Bel98] S. Beling et al;  
Signal conditioning for semiconductor gas sensors being used as detectors in gas-chromatographs and similar applications;  
Sensors and Actuators B; 52, p 15-22; 1998
- [Bén01] A. Béné et al;  
A new method for the rapid determination of volatile substances: the SPME-direct method – Part1: Apparatus and working conditions;  
Sensors and Actuators B; 72; p184-187; 2001
- [Ber92] Bergmann-Schäfer;  
Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörperphysik,  
Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1992
- [Ber04] A. Z. Berna et al;  
Electronic nose to study shelf life and cultivar effect on tomato aroma profile; Sensors and Actuators B; 97; p324-333; 2004
- [Berl] Skript zur Vorlesung der Organischen Chemie;  
URL: [www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/oc/oc2/redox.html#212](http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/oc/oc2/redox.html#212)
- [Boc97] J. Bock;  
Aufbau eines Multisensorsystems für die Lebensmittelchemie, Diplomarbeit am Inst. f. Angewandte Physik, JLU Gießen, 1997
- [Boc00] J. Bock;  
Selektives und rekali brierbares Sensorsystem zur Messung charakteristischer Verbindungen in Röstprozessen;  
Dissertation am Inst. F. Angewandte Physik; JLU Gießen; 2000

- [Bus96a] G. Busca;  
On the role of acidity in catalytic oxidation;  
Catalysis Today 32, p 133-143; 1996
- [Bus96b] G. Busca;  
Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanism of their heterogeneously-catalyzed oxidation;  
Catalysis Today 27, p 457-496; 1996
- [Buu] URL: [www.buurmann.de/999/889.html](http://www.buurmann.de/999/889.html)
- [Car95] Carey/Sundberg;  
Organische Chemie – ein weiterführendes Lehrbuch;  
VCH-Weinheim; 1995
- [Cas] C. Casselmann; Diplomand am Inst. F. Angewandte Physik  
mündl. Mitteilung
- [Cen98] G. Centi et al;  
Modification of the surface reactivity and selectivity of mixed oxides in oxidation reactions due to coadsorbate species;  
Catalysis Today 41; p 457-469; 1998
- [Drä94] Drägerwerk AG;  
Dräger-Röhrchen Handbuch;  
Lübeck; 1994
- [Düs76] Düssel et al;  
Feldionen- und Elektronenstoß-Massenspektrometrie von Polymeren und Copolymeren;  
Makromolekulare Chem., 177, p2343-2368; 1976
- [Dut03] R. Dutta et al;  
Tea quality prediction using a tin oxide-based electronic nose: an artificial intelligence approach;  
Sensors and Actuators B; 94; p 228-237; 2003
- [Ebe03] A. Eberheim;  
Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten;  
Dissertation am Inst. F. Angewandte Physik der JLU Gießen; 2003
- [Eic94] Eicher/Hauptmann;  
Chemie der Heterozyklen;  
Georg Thieme Verlag; 1994
- [Eli90] H.-G. Elias;  
Makromoleküle Band 1,  
Hüthig & Wepf, Basel, 1990

- [Elo91] M. Elomaa;  
Pyrolysis and combustion studies of polymers by gas chromatographic and thermal analysis,  
Dissertation, Department of Polymer Chemistry, Helsinki, 1991
- [Erl] Skript zur Vorlesung der Organischen Chemie;  
URL: [www.chemie.uni-erlangen.de/vorlesungen/oc/Clark-Grundlagen-I-Biologen/ss\\_04/pdf/V17\\_OC1\\_SS04\\_300dpi<s3.pdf](http://www.chemie.uni-erlangen.de/vorlesungen/oc/Clark-Grundlagen-I-Biologen/ss_04/pdf/V17_OC1_SS04_300dpi<s3.pdf)
- [Fel00] N. Felde;  
Entwicklung eines In.situ Gassensor Messsystems für Garvorgänge; Diplomarbeit am Inst. F. Angewandte Physik der JLU Gießen; 2000
- [Fur98] E. Furimsky et al;  
Effect of catalyst surface on decomposition of nitrogen heterorings during regeneration of hydroprocessing catalysts;  
Catalysis Today 46; p 3-12; 1998
- [Fis99] J. Fischer et al;  
Bayer-Villiger-oxidation of cyclopentanone with aqueous hydrogen peroxide by acid heterogenous catalysis;  
Applied Catalysis A 180; p 435-443; 1999
- [Föl] G. Föllner; Area Sales Manager der Fa. SETEX;  
e-mail vom 24.11.2004
- [Gal02] T. Galfe;  
„Innovative Konstruktionen“ – Werkstoff: Kunststoffe;  
URL: [www.uni-leipzig.de/~konst/lehre/Innovative-Konstruktionen/Seminararbeiten\\_Nichteisen-Metalle+Kunststoffe/KU%20%20T.%20Galfe](http://www.uni-leipzig.de/~konst/lehre/Innovative-Konstruktionen/Seminararbeiten_Nichteisen-Metalle+Kunststoffe/KU%20%20T.%20Galfe)
- [Gar94] J. Gardner;  
A brief history of electronic noses;  
Sensors and Actuators B, 18-19, p 211-220; 1994
- [Gar00] J. Gardner;  
An electronic nose system to diagnose illness;  
Sensors and Actuators B; 70; p19-24, 2000
- [Gar04] S. Garrigues et al;  
Comparative study between gas sensors arrays device, sensory evaluation and GC/MS analysis for QC in automotive industry;  
Sensors and ActuatorsB; 103; p 55-68; 2004
- [Göp96] W. Göpel, K.-D. Schierbaum;  
Chemische Sensoren: Grundlagen und Anwendungen in Arrays,  
aus: Multisensorpraxis; S. 61-100, Hrsg. Horst Ahlers, Springer Verlag; Berlin, 1996
- [Got95] W. Gottwald;  
GC für Anwender;

- Hrsg. U. Gruber u. W. Klein, VCH, 1995
- [Got04] J. Gottschald;  
Aufbau eines mobilen Gaschromatografen zur Lösemitteldetektion unter Verwendung von Halbleitersensoren als Detektoreinheit;  
Diplomarbeit am Inst. F. Angew. Physik; JLU Gießen; 2004
- [Gro01] Grosch/Belitz/Schieberle;  
Lehrbuch der Lebensmittelchemie;  
Springer-Verlag; 2001
- [Gra03] Guido Grause;  
Chemisches Recycling von Polyethylenterephthalat und Polymethylmethacrylat;  
Dissertation; Universität Hamburg; 2003
- [Gru98] Ludwig Gruber;  
Massenspektrometrie - Gerätetypen des IVV für organische Analytik;  
URL: <http://www.ivv.fhg.de/ms/ms-einfuehrung.html>, 1998
- [Hahl] URL.: [www.hahl-group.de/html/de/service/faq1.htm](http://www.hahl-group.de/html/de/service/faq1.htm)
- [Hei88] G. Heiland, D. Kohl;  
Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors;  
aus Chemical Sensor Technology Vol I, S. 15-38, Ltd. Tokyo in cooperation with Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988
- [Hei02] D. Heitmann;  
Unterlagen zum Messtechnischen Praktikum – Probenahmetechnik bei Luftuntersuchungen;  
LfU Augsburg; 2002
- [Hen94] M.Henzler, W.Göpel,  
Oberflächenphysik des Festkörpers,  
Teubner Studienbücher, Stuttgart 1994
- [Hiv95] B. Hivert et al;  
A fast and reproducible method for gas sensor screening to flavour compounds; Sensors and Actuators B; 26-27; p 242-245; 1995
- [Hof97] T. Hofmann et al;  
High resolution gas chromatography / selective odorant measurement by multisensor array (HRGC/SOMSA): a useful approach to standardise multisensor arrays for use in the detection of key food odorants;  
Sensors and Actuators B; 41; p 81-87; 1997
- [Hur85b] N. W. Hurst et al;  
Analysis of Gases Evolved from Heated Coal, Wood and PVC Conveyor Belt and their Effect on Zinc Oxide Single-crystal Semiconductor Gas Sensors;

Fire and Materials; 9; p 9-22; 1985

- [IVC] Industrievereinigung Chemiefaser e.V.;  
URL: [www.ivc-ev.de/HTDOCS/term.asp?lex\\_id=65](http://www.ivc-ev.de/HTDOCS/term.asp?lex_id=65)
- [IVC03] Industrievereinigung Chemiefaser e.V.;  
„Die Chemiefaser-Industrie in der Bundesrepublik Deutschland 2002/2003“;  
URL: [www.ivc-ev.de/deutsch/pdf/IVC-Jahresbericht\\_2002-2003.pdf](http://www.ivc-ev.de/deutsch/pdf/IVC-Jahresbericht_2002-2003.pdf)
- [Kie02] O. Kiewetter et al;  
Einsatz von Halbleitersensoren in der Lebensmittelanalytik;  
Tagungsband der 11. ITG/GMA-Fachtagung Sensoren und Mess-Systeme  
2002; Ludwigsburg 11.-12- März 2002, p183-186
- [Koh89] D. Kohl  
Surface Processes in the Detection of Reducing Gases with SnO<sub>2</sub>-based  
Devices  
Sensors and Actuators 18 (1989) 71-113
- [Koh97] D. Kohl;  
Semiconductor and Calorimetric Sensor Devices and Arrays; Handbook of  
Biosensors and Electronic Noses: Medicine; Food, and the environment;  
CRC press: 1997
- [Koh00] D. Kohl et al;  
Systematic studies on response of metal-oxide sensor surface to straight  
chain alkanes, alcohols, aldehydes, ketones, acids and esters using the  
SOMMSA approach;  
Sensors and Actuators B; 70: p 43-50
- [Koh01a] D. Kohl  
Function and application of gas sensors  
Journal of Physics D: Applied Physics 34 (2001) R125-R149
- [Kru98] C. Krummel  
Charakterisierung der Oberflächenreaktionen von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1998
- [Laf93] Mc Lafferty, Turecek;  
Interpretation von Massenspektren,  
Spektrum Verlag; 1993
- [Lav96] J.C. Lavalley et al;  
Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and  
zeolites using adsorbed probe molecules;  
Catalysis Today 27; p 377-401; 1996
- [Ler96] J. Lercher et al;  
Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed  
probe molecules;

- Catalysis Today 27; p 353-376; 1996
- [Lin96] E. Lins;  
Experimenteller Aufbau und Untersuchung eines Gassensorsystems zur Zustandserkennung;  
Diplomarbeit am Inst. f. Angewandte Physik, JLU Gießen, 1996
- [Lüd75] I. Lüderwald et al;  
Strukturuntersuchungen von Polyestern durch direkten Abbau im Massenspektrometer, 1. Polyester der Terephtalsäure;  
Die Makromolekulare Chemie, 177, Issue 7, p2079-2091, 1975
- [Lüd78] I. Lüderwald et al;  
Über den thermischen Abbau von Polyamiden der Nylon-Reihe;  
Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 74, p165-168; 1978
- [Mad89] M. J. Madou, S. R. Morrison,  
Chemical Sensing with solid state devices,  
Academic Press Inc., 1989
- [Mie 98] P. Mielle;  
Gas Sensors Arrays („Electronic Noses“): a study about the speed/accuracy ratio;  
Sensors and Actuators B; 68; p 9-16; 2000
- [Mik] Mikes;  
Massenspektrometrie,  
URL: <http://www.hausarbeiten.de/chemie-massenspektrometrie.html>
- [Mor86] C.E. Mortimer;  
Chemie – das Basiswissen der Chemie;  
Georg Thieme Verlag; 1986
- [Mor98] Y. Moro-oka et al;  
Reactivities of active oxygen species and their roles in the catalytic oxidation of inactive hydrocarbon;  
Catalysis Today 45, p 3-12; 1998
- [Mül01] M. Müller;  
Kunststoffe aus Makromolekülen;  
URL: [www.bayer.de/medien/pages/770/makromoleküle.pdf](http://www.bayer.de/medien/pages/770/makromoleküle.pdf)
- [Nat97] C. Di Natale et al;  
An electronic nose for food analysis;  
Sensors and Actuators B; 44; p521-526; 1997
- [Nat01] C. Di Natale et al;  
Electronic nose based investigation of the sensorial properties of peaches and nectarines;  
Sensors and Actuators B; 77; p 561-566; 2001

- [NIST] National Institute of Standards and Technology  
NIST 98 MS Library Database
- [Och97] Thorsten Ochs;  
Quantenmechanische Rechnungen zum Adsorptionsverhalten von Methan auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
Diplomarbeit am Inst. F. Angewandte Physik d. JLU Gießen; 1997
- [Ort95] Ortner Hensler;  
Beurteilung von Kunststoffbränden;  
URL: [www.bayern.de/lfu/luft/veroeffentlich/umweltforsch/kunststoff/kunststoffbraende.pdf](http://www.bayern.de/lfu/luft/veroeffentlich/umweltforsch/kunststoff/kunststoffbraende.pdf)
- [Pea02] T. C. Pearce et al;  
Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology;  
Wiley VCH; 2002
- [Pér02] C. Pérès et al;  
Fast characterization of Camembert cheeses by static headspace-mass spectrometry;  
Sensors and Actuators B; 87; p 491-497; 2002
- [Pet88] Peter/Vollhardt;  
Organische Chemie;  
VCH-Weinheim; 1988
- [Rho] Sicherheitsdatenblatt PA66;  
URL: [www.rhodia-iy.com/RIY/download/quality/msds/ger/PA66-Mono\\_EBR-B2d.pdf](http://www.rhodia-iy.com/RIY/download/quality/msds/ger/PA66-Mono_EBR-B2d.pdf)
- [Rou95] H. K. Rouette  
Lexikon für Textilveredlung ;  
Band 1, S 169; Band 3, S. 1895; Laumann Verlag; 1995
- [Scha00] E. Schaller;  
Applications and Limits of „Electronic Noses“ in the Evaluation of Dairy Products;  
Dissertation, ETH Zürich, 2000
- [Schä98] C. Schäfer;  
Künstliche Nase, eine Anwendung im Haushalt (Kontrolle der Fettalterung unter Anwendungsbedingungen mit Halbleitersensoren); Staatsexamensarbeit am Inst. f. Angewandte Physik, JLU Gießen, 1998
- [Schl02] S. Schlicht;  
Ansätze zur Charakterisierung des Röstaromas von Kaffee mit Halbleitersensoren und Gaschromatografie;  
Diplomarbeit am Inst. F. Angew. Physik; JLU Gießen; 2002
- [Scho 87] G. Schomburg;  
Gaschromatografie;

- VCH Verlagsgesellschaft Weinheim; 1987
- [Stick] URL: [www.stickerei.de/glossar/c1-a.htm](http://www.stickerei.de/glossar/c1-a.htm)
- [Tan03] A. M. Taurino et al;  
Analysis of dry salami by means of an electronic nose and correlation with microbiological methods ;  
Sensors and Actuators B; 95; p123-131; 2003
- [Tex1] Brennbarkeit von Textilien;  
URL: [www.textile-warenkunde.de/Flammschutz%20auf%20Textilien.htm](http://www.textile-warenkunde.de/Flammschutz%20auf%20Textilien.htm)
- [Tex03] Textiltechnische und textilchemische Untersuchungen, ModulA;  
URL: <http://194.208.17.182/tegrumic/TXUS%20Modul%20A.doc> ,2003
- [Tex04] BMU- / LAGA Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 38 Abwasserverordnung – Textilherstellung, Textilveredlung;  
URL: [www.amtshilfe-online.de/Anh38Hintergrundpapier.pdf](http://www.amtshilfe-online.de/Anh38Hintergrundpapier.pdf)
- [Thes] Dr. U. Thesing, Fa. BASF;  
mündl. Mitteilung; August 2003
- [Tie97] B. Tieke;  
Makromolekulare Chemie;  
VCH Wiley, 1997
- [Ulbr92] J. Ulbricht,  
Grundlagen der Synthese von Polymeren;  
Hüthig & Wepf; 1992
- [UST] URL: [www.umweltsensortechnik.de](http://www.umweltsensortechnik.de)
- [Usu03] Y. Usui et al;  
A green method of adipic acid synthesis: organic solvent- and halide-free oxidation of cycloalkanols with 30% hydrogen peroxide;  
Green Chemistry 5; p 373-375; 2003
- [Var00] Fa. Varian;  
Unterlagen zum GC-MS-Grundkurs; 21.8 - 25.8.00; Darmstadt
- [Var01] Unterlagen zum Kurs: „Interpretation von Massenspektren“ der Fa. Varian;  
Herrsching am Ammersee; 2001
- [VDI03] VDI/VDE-IT;  
Infobörse 43-2003;  
Falblatt zum Verbundprojekt SPAN; Berlin; 2003
- [Vie66] R. Vieweg, A. Müller;  
Kunststoff Handbuch Band VI (Polyamide);  
Carl Hanser Verlag, München, 1966

- [Vie73] R. Vieweg, A. Müller;  
Kunststoff Handbuch Band VIII (Polyester);  
Carl Hanser Verlag, München, 1973
- [Vke04] Verband Kunststoffherzeugende Industrie;  
„Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen“ (2004);  
URL: [www.vke.de/download](http://www.vke.de/download)
- [Vog95] H. Vogel;  
Gerthsen Physik;  
18. Auflage; Springer Verlag Berlin; 1995
- [VSC] URL: [www.vs-c.de/vsengine/printvlu/vsc/de/ch/2/vlu/oxidation-reduktion/oxi\\_carbs\\_ald.vlu.html](http://www.vs-c.de/vsengine/printvlu/vsc/de/ch/2/vlu/oxidation-reduktion/oxi_carbs_ald.vlu.html)
- [Wer99] S.A. Scheppers Wercinski;  
Solid Phase Microextraction – A Practical Guide;  
Marcel Dekker Inc; 1999
- [Wei80] C. Weißmantel, C. Haman;  
Grundlagen der Festkörperphysik,  
Springer Verlag, Berlin, 1980
- [Wit] M. Witschas, Fa. DuPont  
e-mail vom 23.10.2003
- [Yoo98] J.S. Yoo et al ;  
Selective gas phase oxidation at oxide nanoparticles on microporous materials; Catalysis Today 41; p 409-432; 1998
- [Zah56] H. Zahn, H. Spoor;  
Chem. Ber. 89; S. 1296; 1956
- [Zah03-1] F. Zahradnik; Chemie der Polymerwerkstoffe (Vorlesung) Kap3-5., URL:  
[www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Druckerfiles/ChemNeuKap3.pdf](http://www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Druckerfiles/ChemNeuKap3.pdf)  
[www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Druckerfiles/ChemNeuKap4.pdf](http://www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Druckerfiles/ChemNeuKap4.pdf)  
[www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Druckerfiles/ChemNeuKap5.pdf](http://www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Druckerfiles/ChemNeuKap5.pdf)
- [Zah03-2] F. Zahradnik; Herstellung von Polymerwerkstoffen (Vorlesung) Kap1-3.,  
URL:  
[www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Herstellung/Druckerfiles/Herstellung01Neu.pdf](http://www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Herstellung/Druckerfiles/Herstellung01Neu.pdf)  
[www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Herstellung/Druckerfiles/Herstellung02Neu.pdf](http://www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Herstellung/Druckerfiles/Herstellung02Neu.pdf)  
[www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Herstellung/Druckerfiles/Herstellung03Neu.pdf](http://www.lsp.uni-erlangen.de/vorlesungen/menue/Herstellung/Druckerfiles/Herstellung03Neu.pdf)

## **Danksagung**

Vor allem danke ich Herrn Prof. Dr. D. Kohl, der mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützte. Viele Hinweise und Diskussionen trugen zur erfolgreichen Fertigstellung bei. Außerdem möchte ich mich für die Vermittlung von Denkweisen und Kenntnissen bedanken, die mir bei der Bearbeitung von Verbundprojekten und Firmenaufträgen entscheidend geholfen haben.

Herrn Dr. Thesing von der Fa. BASF und Herrn Witschas von der Fa. DuPont danke ich für die Bereitstellung von Kunststoffproben.

Herrn Dr. Lieder von der Fa. BASF gilt mein Dank für die Durchführung von Vergleichsanalysen der Polyamidproben zur Überprüfung meiner Ergebnisse.

Frank danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und für die zahlreichen Diskussionen meiner Ergebnisse.

Dr. Andreas Eberheim danke ich für die Unterstützung bei den GC-MS-Messungen.

Bei meinen Bürokollegen Thorsten Wagner, Markus Lämmer und Sven Baumann bedanke ich mich für die Hilfe und die stete Diskussionsbereitschaft bei etwaigen Fragen.

Der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik sei gedankt für die schnelle und zuverlässige Anfertigung aller in Auftrag gegebenen Teile.

Frau A. Gabriel danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung bei der Bewältigung aller Verwaltungsangelegenheiten.

Schließlich gilt mein Dank allen weiteren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik für die gute Zusammenarbeit bei F&E-Projekten und die angenehme Arbeitsatmosphäre, insbesondere Norman Benner, Christian Casselmann, Jörg Gottschald, Ralf Imhof, Cathrin Mucha, Tilman Sauerwald und Michael Weiß.