

**Untersuchungen zur Auswirkung von anorganischen
Zusätzen auf die sekundären Reaktionen der thermischen
Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation von

Jörg Wylamrzy (geborener Schmidt)

aus Velbert

Duisburg, 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der „Instrumentellen Analytischen Chemie“ der Fakultät 4 für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg) in der Zeit von Juni 1998 bis November 2003 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Golloch durchgeführt.

Berichtersteller:

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Golloch

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Evelin Denkhaus

Tag der mündlichen Prüfung: 10. März 2004

Für Claudia und Zoe, die ich beide sehr liebe

Danksagung

Herrn Prof. Dr. A. Golloch möchte ich danken, weil er mir das interessante Thema überlassen hat, immer mit seiner Diskussionsbereitschaft zur Verfügung stand und mich so freundlich in seinem Arbeitskreis aufgenommen hat.

Frau Priv.-Doz. Dr. E. Denkhaus danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Zusätzlich möchte ich ihr und Frau Dr. U. Telgheder besonders herzlich dafür danken, dass sie beide neben der Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen immer für ein familiäres Arbeitsklima gestanden haben.

Sehr herzlich danke ich auch Herrn Dr. A. Schumann. Seine wissenschaftliche Neugier war mir ein Vorbild, das erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Der Firma Sachtleben danke ich für die Bereitstellung der Proben und für die Unterstützung zu Beginn der praktischen Arbeiten.

Herrn Prof. Dr. J. Kupka danke ich, dass er mir die coulometrischen Schwefelbestimmungen bei der Firma Behr Labortechnik ermöglicht hat.

Herrn P. Hinkel danke ich für die Mithilfe bei der Durchführung der SEM-Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. H. Willner und Prof. Dr. C. Mayer möchte ich dafür danken, dass ich während der praktischen Arbeiten einige Arbeitsmittel ihrer Arbeitsgruppen verwenden durfte.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Gerd Fischer, der mir bei diversen Computerproblemen eine große Hilfe war.

Iris Kumpmann, Claus Benninghoff, Stefan Brockes, Sven Bonsack, Gregor Aschenbroich und allen anderen Freunden der „Instrumentellen Analytik“ danke ich für die schöne Zeit. Live long and prosper.

Besonderer Dank allerdings gebührt meiner Familie:

Meinen Eltern, die mir mit ihrer Liebe und Unterstützung den Weg zu dieser Arbeit erst ermöglicht haben, meinen Schwiegereltern und ganz besonders meiner Frau Claudia, die mir immer zur Seite steht und mir den Rückhalt gibt, den ich brauche.

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG.....	1
2	THEORETISCHER TEIL	4
2.1	Testmethoden für die Entflammbarkeit von Kunststoffen.....	4
2.2	Flammschutzmittel für PVC	5
2.2.1	Physikalische Wirkung.....	5
2.2.2	Chemische Wirkung.....	6
2.2.3	PVC als „halogenhaltiges Flammschutzmittel“.....	6
2.2.4	Phosphorhaltige Flammschutzmittel	7
2.2.5	Aluminiumhydroxid	8
2.2.6	Synergismus von Halogen und Antimonverbindungen	8
2.3	Thermische Zersetzungsmechanismen von Polymeren	10
2.4	Der thermische Abbau von PVC unter inerter Atmosphäre.....	11
2.4.1	Primäre Reaktionen der Dehydrochlorierung.....	12
2.4.1.1	Startreaktion der Dehydrochlorierung	13
2.4.1.2	Mechanismen der thermischen Dehydrochlorierung von PVC.....	14
2.4.2	Sekundäre Reaktionen der Dehydrochlorierung.....	22
2.4.2.1	Thermischer PVC-Abbau nach Starnes und Edelson.....	23
2.4.2.2	Thermischer PVC-Abbau nach Montaudo und Puglisi.....	26
2.5	Einfluss von Metallen und Metallverbindungen auf den thermischen PVC-Abbau.....	31
2.5.1	„Reductive Coupling“-Mechanismus	31
2.5.2	Lewis-Säure-Mechanismus	33
2.6	Mechanismus des thermooxidativen Abbau von PVC.....	36
2.6.1	Thermooxidative Zersetzung von reinem PVC	36
2.6.2	Thermooxidative Zersetzung von PVC mit Zusatz von Metallen und Metallsalzen	40
2.7	Thermogravimetrische Auswertung der nichtisothermen Kinetik von Abbaureaktionen.....	42
2.7.1	Modellfreie Schätzung der Aktivierungsenergie von Abbaureaktionen.....	44
2.7.1.1	Friedman-Analyse.....	45
2.7.1.2	Ozawa-Flynn-Wall-Analyse	48
2.7.1.3	Multivariate kinetische Analyse	50
3	PROBLEMSTELLUNG	52

4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	53
4.1	Verwendete Analysemethoden, Versuchsaufbauten und Verfahren.....	53
4.1.1	Ausschlusschromatographie mit Streulichtdetektion	53
4.1.2	Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC).....	55
4.1.3	Bestimmung des Limiting Oxygen Index (LOI)	56
4.1.4	Elementanalysen zur Untersuchung der thermischen Zersetzung von PVC.....	57
4.1.4.1	Apparatur zur Thermolyse von PVC-Proben.....	57
4.1.4.2	Bestimmung der Verteilung von Zink, Antimon und Calcium.....	58
4.1.4.3	Coulometrische Bestimmung des Schwefelgehaltes.....	59
4.1.5	Rasterelektronenmikroskopie	62
4.1.6	Makroskopische visuelle Analyse der PVC-Zersetzung	64
4.1.7	„In-situ“ Infrarotspektroskopie der thermischen Zersetzung.....	66
4.1.8	Thermogravimetrie.....	68
4.1.9	Thermogravimetrische Daten zur nichtisothermen Kinetik.....	71
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	72
5.1	Probenauswahl und Eigenschaften.....	72
5.2	Verteilung der Elemente Zn, Sb, Ca und S während der Thermolyse	76
5.2.1	Bestimmung der Verteilung von Zink, Antimon und Calcium	77
5.2.1.1	Widerfindungsraten bei Verwendung des Mikrowellendruckaufschlusses	78
5.2.1.2	Nachweisgrenzen der Analysen von Zink, Antimon und Calcium	79
5.2.1.3	Ergebnisse.....	83
5.2.2	Coulometrische Schwefelbestimmung in den Thermolyserückständen	87
5.2.2.1	Probenvorbereitung und Durchführung der Analysen	87
5.2.2.2	Ergebnisse der Schwefelbestimmungen.....	88
5.2.3	Zusammenfassung.....	91
5.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	92
5.3.1	Probenvorbereitung	92
5.3.2	Auswertung der SEM-Bilder.....	93
5.3.3	Zusammenfassung.....	105
5.4	Makroskopische visuelle Analyse der PVC-Zersetzung	107
5.4.1	Vergleichende thermische Zersetzung von P1, P2, P3 und P4.....	108
5.4.1.1	Thermische Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter Argon.....	108
5.4.1.2	Thermooxidative Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter synthetischer Luft.....	110
5.4.2	Vergleichende thermische Zersetzung von P1, NP2, NP3 und P4	111
5.4.2.1	Thermische Zersetzung von P1, NP2, NP3 und P4 unter Argon	112
5.4.2.2	Thermooxidative Zersetzung von P1, NP1, NP2 und P4 unter synthetischer Luft.....	113

5.4.3	Vergleichende thermische Zersetzung von P4, P1 und Probe 3	114
5.4.3.1	Thermische Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter Argon	114
5.4.3.2	Thermooxidative Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter synthetischer Luft	115
5.4.4	Thermische Zersetzung von Probe 6	116
5.4.4.1	Thermische Zersetzung von Probe 6 unter Argon	116
5.4.5	Thermische Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10	117
5.4.5.1	Thermooxidative Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft	118
5.4.6	Zusammenfassung	119
5.5	„In-situ“-Infrarotspektroskopie der thermischen Zersetzung von PVC	122
5.5.1	Spektrenbeschreibung	123
5.5.2	Thermolyse der Proben bis 200 °C	125
5.5.3	Thermolyse der Proben zwischen 200 und 320 °C	128
5.5.4	Vergleich von IR-Extinktionsflächen bei der Thermolyse unter Argon	133
5.5.5	Vergleich von IR-Extinktionsflächen bei der Thermolyse unter Luft	147
5.5.6	Zusammenfassung	154
5.6	Thermogravimetrische Analyse	156
5.6.1	Thermogravimetrie unter Argonatmosphäre	156
5.6.2	Thermogravimetrie unter synthetischer Luft als Atmosphäre	169
5.6.3	Zusammenfassung	175
5.7	Nichtisotherme kinetische Analyse der thermischen Zersetzung von PVC mit unterschiedlichen Zusätzen	176
5.7.1	Modellfreie Abschätzung der Aktivierungsenergie	176
5.7.1.1	Thermische Zersetzung unter Argon	176
5.7.1.2	Thermooxidative Zersetzung unter synthetischer Luft	179
5.7.2	Kinetische Modellierung der Dehydrochlorierung als zweistufiges Modell	181
5.7.3	Zusammenfassung	189
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	190
7	LITERATURVERZEICHNIS	194
8	ANHANG	211
8.1	Verwendete Geräte, Chemikalien und Gleichungen	211
8.1.1	Geräte	211
8.1.2	Verwendete Chemikalien	212
8.1.3	Verwendete Gleichungen zur Statistik	213

8.2	Elementverteilung von Zink, Antimon und Calcium	216
8.2.1	Widerfindungsraten der Reinsubstanzen	216
8.2.2	Zink-, Antimon- und Calciumbilanz	216
8.2.3	Schwefelgehalte der festen Thermolyserückstände	217
8.3	Fotografien der visuellen Analyse der PVC-Zersetzung.....	218
8.4	Thermogramme.....	228
8.5	IR-Spektroskopie	233
8.6	TG-Kinetik.....	241

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	<i>Entwicklung der PVC-Produktion und -Verarbeitung von 1983-1999 in Deutschland</i>	1
Abbildung 1.2	<i>PVC-Verarbeitung in der BRD- a) nach Branchen - b) nach Produkten</i>	2
Abbildung 2.1	<i>Mechanismus der inhärenten Flammhemmung von PVC</i>	7
Abbildung 2.2	<i>Synergistischer Mechanismus der Flammhemmung von Sb_2O_3 in PVC</i>	9
Abbildung 2.3	<i>Zipper-Eliminierung von HCl während des thermischen PVC-Abbaus</i>	13
Abbildung 2.4	<i>Modell der radikalischen Dehydrochlorierung von PVC mit H-Abstraktion</i>	15
Abbildung 2.5	<i>Modell der radikalischen Dehydrochlorierung von PVC mit Cl-Abstraktion</i>	15
Abbildung 2.6	<i>Radikalische HCl-Eliminierung über einen 5-Ring Übergangszustand</i>	17
Abbildung 2.7	<i>Ionenpaar-Modell der thermischen Dehydrochlorierung von PVC</i>	19
Abbildung 2.8	<i>1,2-monomolekulare HCl-Eliminierung beim thermischen PVC-Abbau</i>	19
Abbildung 2.9	<i>1,4-monomolekulare HCl-Eliminierung beim thermischen PVC-Abbau</i>	20
Abbildung 2.10	<i>Isomerisierung eines isolierten Trans-Allylchlorids zu einem Cis-Allylchlorid</i>	22
Abbildung 2.11	<i>Auswirkung der Taktizität von PVC auf die Produkte der HCl-Eliminierung</i>	24
Abbildung 2.12	<i>Intramolekulare Cyclisierung eines Hexatriensegments</i>	25
Abbildung 2.13	<i>Crosslinking durch Diels-Alder-Cycloaddition</i>	25
Abbildung 2.14	<i>Reaktionsschema des thermischen PVC-Abbaus nach Starnes und Edelson</i>	26
Abbildung 2.15	<i>Reaktionsschema des thermischen PVC-Abbaus nach Montaudo und Puglisi</i>	27
Abbildung 2.16	<i>Bildung mehrkerniger Aromaten nach Montaudo und Puglisi</i>	28
Abbildung 2.17	<i>Bildungsreaktion substituierter Aromaten nach Montaudo</i>	29
Abbildung 2.18	<i>Bildung von Alkanen und Alkenen beim PVC-Abbau am Beispiel von Methan</i>	30
Abbildung 2.19	<i>Reductive Coupling Mechanismus nach Lattimer und Kroenke</i>	32
Abbildung 2.20	<i>Metallkatalysierte Cis- / Trans- Isomerisierung von Polyenen</i>	34
Abbildung 2.21	<i>Lewis-Säure katalysierte Polyenvernetzung nach Starnes et al.</i>	34
Abbildung 2.22	<i>Schematische Darstellung des Mechanismus der Friedel-Crafts-Reaktion</i>	35
Abbildung 2.23	<i>Einige Reaktionen bei der thermischen PVC-Zersetzung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre</i>	37
Abbildung 2.24	<i>Oxidation von Polyenen</i>	38
Abbildung 2.25	<i>Intramolekulare Bildung cyclischer Peroxy-Radikale bei der Zersetzung von PVC</i>	39
Abbildung 2.26	<i>Mögliche Kettenbruchreaktion bei der thermooxidativen Zersetzung</i>	40
Abbildung 2.27	<i>Thermogravimetrische Analyse der ersten Zersetzungsstufe einer PVC-Probe unter synthetischer Luft mit Variation der Aufheizraten</i>	45
Abbildung 2.28	<i>Friedman-Plot für die DHCL-Stufe bei der thermischen Zersetzung von Probe 6</i>	46
Abbildung 2.29	<i>Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor der thermischen Zersetzung von NP2 unter Luft als Funktion des Umsatzgrades</i>	47

Abbildung 2.30 Ozawa-Flynn-Wall-Analyse der DHCL-Stufe bei der thermooxidativen Zersetzung einer PVC-Probe.....	49
Abbildung 4.1 Aufbau der SEC-TALLS Apparatur.....	54
Abbildung 4.2 LOI-Messapparatur "FTA Flammability Unit" der Firma Stanton Redcroft.....	56
Abbildung 4.3 Apparatur zur Thermolyse von PVC für elementanalytische Betrachtungen.....	57
Abbildung 4.4 Titrationszelle eines coulometrischen Schwefelanalysators (CS30HT) mit den wichtigsten Reaktionen	60
Abbildung 4.5 Schematischer Aufbau eines SEM	62
Abbildung 4.6 Ofen/CCD-Kamera System zur Beobachtung der thermischen Zersetzung von PVC	65
Abbildung 4.7 IR-Messzelle zur Analyse der thermischen Zersetzung von Polymerfilmen	67
Abbildung 4.8 Ermittlung charakteristischer Temperaturen aus der TG- Kurve (oben) und der DTG-Kurve	69
Abbildung 4.9 Thermowaage STA503 der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH	70
Abbildung 5.1 Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g von der Konzentration des zugesetzten ZnS.....	74
Abbildung 5.2 Messdaten, Kalibrierfunktion und Ausgleichsgerade für Antimon.....	80
Abbildung 5.3 Messdaten, Kalibrierfunktion und Ausgleichsgerade für Zink	81
Abbildung 5.4 Messdaten, Kalibrierfunktion und Ausgleichsgerade für Calcium.....	82
Abbildung 5.5 Antimongehalte im Thermolyserückstand nach Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen.....	83
Abbildung 5.6 Antimongehalte der Absorptionslösungen nach der Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen.....	84
Abbildung 5.7 Zinkgehalte im Thermolyserückstand nach Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen.....	85
Abbildung 5.8 Zinkgehalte der Absorptionslösungen nach Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen.....	86
Abbildung 5.9 Calciumgehalte im Thermolyserückstand nach Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen.....	86
Abbildung 5.10 Schwefelgehalte von PVC-Proben mit zugesetztem ZnS und Sb_2S_3 nach der Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen.....	89
Abbildung 5.11 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P1. Vergrößerungsfaktor 20.000.....	94
Abbildung 5.12 Energiedispersive Röntgenanalyse entlang einer Linie („Linescan“) auf P1.....	95
Abbildung 5.13 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P1. Vergrößerungsfaktor 100.000.....	96
Abbildung 5.14 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P2. Vergrößerungsfaktor 23.000.....	97
Abbildung 5.15 Energiedispersive Röntgenanalyse entlang einer Linie („Linescan“) auf P2.....	98
Abbildung 5.16 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P2. Vergrößerungsfaktor 18.750.....	99
Abbildung 5.17 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P3. Vergrößerungsfaktor 27.560.....	99
Abbildung 5.18 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P4. Vergrößerungsfaktor 25.000.....	100

Abbildung 5.19 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von temperaturbehandeltem P1; Vergrößerungsfaktor 30.000.....	101
Abbildung 5.20 Energiedispersive Röntgenanalyse entlang einer Linie („Linescan“) auf P1_300.....	102
Abbildung 5.21 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von temperaturbehandeltem P2; Vergrößerungsfaktor 25.000.....	102
Abbildung 5.22 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von temperaturbehandeltem P3; Vergrößerungsfaktor 30.000.....	103
Abbildung 5.23 Energiedispersive Röntgenanalyse entlang einer Linie („Linescan“) auf P3_300.....	104
Abbildung 5.24 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von temperaturbehandeltem P4; Vergrößerungsfaktor 20.000.....	104
Abbildung 5.25 Temperaturprogramm für die visuelle Untersuchung der thermischen PVC-Zersetzung	108
Abbildung 5.26 Videobilder der thermischen Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter Argon	109
Abbildung 5.27 Videobilder der thermooxidativen Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter synthetischer Luft.....	111
Abbildung 5.28 Videobilder der thermischen Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter Argon.....	112
Abbildung 5.29 Videobilder der thermooxidativen Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter synthetischer Luft.....	113
Abbildung 5.30 Videobilder der thermischen Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter Argon	115
Abbildung 5.31 Videobilder der thermooxidativen Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter synthetischer Luft.....	116
Abbildung 5.32 Videobilder der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon	117
Abbildung 5.33 Videobilder der thermooxidativen Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft.....	118
Abbildung 5.34 Mögliche Vernetzungsreaktion von PVC mit ZnS als Vulkanisationsmittel	121
Abbildung 5.35 IR-Transmissionsspektren der Proben P1 und P2 bei Raumtemperatur. Filmdicke 20 µm....	122
Abbildung 5.36 a) Mögliche Formel eines Co-Polymeren von PVC und Methylmetacrylat b) Vereinfachtes Modell von Calciumstearat – Ionische Form.....	124
Abbildung 5.37 IR-Spektren von P2 bei Thermolysetemperaturen zwischen 25 und 200 °C unter Luftatmosphäre	126
Abbildung 5.38 Temperaturverhalten der Kristallinität von PVC, dargestellt mit dem Absorbance-Verhältnis von zwei Absorptionsbanden.....	127
Abbildung 5.39 IR-Spektren von P2 zwischen 200 und 320 °C während der Thermolyse unter synthetischer Luft.....	129
Abbildung 5.40 Bildung von Lacton- und Anhydridstrukturen im Vinylchlorid-Methylmethacrylat-Copolymer (VC-MMA) bei Temperaturen über 200 °C	130
Abbildung 5.41 IR-Spektren von P1 zwischen 25 und 320 °C während der Thermolyse unter Argon	131
Abbildung 5.42 Extinktionsintegral (2950 - 2775 cm ⁻¹) von NP2, NP3, P1, P2 und P4 bei 20 °C.....	134

Abbildung 5.43 (C-H)-Extinktionsflächen (2950 - 2775 cm^{-1}) als Funktion der Thermolysetemperatur	135
Abbildung 5.44 Elektrophile 1,4-Addition von HCl an konjugierten Dienen	137
Abbildung 5.45 IR-Spektren von NP1, NP2, NP3, P1, P2, P3 und P4 bei 320 °C, normiert auf die Extinktionshöhe bei 1435 cm^{-1}	138
Abbildung 5.46 (C=C)-Absorptionsflächen (1650 – 1525 cm^{-1}) als Funktion der Thermolysetemperatur	140
Abbildung 5.47 Abhängigkeit der Wellenzahl des (C=C)-Absorptionsmaximums von der Thermolysetemperatur	142
Abbildung 5.48 Dehydrochlorierung in Gegenwart von elementarem Zink (Probe 3); R1 bis R4 sind beliebige Substituenten	143
Abbildung 5.49 Nichtnormierte (C-H)-Extinktionsintegrale (3032 - 3000 cm^{-1}) als Funktion der Thermolysetemperatur	144
Abbildung 5.50 Nichtnormierte (C-H)-Extinktionsintegrale 3150 - 3032 cm^{-1}	145
Abbildung 5.51 Verhältnis $A(3150 - 3032) / A(3032 - 3000)$ in Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur	146
Abbildung 5.52 IR-Spektren von NP3 bei einer Thermolysetemperatur von 320 °C unter Argon und Luft	148
Abbildung 5.53 Nichtnormierte Extinktionsintegrale der (C=C)-Absorptionsbande bei der Thermolyse unter synthetischer Luft	149
Abbildung 5.54 Nichtnormierte Extinktionsintegrale (2950 – 2775 cm^{-1}) bei der Thermolyse unter synthetischer Luft	150
Abbildung 5.55 Nichtnormierte Extinktionsintegrale (3032 – 3000 cm^{-1}) bei der Thermolyse unter synthetischer Luft	151
Abbildung 5.56 Nichtnormierte Extinktionsintegrale (3150 – 3032 cm^{-1}) bei der Thermolyse unter synthetischer Luft	152
Abbildung 5.57 Flächenverhältnis $F(\text{Luft})/F(\text{Argon})$ der (C=C)-Absorptionsbande 1650-1525 cm^{-1}	153
Abbildung 5.58 Thermogramme (TG, DTG-Darstellung) der Proben a) P1 b) P2 c) P3 d) P4. Aufheizrate 2 K/min, Atmosphäre Argon	158
Abbildung 5.59 Thermogravimetrische Kurve von PVC_purum (rel. TG) und ihre erste zeitliche Ableitung (DTG) bei der Thermolyse unter Argon. Aufheizrate 2 K/min	159
Abbildung 5.60 Vergleich der berechneten Werte für $\Delta m(1)$ mit den experimentell ermittelten Werten	160
Abbildung 5.61 Tailing des Ersten DTG-Peaks in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung. Aufheizrate 2 K/min	162
Abbildung 5.62 Vergleich der DTG-Kurven von PVC_purum und P4 mit Probe 3. Aufheizrate 2 K/min	164
Abbildung 5.63 Vergleich der DTG-Kurve von den Proben 9 und 10 mit P4 und PVC_purum. Aufheizrate 2 K/min	165
Abbildung 5.64 TG-Analyse von Probe 9 unter Argon. Aufheizrate 2 K/min	167
Abbildung 5.65 DTG-Kurven von NP5 unter Argon mit den Aufheizraten 2 und 10 K/min. Kurven normiert auf eine maximale Zersetzungsrate von 2,00 mg/min	168

Abbildung 5.66 DTG-Kurven der Proben NP3 und NP5 unter Argon und synthetischer Luft. Aufheizrate 2 K/min.....	169
Abbildung 5.67 Prozentuale Gewichtsabnahme der ersten Zersetzungsstufe unter Argon und synthetischer Luft.....	171
Abbildung 5.68 DTG-Kurven der Proben P2, P4, NP3, NP5 und P1 unter synthetischer Luft. Aufheizrate 2 K/min.....	172
Abbildung 5.69 DTG-Kurven der Proben P1, P4, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft. Aufheizrate 2 K/min.....	173
Abbildung 5.70 DTG-Kurven der Proben P1, P4, Probe 3 und Probe 6 unter synthetischer Luft. Aufheizrate 2 K/min.....	174
Abbildung 5.71 Friedman-Analyse der thermischen Dehydrochlorierung von NP1 unter Argon.....	177
Abbildung 5.72 Friedman-Energie-Plot der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon.....	177
Abbildung 5.73 Ozawa-Flynn-Wall-Energie-Plot der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon.....	178
Abbildung 5.74 Ozawa-Flynn-Wall-Plot des thermischen Abbaus von NP1 unter Argon.....	179
Abbildung 5.75 Friedman-Energie-Plot der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon.....	180
Abbildung 5.76 DTG-Kurven der 1. Zersetzungsstufe (DHCL) von PVC_purum unter Argon.....	182
Abbildung 5.77 Vergleich der berechneten TG-Kurven mit den experimentell bestimmten Daten der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon.....	183
Abbildung 5.78 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_2 von der ZnS-Konzentration.....	188
Abbildung 8.1 Thermische Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter Argon.....	218
Abbildung 8.2 Thermooxidative Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter synthetischer Luft.....	219
Abbildung 8.3 Thermische Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter Argon.....	220
Abbildung 8.4 Thermooxidative Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter synthetischer Luft.....	221
Abbildung 8.5 Thermooxidative Zersetzung von Probe 6 unter synthetischer Luft.....	222
Abbildung 8.6 Thermische Zersetzung von Probe 6 unter Argon.....	223
Abbildung 8.7 Thermooxidative Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft.....	224
Abbildung 8.8 Thermische Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter Argon.....	225
Abbildung 8.9 Thermische Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter Argon.....	226
Abbildung 8.10 Thermooxidative Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter synthetischer Luft.....	227
Abbildung 8.11 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon.....	228
Abbildung 8.12 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft.....	228
Abbildung 8.13 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon.....	228
Abbildung 8.14 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP2 unter Luft.....	228
Abbildung 8.15 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon.....	228
Abbildung 8.16 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP3 unter Luft.....	228
Abbildung 8.17 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon.....	229

Abbildung 8.18	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP5 unter Luft</i>	229
Abbildung 8.19	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon</i>	229
Abbildung 8.20	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P1 unter Luft</i>	229
Abbildung 8.21	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon</i>	229
Abbildung 8.22	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P2 unter Luft</i>	229
Abbildung 8.23	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon</i>	230
Abbildung 8.24	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P3 unter Luft</i>	230
Abbildung 8.25	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon</i>	230
Abbildung 8.26	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P4 unter Luft</i>	230
Abbildung 8.27	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon</i>	230
Abbildung 8.28	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 3 unter Luft</i>	230
Abbildung 8.29	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon</i>	231
Abbildung 8.30	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 6 unter Luft</i>	231
Abbildung 8.31	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon</i>	231
Abbildung 8.32	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9 unter Luft</i>	231
Abbildung 8.33	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon</i>	231
Abbildung 8.34	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 10 unter Luft</i>	231
Abbildung 8.35	<i>Thermogramm der thermischen Zersetzung von PVC_purum unter Argon</i>	232
Abbildung 8.36	<i>Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von PVC_purum unter Luft</i>	232
Abbildung 8.37	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon</i>	233
Abbildung 8.38	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	233
Abbildung 8.39	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon</i>	233
Abbildung 8.40	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP2 unter Luft</i>	234
Abbildung 8.41	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon</i>	234
Abbildung 8.42	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP3 unter Luft</i>	234
Abbildung 8.43	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon</i>	235
Abbildung 8.44	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP5 unter Luft</i>	235
Abbildung 8.45	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon</i>	235
Abbildung 8.46	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P1 unter Luft</i>	236
Abbildung 8.47	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon</i>	236
Abbildung 8.48	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P2 unter Luft</i>	236
Abbildung 8.49	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon</i>	237
Abbildung 8.50	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P3 unter Luft</i>	237
Abbildung 8.51	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon</i>	237
Abbildung 8.52	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P4 unter Luft</i>	238

Abbildung 8.53	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon</i>	238
Abbildung 8.54	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 3 unter Luft</i>	238
Abbildung 8.55	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon</i>	239
Abbildung 8.56	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 6 unter Luft</i>	239
Abbildung 8.57	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon</i>	239
Abbildung 8.58	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9 unter Luft</i>	240
Abbildung 8.59	<i>IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon</i>	240
Abbildung 8.60	<i>IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 10 unter Luft</i>	240
Abbildung 8.61	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon</i>	241
Abbildung 8.62	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon</i>	241
Abbildung 8.63	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon</i>	241
Abbildung 8.64	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon</i>	242
Abbildung 8.65	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon</i>	242
Abbildung 8.66	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon</i>	242
Abbildung 8.67	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon</i>	243
Abbildung 8.68	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon</i>	243
Abbildung 8.69	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon</i>	243
Abbildung 8.70	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon</i>	244
Abbildung 8.71	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon</i>	244
Abbildung 8.72	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon</i>	244
Abbildung 8.73	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von PVC_purum unter Argon</i>	245
Abbildung 8.74	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von PVC_purum unter Argon</i>	245
Abbildung 8.75	<i>TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon</i>	245
Abbildung 8.76	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	246
Abbildung 8.77	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	246
Abbildung 8.78	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	246
Abbildung 8.79	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	247
Abbildung 8.80	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	247
Abbildung 8.81	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	247
Abbildung 8.82	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	248
Abbildung 8.83	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	248
Abbildung 8.84	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	248
Abbildung 8.85	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	249
Abbildung 8.86	<i>TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft</i>	249

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1	<i>Verwendete Geräte zur Bestimmung der Molmassenverteilung</i>	54
Tabelle 5.1	<i>Zusammensetzung der untersuchten Proben</i>	72
Tabelle 5.2	<i>Limiting Oxygen Index (LOI) der untersuchten Proben</i>	74
Tabelle 5.3	<i>Leistungsprogramm für den Mikrowellendruckaufschluss</i>	77
Tabelle 5.4	<i>Widerfindungsraten des Mikrowellendruckaufschlusses</i>	78
Tabelle 5.5	<i>Untersuchte Proben und deren berechneter Schwefelgehalt</i>	88
Tabelle 5.6	<i>Zuordnung einzelner Schwingungen zu den Banden im IR-Spektrum</i>	123
Tabelle 5.7	<i>Thermogravimetrische Untersuchung von PVC-Proben unter Argon. Charakteristische Temperaturen. Aufheizrate $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$</i>	157
Tabelle 5.8	<i>Thermogravimetrische Untersuchung von PVC-Proben unter Argon. Charakteristische Temperaturen. Aufheizrate $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$</i>	158
Tabelle 5.9	<i>$R_{\max}(2)$ der untersuchten Proben für die Heizraten 2 und 10 K/min. Kurven normiert auf eine maximale Zersetzungsrate von 2 %/min für die erste Stufe</i>	168
Tabelle 5.10	<i>Thermogravimetrische Untersuchung von PVC-Proben unter synthetischer Luft. Charakteristische Temperaturen. Aufheizrate $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$</i>	170
Tabelle 5.11	<i>Geschätzte Aktivierungsenergien und lgA-Werte für die thermische und thermooxidative Zersetzung von PVC</i>	181
Tabelle 5.12	<i>Modell und Parameter des gewählten zweistufigen Reaktionsmodells zur Berechnung des thermischen Abbaus der untersuchten Proben</i>	184
Tabelle 5.13	<i>Ergebnisse der Modellierung der Dehydrochlorierungsstufe des thermischen Abbaus von PVC unter Argon als zweistufige Reaktion</i>	185
Tabelle 5.14	<i>Ergebnisse der Modellierung der Dehydrochlorierungsstufe des thermooxidativen Abbaus von PVC unter synthetischer Luft als zweistufige Reaktion</i>	186
Tabelle 8.1	<i>Liste der verwendeten Chemikalien</i>	212
Tabelle 8.2	<i>Bestimmung der Widerfindungsraten von Zn, Ca und Sb beim Mikrowellenaufschluss</i>	216
Tabelle 8.3	<i>Zink-, Calcium und Antimongehalte der Absorptionslösungen nach der PVC-Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen</i>	216
Tabelle 8.4	<i>Zink-, Calcium und Antimongehalte der Thermolyserückstände der PVC-Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen</i>	217
Tabelle 8.5	<i>Ergebnisse der coulometrischen Schwefelbestimmung thermisch behandelter PVC-Proben</i>	217

Abkürzungsverzeichnis

PVC	Polyvinylchlorid
PCDD	Polychlorierte Dibenzo[1,4]dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
DEHP	Di-2-ethyl-hexylphthalat
LOI	Limiting Oxygen Index
DHCL	Dehydrochlorierung
ESR	Elektronenspinresonanz
DPMS	Direkte Pyrolyse in der Ionenquelle eines Massenspektrometers
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TG	Thermogravimetrie
DTG	Differentialthermogravimetrie
SEC-TALLS	Size Exclusion Chromatography – Triple Angle Laser Light Scattering
DSC	Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie
ICP/OES	Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry
SEM	Scanning Electron Microscopy
SE	Sekundärelektronen
BSE	Backscattered Electrons
SE2	Sekundärelektronen 2
AU	Auger-Elektronen
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenanalyse
PTFE	Polytetrafluorethylen
FT/IR	Fourier Transform / Infrarot
MS	Massenspektrometrie
GC/MS	Gaschromatographie / Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
WFR	Widerfindungsrate
T _g	Glasübergangstemperatur

1 Einführung

Polyvinylchlorid (PVC) ist im letzten Jahrzehnt häufig Gegenstand öffentlicher Diskussionen gewesen. Der Hauptgrund für das schlechte Image liegt in der Besorgnis begründet, dass die Herstellung, die industrielle Verarbeitung und die Entsorgung des stark chlorhaltigen Polymers zu erhöhten Umweltimmissionen von starken Toxinen wie Vinylchlorid, polychlorierte Dibenz[1,4]dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) führen könnten [1-2]. Trotz dieser Bedenken ist PVC auch heute noch einer der wichtigsten Kunststoffe, was auf seine exzellenten Materialeigenschaften zurückzuführen ist. Der thermoplastische Kunststoff kann hart und stabil oder weich und flexibel hergestellt werden. Durch einfache Rezepturveränderungen können die Werkstoffeigenschaften des Kunststoffes variiert werden. PVC gibt es glasklar oder gefärbt, elektrisch gut isolierend oder antistatisch. Dabei ist es weitgehend resistent gegen Chemikalien, witterungsbeständig, langlebig, abriebfest und physiologisch unbedenklich [3].

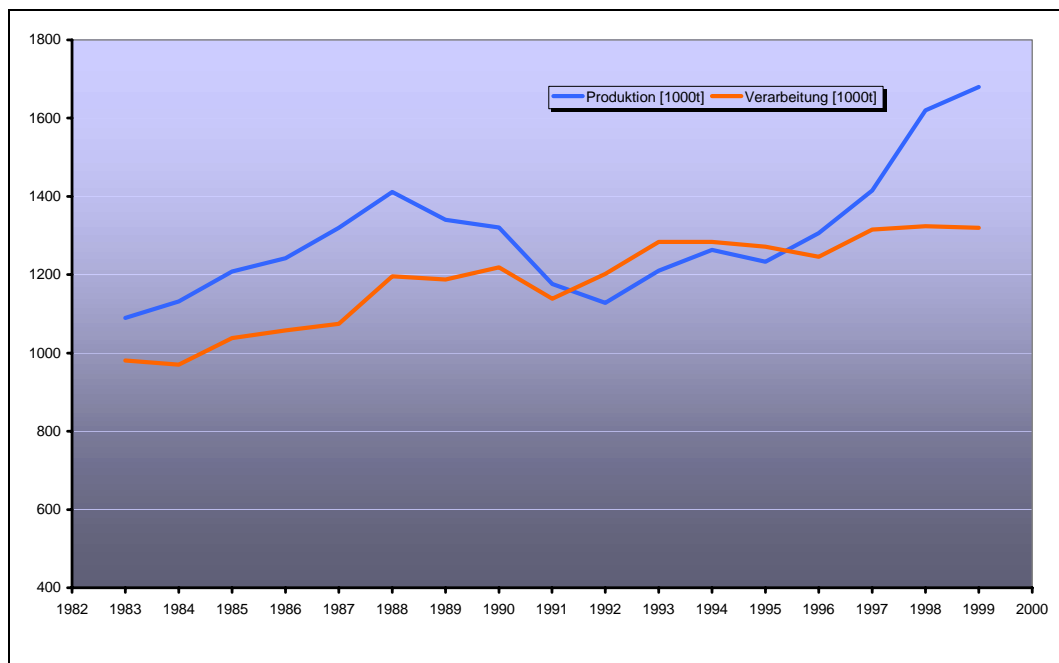


Abbildung 1.1 Entwicklung der PVC-Produktion und -Verarbeitung von 1983-1999 in Deutschland [4]

1998 wurden weltweit rund 158 Millionen Tonnen Kunststoffe produziert. Davon entfielen circa 30 Millionen Tonnen auf PVC [3]. In Deutschland wurden 1999 1,68 Millionen Tonnen PVC hergestellt. Rund 1,32 Millionen Tonnen wurden verarbeitet [4]. Das tatsächliche Ausmaß der volkswirtschaftlichen Bedeutung von PVC für die Bundesrepublik Deutschland

lässt sich anhand der in Abbildung 1.1 dargestellten Entwicklung der PVC-Produktion und Verarbeitung in einem längeren Zeitraum von 1983 bis 1999 abschätzen.

Das Diagramm beweist, dass sich über den gesamten angegebenen Zeitraum sowohl Produktions- als auch Verarbeitungstonnagen in Deutschland auf sehr hohem Niveau befunden haben. Von 1982 bis 1999 konnte insgesamt ein Produktionszuwachs von circa 35 % erreicht werden. Die Menge des verarbeiteten PVC stieg um 25 % an. Die Schwankungen pro Jahr, insbesondere im Zeitraum um 1992, können auf die Konjunktur in Deutschland zurückgeführt werden [4].

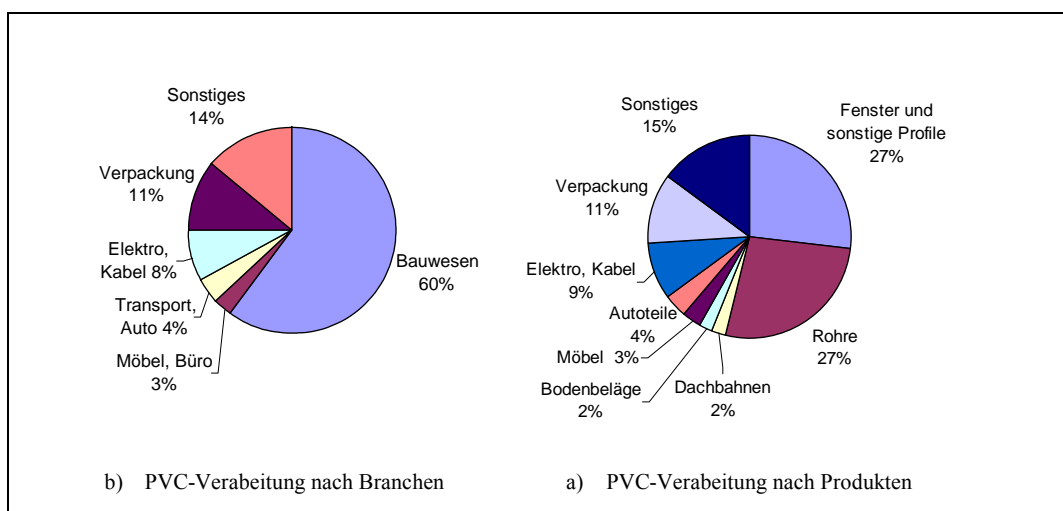


Abbildung 1.2 PVC-Verarbeitung in der BRD- a) nach Branchen - b) nach Produkten [4-5]

Polyvinylchlorid, als thermoplastisches Polymer, eignet sich aufgrund seiner hervorragenden physikalischen, mechanischen und chemischen Stoffeigenschaften für den Einsatz in vielen verschiedenen Industriezweigen (z.B. Bau, Auto, Verpackung, Kabel) und Bereichen des täglichen Lebens (z.B. Möbel, Medizinalanwendungen) [5]. Es besitzt beispielsweise ausgezeichnete Gasbarriereigenschaften, weshalb es Verwendung als Verpackungsmaterial (Tablettenverpackung, etc.) in der Verpackungsindustrie findet [6]. Abbildung 1.2 spiegelt graphisch eine Abschätzung der Verteilung des verarbeiteten PVC auf einzelne Branchen und Produkte im Jahr 1998 in der Bundesrepublik Deutschland wider.

Die starke Verbreitung einzelner Werkstoffe im Alltagsleben führt aber auch zu Risiken, wie beispielsweise zu einer erhöhten Brandgefahr. Diese kommt besonders dann zum Tragen, wenn grundsätzlich die Gefahr besteht, dass in einem Brand hochtoxische Produkte, wie

beispielsweise Chlorwasserstoff, polychlorierte Dibenz[1,4]dioxine und polychlorierte Dibenzofurane entstehen können. Zwar gilt PVC als Werkstoff, der aufgrund seines hohen Chlorgehaltes von ungefähr 57 % von Natur aus schlecht brennt [7], die Brennbarkeit des Polymers und damit das Brandrisiko nehmen jedoch mit zunehmenden Gehalten an organischen Weichmachern (z. B. Di-2-ethyl-hexylphthalat - DEHP), Stabilisatoren, Gleitmittel, etc. im Kunststoff zu. Diese Additive sind teilweise in hohen Konzentrationen für die thermoplastische Verarbeitung (thermische Stabilisatoren) und für die Eigenschaften einer Vielzahl von Endprodukten eine wichtige Voraussetzung. Es besteht daher Bedarf an der Entwicklung von neuen flammhemmenden und rauchreduzierenden Rezepturen für Polyvinylchlorid, die den Umgang mit diesem Kunststoff noch sicherer machen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die Zersetzungsmechanismen von PVC zu kennen. Außerdem ist es von großer Wichtigkeit, auf analytische Verfahren zurückgreifen zu können, die es erlauben, die Auswirkungen von verschiedenen Zusatzstoffen auf die Mechanismen der thermischen Zersetzung von PVC zu verstehen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Testmethoden für die Entflammbarkeit von Kunststoffen

Reines Hart-PVC besitzt aufgrund seines hohen Chlorgehaltes bereits einen inhärenten Brandschutz und kann als schwer brennbar eingestuft werden. Es erfüllt die üblicherweise an technische Polymere gestellten Brandschutzanforderungen. Bei seiner Verarbeitung gehen die flammhemmenden Eigenschaften durch den Zusatz von unterschiedlichen Additiven zum Teil oder ganz verloren. Die resultierenden Stoffe müssen daher auf ihre Brennbarkeit bzw. auf ihre Entflammbarkeit geprüft werden.

Das wichtigste Prüfverfahren zur Brandprüfung für das deutsche Bauwesen ist der Brandschacht-Test nach DIN 4102 Teil 1 [8], der hier nur erwähnt werden soll. Außer diesem Verfahren, das im Bauwesen hauptsächlich für praxisbezogene Fertigteile verlangt wird [7], gibt es Laborprüfverfahren. Sie werden zur Auswahl neuer Rezepturen bei der Entwicklung von Werkstoffen und zu deren Qualitätskontrolle herangezogen. Das wohl wichtigste Laborprüfverfahren zur Einstufung von Materialien nach Ihrer Brennbarkeit ist die Bestimmung des **Limiting Oxygen Index (LOI)** nach ASTM D2863-00 [9] und dem deutsch-europäischen, technischen Äquivalent DIN EN ISO 4589-2 [10]. Das Verfahren wird zur Bestimmung der minimalen Sauerstoffkonzentration in Prozent in Gemischen mit Stickstoff herangezogen, bei der die Verbrennung vertikal angeordneter kleiner Prüfkörper unter festgelegten Bedingungen gerade noch unterstützt wird. Die Ergebnisse sind als so genannter Sauerstoff-Index-Wert definiert. Dieser wächst allgemein durch den Zusatz von effektiven Flammschutzmitteln zu den betrachteten Kunststoffen. Er wird mit der folgenden Formel berechnet:

$$LOI = \frac{[O_2] \cdot 100}{[O_2 + N_2]} \quad (2.1)$$

Dieser gut reproduzierbare Test leistet vor allem im Frühstadium der Entwicklung von neuen Brandschutzmitteln gute Dienste. Rückschlüsse auf das Brandverhalten eines Kunststoffes in der Praxis können daraus aber nicht abgeleitet werden.

2.2 Flammenschutzmittel für PVC

Bei der Auswahl von flammhemmenden Additiven für PVC müssen die Wechselwirkungen aller Zusatzstoffe untereinander berücksichtigt werden. Ein wirksamer Flammhemmstoff sollte dicht unterhalb der Zersetzungstemperatur des Polymeren aktiv werden und während des gesamten Zersetzungsbereiches wirksam bleiben [7].

Die Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln [7] erfolgt, je nach Beschaffenheit, auf physikalischem oder chemischem Wege. Dabei treten die unterschiedlichen, möglichen Wirkweisen meist nicht einzeln, sondern als komplexe Vorgänge auf, in denen viele Einzelvorgänge gleichzeitig ablaufen. Die Kategorisierung erfolgt dann nach dem dominierenden Mechanismus. Als Mechanismen der Flammhemmung für PVC kommen die folgenden Möglichkeiten in Betracht [7]:

2.2.1 Physikalische Wirkung

Möglichkeiten, den Verbrennungsprozess auf physikalischem Wege zu hemmen sind:

- **Kühlung:** Durch ablaufende endotherme Prozesse wird die zur Verbrennung benötigte Temperatur unterschritten.
- **Coating:** Durch die Ausbildung einer festen oder gasförmigen Schutzschicht wird die kondensierte, brennbare Phase von der sauerstoffhaltigen Gasphase abgeschirmt. Die kondensierte Phase wird abgekühlt, so dass durch Zersetzungsreaktionen keine weiteren brennbaren Gase gebildet werden können.
- **Verdünnung:** Durch den Zusatz von inerten Stoffen oder von reaktiven Stoffen, die bei ihrer Zersetzung inerte Gase bilden, wird der „Brennstoff“ in der festen und der gasförmigen Phase verdünnt. Das nötige Mischungsverhältnis zur Zündung wird unterschritten. Auch laufen durch Verdünnung weniger exotherme Reaktionen ab. Dies führt zur Temperaturreduktion

2.2.2 Chemische Wirkung

Die wichtigsten chemischen Vorgänge zur Störung des Verbrennungsprozesses laufen ebenfalls in der kondensierten Phase und der Gasphase ab:

- **Reaktion in der Gasphase:** Der in der Gasphase ablaufende Radikalmechanismus wird durch das Flammschutzmittel unterbrochen. Die exothermen Prozesse werden gestoppt und das System abgekühlt. Die Zufuhr brennbarer Gase wird vermindert und schließlich ganz unterbunden.
- **Reaktion in der festen Phase:** Das Flammschutzmittel bewirkt die Ausbildung einer Kohleschicht auf der PVC-Oberfläche, zum Beispiel durch die Entstehung von konjugierten Doppelbindungen und weitergehender Vernetzung der Polymerketten mit Hilfe unterschiedlicher Reaktionen.

Die wichtigsten Flammschutzmittel, die für den Brandschutz in PVC und PVC-haltigen Stoffen eingesetzt werden sind neben dem stark chlorhaltigen Polymer selbst die phosphorhaltigen Flammschutzmittel, Aluminiumhydroxid und Antimon-(III)-Oxid.

2.2.3 PVC als „halogenhaltiges Flammschutzmittel“

Die eigene Flammschutzwirkung von PVC beruht auf der thermolytischen Bildung von Chlorwasserstoff. Dieser greift in den Radikalkettenmechanismus der Verbrennung ein und beseitigt, wie in Abbildung 2.1 b) dargestellt, die gebildeten energiereichen H- und OH-Radikale und ersetzt sie durch energieärmere Cl-Radikale. Die Bildungsreaktion von OH-Radikalen kann der Abbildung 2.1 a) entnommen werden.

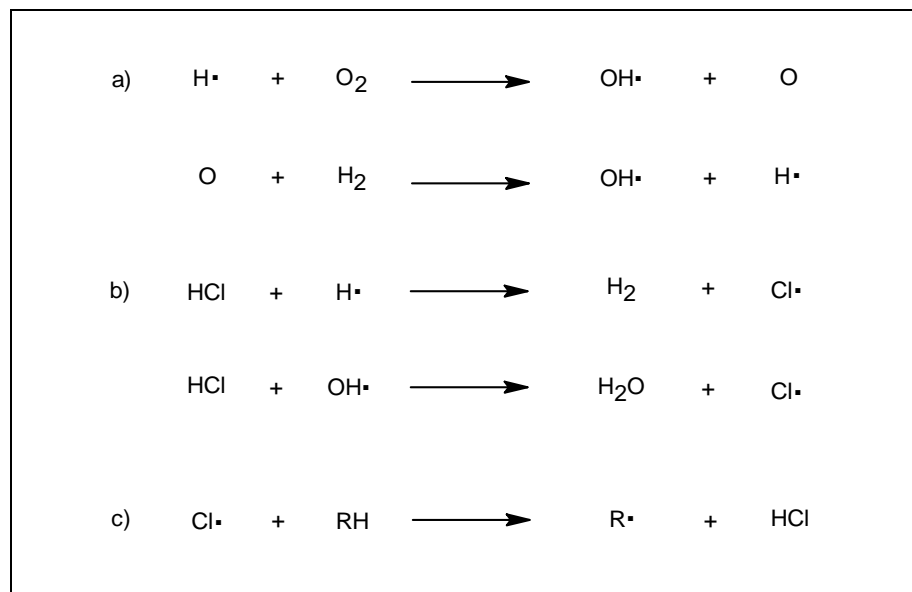


Abbildung 2.1 Mechanismus der inhärenten Flammhemmung von PVC [7]

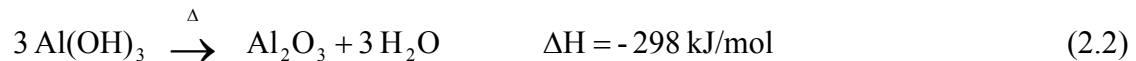
Der verbrauchte Chlorwasserstoff wird mit der Reaktion in Abbildung 2.1 c) regeneriert, so dass die Inhibierungsreaktion erneut stattfinden kann.

2.2.4 Phosphorhaltige Flammschutzmittel

Die phosphorhaltigen Flammschutzadditive beeinflussen hauptsächlich die in der festen Phase ablaufenden Reaktionen. Leider gibt es heute keine einheitliche Theorie, welche die Flammschutzwirkung von Phosphorverbindungen hinreichend erklärt. Es wird angenommen [7], dass die während des thermischen Prozesses gerade entstandenen nicht flüchtigen, polymeren Phosphorsäuren die Thermolysereaktion von PVC hemmen, indem sie die sich gleichzeitig bildende Kohlenstoffschicht mit einem glasartigen Überzug versehen, der diffusionshemmend ist und auch bei hohen Temperaturen die darunter liegende Polymerschicht vor dem Sauerstoffzutritt und der Wärmestrahlung abschirmt. Die Verkohlung des Polymers wird durch die in der Pyrolysezone neben Phosphorsäure entstandenen reduzierend wirkenden Phosphine begünstigt. Sie schränken die Bildung von CO und CO₂ zugunsten von elementarem Kohlenstoff stark ein.

2.2.5 Aluminiumhydroxid

Ein sehr häufig eingesetztes Flammschutzmittel ist Aluminiumhydroxid. Es ist preiswert und lässt sich gut in Kunststoffe einarbeiten. Aluminiumhydroxid beginnt sich, wie stabilisiertes PVC, im Bereich von 180 °C bis 200 °C zu zersetzen, wobei in einem endothermen Prozess unter Wasserabgabe die Umwandlung zu Aluminiumoxid erfolgt.



Diese Reaktion löst in der Verbrennungszone verschiedene Vorgänge aus, die die Verbrennung verlangsamen:

- Durch den endothermen Verlauf der Aluminiumhydroxid-Zersetzung wird das Polymer gekühlt und die exotherme Verbrennung gehemmt.
- Auf der Polymeroberfläche bildet sich eine Al_2O_3 -Schicht, die zusammen mit den Verkohlungsprodukten als isolierende Schutzschicht wirkt.
- Es entsteht Wasserdampf, der in der Gasphase verdünnend wirkt und sich als Sauerstoff verdrängendes Gas über die Festphase legt.

Bei den beschriebenen möglichen Wirkweisen des Aluminiumhydroxids handelt es sich um physikalische Prozesse in der kondensierten Phase. Gasphasenprozesse konnten bislang nicht nachgewiesen werden [7].

2.2.6 Synergismus von Halogen und Antimonverbindungen

Sb_2O_3 , das hauptsächlich als Flammhemmstoff verwendet wird, zeigt für sich alleine keine Flammschutzwirkung [11-13]. Zusammen mit halogenhaltigen Verbindungen entfaltet es jedoch eine synergistische Wirkung. Das bedeutet, dass der flammhemmende Charakter einer Mischung von PVC und Sb_2O_3 größer ist als die Summe der Effekte der einzelnen Komponenten. Die Flammhemmung wird durch Reaktionen verstärkt, die erst im Zusammenwirken von Chlor und Sb_2O_3 stattfinden können. Leider ist noch keine in allen Punkten zufriedenstellende Deutung dieser Wirkung von Antimonverbindungen gefunden.

Nach Pitts et al. [12-13] bildet sich aus HCl und Sb₂O₃ über eine Zwischenstufe, SbOCl, die eigentlich wirksame Verbindung, SbCl₃. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind temperaturabhängig und verlaufen nach dem in Abbildung 2.2 dargestellten Schema.

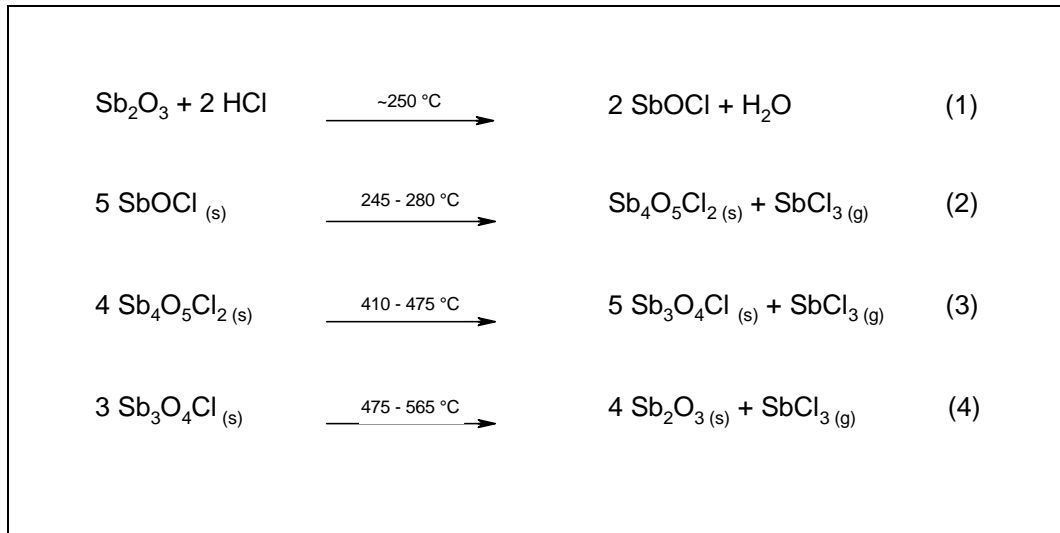


Abbildung 2.2 Synergistischer Mechanismus der Flammhemmung von Sb₂O₃ in PVC [12-13]

Aufgrund dieser Reaktionen wird nach Pitts in endotherm verlaufenden Schritten zwischen 250 und 565 °C SbCl₃ abgegeben. Der endotherme Charakter sorgt für eine Kühlung und dadurch bedingte Inhibition des Verbrennungsablaufes. Zusätzlich bildet SbCl₃ hochdichtes Gas, das sich über die kondensierte Phase legt und den Sauerstoffzugriff stoppt. Dadurch wird die Flamme erstickt. Ein dritter angenommener FlammSchutzeffekt verläuft über die Fähigkeit des SbCl₃ Radikale einzufangen oder die Bildung von Cl-Radikalen zu erleichtern, da diese die Radikalkettenreaktion der Flammenausbreitung beeinträchtigen.

Eine weitere Rolle spielen auch Vorgänge, die in der kondensierten Phase ablaufen können. So wird vermutet, dass die Antimonhalogenide SbCl₃ und SbOCl dehydrohalogenierend wirken. Dadurch werden die thermolytischen Reaktionen, die zur Ausbildung von Kohleschichten führen beeinflusst und der Sauerstoffzutritt zu den brennbaren Polymerbestandteilen verhindert.

Für das Verständnis des Einflusses von anorganischen, metallhaltigen Zusätzen auf die thermische Zersetzung von Polyvinylchlorid ist die Kenntnis der Mechanismen des thermischen Abbaus von reinem Hart-Polyvinylchlorid die Voraussetzung. Daher soll im

Folgenden eine strukturierte Übersicht über die in der Literatur diskutierten Vorgänge beim thermischen Abbau von PVC gegeben werden.

2.3 Thermische Zersetzungsmechanismen von Polymeren

Die bei der thermischen Zersetzung von Polymeren ablaufenden Reaktionstypen sind meistens vielstufig und lassen sich im Allgemeinen mit den folgenden Mechanismen erklären [14-15]:

1. Retropolymerisation
2. Statistischer, homolytischer Kettenbruch
3. Karbonisierung
4. Seitengruppen-Eliminierung

1. Der Mechanismus der Retropolymerisation bewirkt einen fast vollständigen Zerfall des Polymers in seine Monomere [16]. Bei thermischer Belastung des Kunststoffes erfolgt bei diesem Reaktionstyp ein Bindungsbruch am Ende der Hauptkette und es entsteht ein terminales Radikal und ein zweites ungesättigtes Molekül. Das Radikal reagiert entsprechend den Möglichkeiten einer radikalischen Kettenreaktion weiter. Ein Beispiel für Polymere, welche sich bevorzugt nach dem Depolymerisations-Mechanismus zersetzen sind die Polyacrylate [17-18].

2. Der statistische Kettenbruch wird durch homolytische Spaltungsreaktionen eingeleitet, die an jedem Punkt der Kohlenstoffkette mit gleicher Wahrscheinlichkeit stattfinden können. In Folge des Kettenbruchs können die Fragmente in unterschiedlicher Weise weiter reagieren. Möglich sind Retropolymerisation vom radikalischen Kettenende ausgehend, intramolekulare Radikaltransferreaktionen (backbiting) und Disproportionierung. Auch die Stabilisierung der Fragmente durch Cyclisierungsreaktionen ist eine mögliche Variante. Der gesamte Mechanismus der Polymerzersetzung lässt sich wie alle radikalischen Kettenreaktionen in eine Startreaktion, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruchreaktion einteilen. Als Resultat entstehen beim statistischen Kettenbruch meist nur wenige Monomereinheiten und eine große Zahl von homologen Oligomeren. Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen [19-21] zerfallen nach diesem Mechanismus.

3. Die **Karbonisierung** ist der Reaktionstyp der thermischen Zersetzung, der bei vielen hochtemperaturbeständigen Polymeren beobachtet werden kann. Zahlreiche Reaktionen, wie der statistische Kettenbruch, Cyclisierungen und intermolekulare Kondensationen (Vernetzungen) führen dabei je nach Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, etc.) zu den Endprodukten Koks und Graphit. Ein Beispiel für eine karbonisierende Polymergruppe sind die Polyimide [22-23].

4. Die Polyvinylverbindungen (Polyvinylfluorid, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol usw.) zersetzen sich mit Reaktionen vom Typ der **Seitengruppen-Eliminierung** [24]. Dies geschieht, indem die meist sehr polare Bindung der Kohlenstoffkette zu den Seitengruppen (zum Beispiel -F, -Cl, -Br, -OH, -OCOCH₃) bei thermischer Belastung in einer Eliminierungsreaktion gespalten wird. Es entsteht die korrelierende Wasserstoffverbindung, die Polymerkettenlänge ändert sich nicht [16]. Im Falle des Polyvinylchlorids spricht man von einer Dehydrochlorierung oder HCl-Abspaltung. Die verbleibende Hauptkette ohne Seitengruppen ist konjugiert ungesättigt. Dieses sogenannte Polyen reagiert mit Cyclisierungen, mit der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Kettenfragmentierung und Vernetzungen weiter und führt schließlich zum Pyrolysekoks.

Im Folgenden wird der thermische Abbau von Polyvinylchlorid detailliert beschrieben:

2.4 Der thermische Abbau von PVC unter inerter Atmosphäre

Trotz seines weit reichenden Gebrauchs in allen Bereichen des täglichen Lebens, besitzt PVC in reiner Form eine nur geringe thermische Stabilität. Dabei lässt sich der thermische Abbau des Polymers grundsätzlich in zwei Stufen unterteilen [6, 25-26]:

Je nach den Polymerisationsbedingungen (Temperatur, Druck usw.) beginnt der thermische PVC-Abbau bereits ab ca. 150 °C [27-30], spätestens bei ca. 200 °C [31-32] mit der Reaktion der **Dehydrochlorierung** (DHCL). In dieser Stufe wird der im PVC gebundene Chlorwasserstoff eliminiert und es entsteht gleichzeitig ein makromolekularer Rückstand, welcher Polyensequenzen enthält. Die Polyensequenzen können eine große Zahl von Parallel- und Folgereaktionen eingehen, indem sie fragmentieren [33], cyclisieren [33] oder durch intermolekulare Vernetzung höhermolekulare Produkte, wie zum Beispiel Pyrolysekoks

[25, 34-35] bilden. Die Entstehung von flüchtigen, unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzen, Naphthalin, Anthracen) wird in der Literatur als Parallelreaktion im Temperaturbereich der ersten Zersetzungsstufe beschrieben. [25, 33, 36-38] Bei ungefähr 300 °C ist die Zersetzungsstufe der Dehydrochlorierung abgeschlossen [6, 25].

Der zweite Schritt des thermischen PVC-Abbaus beginnt bei ca. 400 °C und endet bei 550 °C [6, 25-26]. Er kann mit der **Polyenzersetzung** beschrieben werden, da in diesem Temperaturbereich die gegen Ende der Dehydrochlorierung begonnenen Fragmentierungs- und Vernetzungsreaktionen fortschreiten. Bei höheren Temperaturen dreht sich das Verhältnis dieser beiden Konkurrenzreaktionen zu Gunsten der Fragmentierungen. Das Kohlenstoffgerüst wird thermisch zersetzt. In dieser Abbaustufe können verstärkt substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Toluol und Methylnaphthalin nachgewiesen werden [25]. Das Endprodukt der kondensierten Phase ist Pyrolysekoks (char).

2.4.1 Primäre Reaktionen der Dehydrochlorierung

Die Dehydrochlorierung von PVC ist ein sehr spezifischer, chemischer Prozess, der auf dem Vorhandensein einer langen Kette von alternierenden CHCl- und CH₂-Gruppen begründet ist. Diese ermöglichen dem System bei thermischer Belastung eine Kette von aufeinander folgenden Reaktionen einzugehen.

Zu Beginn der Dehydrochlorierung wird HCl von der Polymerkette abgespalten. Gleichzeitig wird die Bildung von konjugierten Polyensequenzen unterschiedlicher Länge einhergehend mit einer Verfärbung des Kunststoffes durch Absorption von Licht im sichtbaren Spektralbereich [16, 32, 39-42] beobachtet. Nach der langsamen Bildung der ersten Doppelbindung erfolgt die Eliminierung von HCl in einer schnellen Kettenreaktion, welche in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

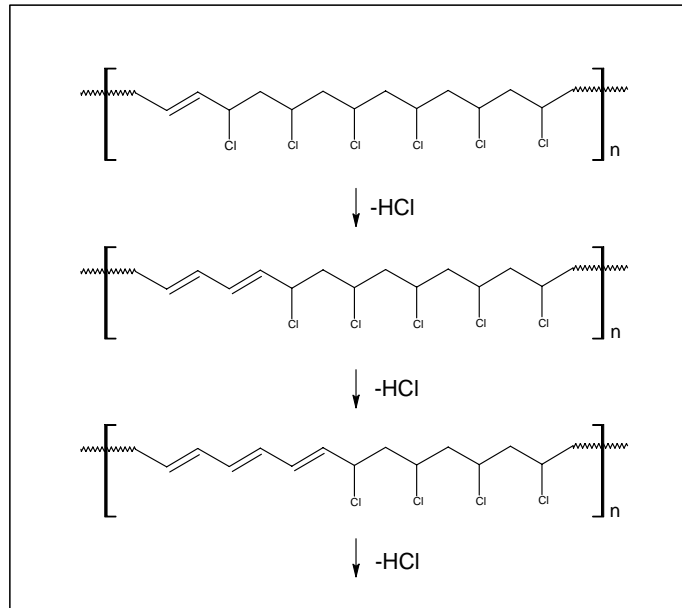


Abbildung 2.3 Zipper-Eliminierung von HCl während des thermischen PVC-Abbaus

Wie das Reaktionsschema zeigt, wird mit der Bildung der ersten Doppelbindung eine allylständige, sehr reaktive Chlor-Gruppe geschaffen, die als Basis für weitere Eliminierungsschritte fungiert. Das Polyen pflanzt sich, von der Doppelbindung ausgehend, in einer Kettenreaktion in Richtung der Polymerkette fort [26]. In Anlehnung an einen Reißverschluss wird diese Reaktion „Zipper-Eliminierung“ oder kurz „Unzipping“ genannt [39, 43-54]. Theoretisch wäre in ideal polymerisiertem, syndiotaktischem PVC ein „Unzipping“ über die ganze Polymerkette denkbar. Tatsächlich konnten jedoch bei der pyrolytischen Zersetzung von PVC in inerter Atmosphäre nur Polyensequenzen mit einer Doppelbindungsanzahl zwischen 1 und 30 nachgewiesen werden [34, 39, 53, 55-63]. Für besonders lange Polyensequenzen kann eine HCl-Atmosphäre sorgen, weil HCl die Reaktion der Dehydrochlorierung katalysiert [31, 64].

2.4.1.1 Startreaktion der Dehydrochlorierung

Die vergleichende Untersuchung der Dehydrochlorierungs-Reaktion von Chloralkanen [32, 63] als Modellsubstanzen in der Gasphase und von PVC in der kondensierten Phase zeigt, dass die Chloralkane mit ca. 200 kJ/mol eine weitaus höhere Aktivierungsenthalpie benötigen als PVC mit knapp 140 kJ/mol. Dies wird in der Literatur als Hinweis für eine

Initiierungsreaktion der HCl-Abspaltung gewertet, die an strukturellen Defekten des Polymers stattfindet.

Theoretisch kommen als Startreaktion die HCl-Eliminierung an regulären PVC-Strukturen (random elimination) [54, 57-58] und an strukturellen Defekteinheiten in Frage, wobei die häufigsten initiierenden Defekte allylständige Chloratome ($-\text{HC}=\text{CH}-\text{CHCl}-$) [26, 32, 42, 46, 65-68], tertiäre Chloratome ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}-\text{CH}_2-$) [32, 46, 64] und ketoallylständige Chloratome ($-\text{OC}-\text{CHCl}-$) [31, 50, 69] sind. Die Praxis zeigt, dass die genannten strukturellen Abweichungen vom ideal polymerisierten PVC am Anfang des thermischen Abbaus zu einer messbaren Geschwindigkeitssteigerung führen [32, 43-45]. Erst nachdem alle Defekte verbraucht wurden, setzt sich der Prozess mit einer langsameren Geschwindigkeit fort. Dieser Abbau kann dann auf Eliminierungsreaktionen zurückgeführt werden, deren Startreaktion an normalen Monomereinheiten mit sekundär gebundenen Chloratomen stattfindet.

2.4.1.2 Mechanismen der thermischen Dehydrochlorierung von PVC

a) Als **radikalischer Ketten-Mechanismus** der Dehydrochlorierung werden in der Literatur zwei unterschiedliche Modelle diskutiert.

Das **erste radikalische Modell** geht davon aus, dass ein Startradikal, welches aus einer Verunreinigung oder einem Oxidationsprodukt des Polymers entsteht, eine Reaktion mit dem Wasserstoff der PVC-Methylengruppe eingeht [42, 70]. Das daraus entstehende Makroradikal eliminiert ein Chloratom und formt damit eine Doppelbindung. Das freie Chlorradikal ist sehr reaktiv und kann wie in Abbildung 2.4 dargestellt erneut ein allylständiges Wasserstoffatom abstrahieren und so weiter. Eine Schwäche dieses Modells stellt die sehr hohe Reaktivität des Chlorradikals dar. Dieses reagiert nicht selektiv und kann daher unterschiedlich gruppierte Wasserstoffatome angreifen [63]. Zieht man zusätzlich in Erwägung, dass die freien Chlorradikale diffundieren und nicht ortsgebunden reagieren, erklärt dieser Mechanismus nicht das Zustandekommen der konjugierten Polyensequenzen. Da die Konzentration der Methylene-Wasserstoffe in PVC vor und zu Beginn des thermischen Abbaus am größten ist, müssten über einen relativ langen Zeitraum hauptsächlich isolierte Doppelbindungen gebildet werden [51, 71].

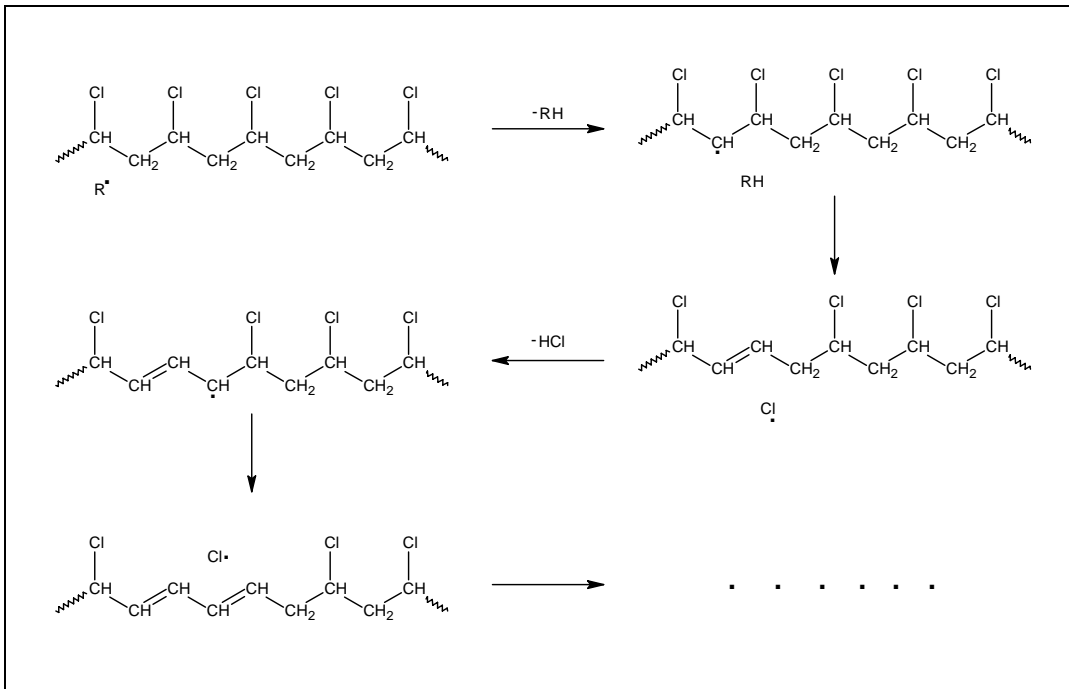


Abbildung 2.4 Modell der radikalischen Dehydrochlorierung von PVC mit H-Abstraktion

Das wahrscheinlichere **zweite radikalische Modell** umgeht dieses Problem, indem es die Bildung des Makro-Radikals durch die Spaltung einer Chlor-Kohlenstoffbindung aus der regulären PVC-Struktur erklärt [26, 38, 53, 72-73]. Wie in Abbildung 2.5 erkennbar, wird die Kette durch eine H-Abstraktion eines benachbarten Kohlenstoffatoms mit simultaner Bildung eines neuen Makro-Radikals durch Abspaltung eines Chloratoms fortgesetzt.

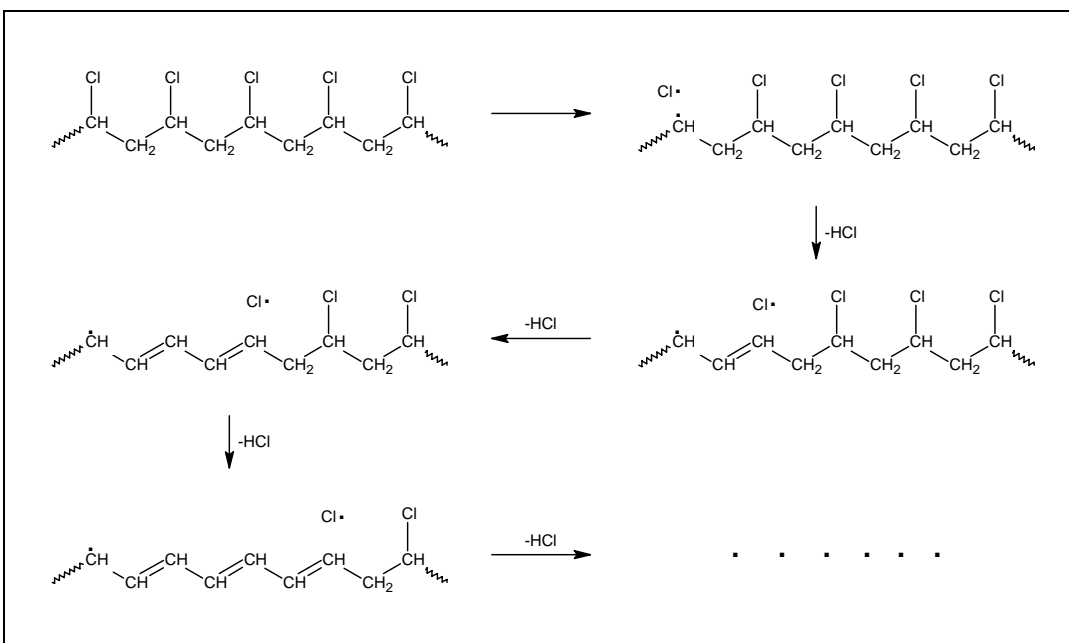


Abbildung 2.5 Modell der radikalischen Dehydrochlorierung von PVC mit Cl-Abstraktion

Als Abbruchreaktionen kommen in beiden Modellen der radikalischen intramolekularen Kettenreaktion die intramolekulare Disproportionierung [52] aber auch die intermolekulare H- oder Cl-Abstraktion [49, 52] und die Rekombination mit einem anderen Makro-Radikal (crosslinking) [39, 70] in Frage.

Eine Serie von Experimenten untermauert diesen Weg der PVC-Zersetzung. So konnte die Existenz von Radikalen während des Abbaus beispielsweise mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden [74-77]. Auch konnte teilweise ein verstärkter PVC-Abbau bei Anwesenheit von radikalischen Initiatoren herbeigeführt werden [16, 29, 53, 78].

Dennoch wurden zum Beispiel in einem Experiment von Zuoyun et al. [79] mit 2, 3, 5, 6-Tetramethylnitrosobenzen keine freien Radikale eingefangen. Weitere Einwände gegen diesen Mechanismus bringen Bacaloglu et al. [63], die bei Molekülorbital-Berechnungen für die Aktivierungsenthalpie der homolytischen Spaltung der Chlor-Kohlenstoff-Bindung einen größeren Wert fanden als für die Aktivierungsenthalpie des entsprechenden Übergangszustandes einer möglichen molekularen Eliminierung. Sie werteten dies als Hinweis darauf, dass ein radikalischer Pyrolysemechanismus, bei Abwesenheit von Sauerstoff und Radikalbildnern, nur bei hohen Temperaturen mindestens über 200 °C stattfindet. Zusätzlich berechneten sie einen Reaktionsweg, bei dem die formale homolytische Chlor-Kohlenstoff-Bindungsspaltung aus zwei Teilen besteht (Abbildung 2.6). Er geht von einem durch Fehlstellen oder Verunreinigungen entstandenen Makroradikal aus. Im ersten Schritt springt ein Chloratom zu einem benachbarten radikalischen Kohlenstoffatom während im zweiten Schritt die Abspaltung von HCl über einen fünfgliedrigen, ringförmigen Übergangszustand erfolgt. Beide Reaktionsschritte haben eine wesentlich geringere Aktivierungsenthalpie als die formale homolytische C-Cl-Bindungsspaltung.

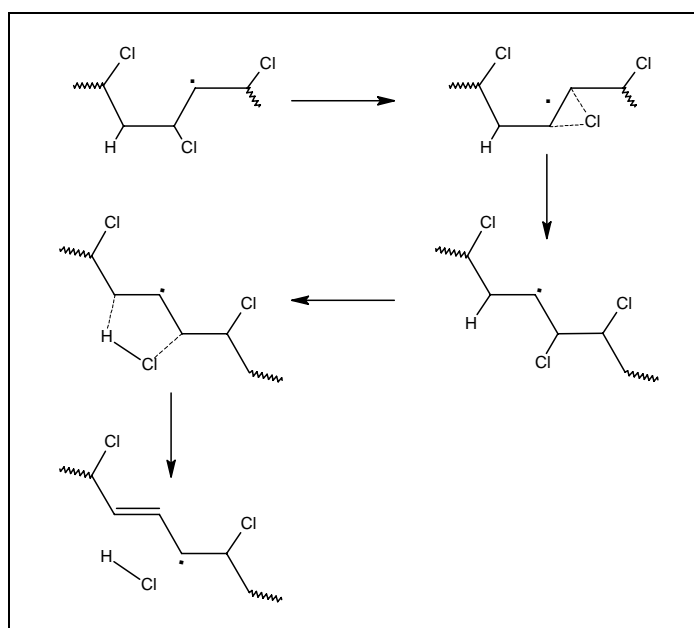


Abbildung 2.6 Radikalische HCl-Eliminierung über einen 5-Ring Übergangszustand [63]

b) Der **Ionenpaar-Mechanismus** [64, 71] beschreibt die HCl-Abspaltung als eine E1-Eliminierung mit der Ausbildung eines Ionenpaares. Dabei beginnt die Initiierungsreaktion mit der langsamen, heterolytischen Spaltung einer Chlor-Kohlenstoff-Bindung sowie der Entstehung eines Carbokations und eines Chlorid-Ions (Abbildung 2.7). Letzteres spaltet in einer schnellen Reaktion ein Proton ab, wobei sich eine Doppelbindung ausbildet. Das bei dieser Reaktion entstandene sehr reaktive und allylständige Chloratom wird sehr viel schneller heterolytisch abgespalten, was zur Ausbildung einer Kettenreaktion führt.

Der Mechanismus erklärt, warum bei der thermischen PVC-Zersetzung in Lösung mit steigender Polarität des Lösungsmittels eine Geschwindigkeitssteigerung der Abbaureaktion stattfindet [32]. Mit dem ionischen Mechanismus könnte dieses Verhalten mit der Ausbildung von Carbokationen und Chlorid-Ionen erklärt werden [80-81].

Gedeutet werden kann das Reaktionsverhalten in polaren Lösungsmitteln aber auch mit einem polaren Übergangszustand in einem geschwindigkeitsbestimmenden Teil der Reaktion, zumal der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Polarität relativ klein ist [63]. Hinzu kommt, dass sogar tertiäre und allylische Kohlenstoffchloride als Modellverbindungen nur in sehr polaren Lösungsmitteln ionisieren und monomolekulare Reaktionen wie die E1-Eliminierung in Lösungsmitteln von geringer Polarität praktisch nicht vorkommen [82-84].

Die Katalyse der thermischen Dehydrochlorierung von PVC durch Chlorwasserstoff (HCl) [32, 44, 85-86] wird, unterstützt durch Isotopenaustauschexperimente in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre, mit der Protonierung der Polyensequenzen erklärt [32, 65]. Wie noch zu sehen sein wird, kann dieser Fakt aber durchaus auch mit Hilfe alternativer Modelle erklärt werden.

Der größte Schwachpunkt des Ionenpaar-Modelles liegt in der Erklärung einer Längenbeschränkung der Polyensequenzen [87]. So scheidet zum Beispiel ein Anstieg der Resonanzstabilisierung der Polyene und der allylischen Kationen mit steigender Anzahl der konjugierten Doppelbindungen aufgrund von Berechnungen auf Basis des Molekülorbital-Modells aus [70, 88]. Diese zeigen, dass das Anwachsen der Konjugationsenergie beim Hinzufügen von neuen Doppelbindungen mit ansteigender Kettenlänge nicht notwendigerweise verringert wird. Damit wird als Schlussfolgerung die Polyensequenz-Länge mit diesem Mechanismus nicht begrenzt [63]. Hinzu kommt, dass Berechnungen [63] an einer Serie von Modellverbindungen ergeben haben, dass die Aktivierungsenthalpie für die heterolytische Spaltung einer C-Cl-Bindung in der Gasphase im Vergleich zu normalerweise für chemische Reaktionen benötigten Aktivierungsenthalpien sehr hoch ist.

Dennoch ist bekannt, dass Lewis-Säuren [87-90], mineralische und organische Säuren, Phenol [87, 91] und mineralische und organische Basen [92] die Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung durch die Ionisierung der Chlorgruppen oder durch bimolekulare nucleophile Substitution steigern können. Dies spricht zumindest dafür, dass sich beim Vorliegen von bestimmten Bedingungen ein Wechsel des Zersetzungsmechanismus von PVC in einen ionischen Mechanismus vollzieht.

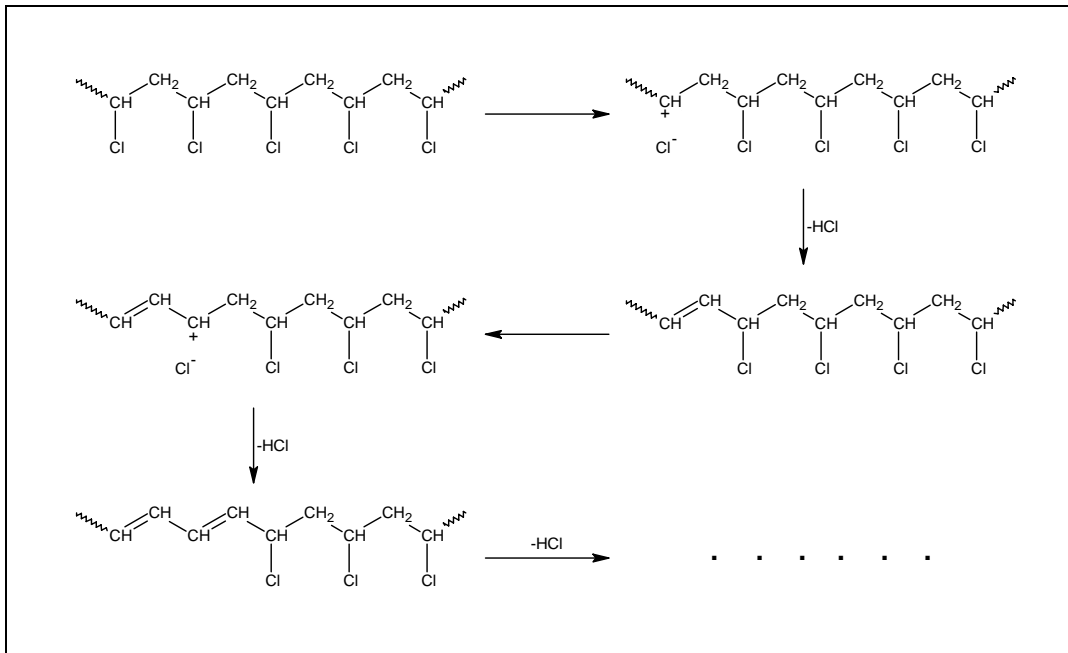


Abbildung 2.7 Ionenpaar-Modell der thermischen Dehydrochlorierung von PVC

c) Von Amer und Shapiro wurde der **molekulare Mechanismus** der Dehydrochlorierung vorgeschlagen [93], der die folgenden Schritte beinhaltet:

Die Initiierungsreaktion wird, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, mit einer 1,2-monomolekularen Eliminierung von HCl an einer zufälligen Stelle des Polymermoleküls diskutiert. Da diese Reaktion nach den Woodward-Hofman Regeln [94] verboten ist, verläuft sie sehr langsam, was mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt [50, 93]. Eine schnellere Startreaktion kann beobachtet werden, wenn die Dehydrochlorierung von strukturellen Fehlstellen wie von an tertiären Kohlenstoff gebundene Chloratome oder von allylisch gebundenen Chloratomen ausgeht [43-45].

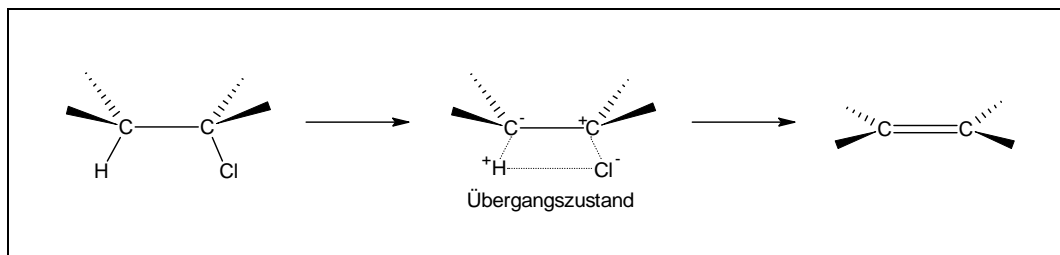


Abbildung 2.8 1,2-monomolekulare HCl-Eliminierung beim thermischen PVC-Abbau

Die weitere, schnelle Kettenreaktion der Dehydrochlorierung wird durch die HCl-Eliminierung erklärt, die von einem cis- γ -alkyl-allylisch gebundenen Chloratom ausgeht. Über einen energetisch günstigen, einen 6-Ring beinhaltenden Übergangszustand wird ein konjugiertes Dien und danach das Polyen ausgebildet (Abbildung 2.9). Die anschließende HCl-katalysierte 1,3-Wasserstoffumlagerung am konjugierten Polyen dient der Wiederherstellung eines cis- γ -alkyl-allylisch gebundenen Chloratoms. Nach Amer und Shapiro wiederholen sich die beiden letzten beschriebenen und in Abbildung 2.9 dargestellten Kettenfortpflanzungsschritte so lange, wie das Makromolekül an der Reaktionsstelle über syndiotaktische Konformationen verfügt, die frei von strukturellen Defekten sind.

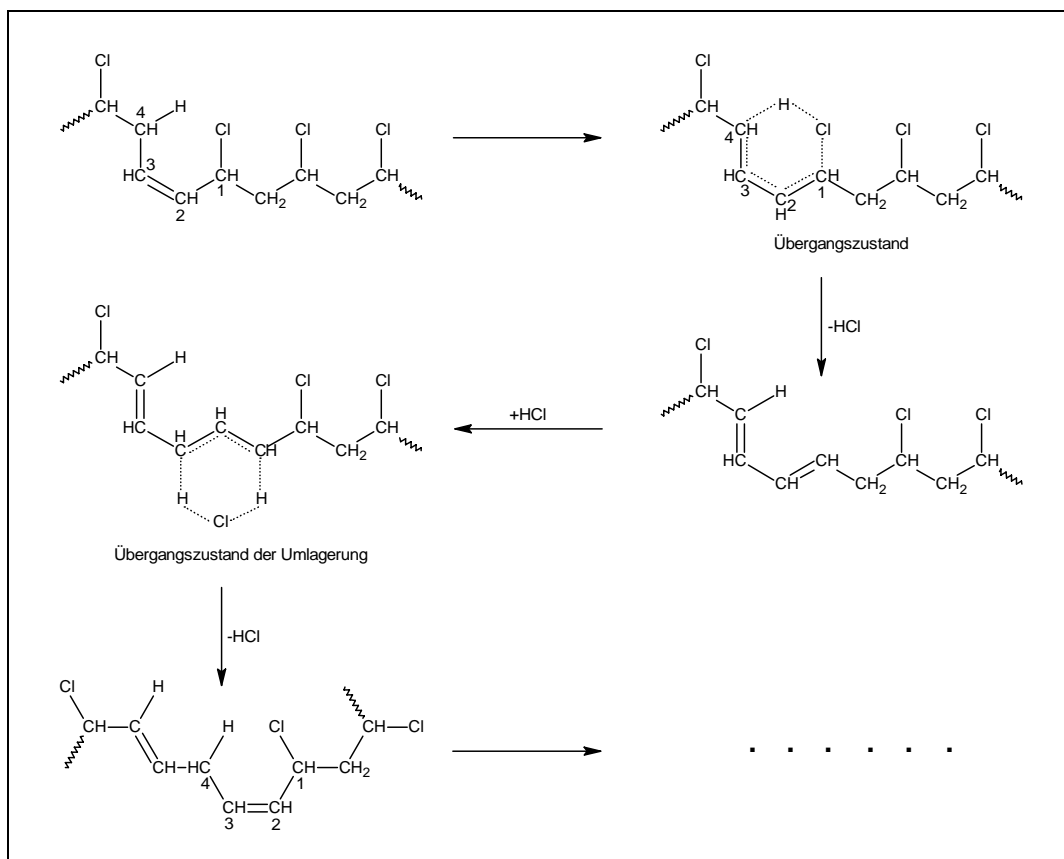


Abbildung 2.9 1,4-monomolekulare HCl-Eliminierung beim thermischen PVC-Abbau

Bacaloglu et al [45] untersuchten das molekulare Eliminierungsmodell unter Zuhilfenahme von Modellschubstanzen etwas detaillierter. Sie zeigten, dass die Aktivierungsparameter für die Startreaktion der PVC-Dehydrochlorierung mit den Daten der Gasphasen-Eliminierung von sekundären Chloralkanen vergleichbar sind und postulierten daher für beide Systeme den

gleichen in Abbildung 2.8 dargestellten 1,2-Eliminierungsmechanismus über einen viergliedrigen Übergangszustand ausgehend von einer synperiplanaren Konformation der (-CH-CCl₂-)Gruppen. Ausdrücklich einbezogen wurden in diesen Mechanismus die primären und tertiären Chloralkane und die trans-allylischen Chloralkene, die ebenfalls mit einer 1,2-Eliminierung HCl abspalten.

Die in Abbildung 2.9 dargestellte Reaktion der Kettenfortpflanzung wurde ebenfalls mit Modellverbindungen, den cis-allylischen Chloralkenen, verglichen [45, 62]. Demnach reagieren beide Systeme, das PVC und das Chloralken, mit einer monomolekularen 1,4-Eliminierung von HCl über einen energetisch günstigen sechsgliedrigen Übergangszustand. Letzterer ermöglicht, dass diese Reaktion im Vergleich zur 1,2-Eliminierung, die einen viergliedrigen Übergangszustand besitzt, mit einer sehr viel kleineren Aktivierungsenthalpie stattfinden kann. Anschließend katalysiert HCl die in Abbildung 2.9 dargestellte Reaktion, welche das konjugierte System wieder in ein Molekül mit einem allylständigen Chloratom zurückführt. Nicht jedes bei dieser Kettenfortpflanzungsreaktion entstehende oder bereits vorhandene allylständige Chloratom kann eine Beschleunigung der Reaktion herbeiführen. Identische Versuche mit trans-allylischen Chloralkenen bestätigten, dass diese nach dem in Abbildung 2.8 dargestellten viergliedrigen 1,2-Mechanismus HCl abspalten und für diese Reaktion eine ähnliche Aktivierungsenthalpie benötigen, wie die sekundären Chloralkane [45, 62].

Diese Eigenschaft der trans-allylischen Chloralkene, übertragen auf die kondensierte Phase der thermischen PVC-Zersetzung, bedeutet, dass die Kettenlänge der Polyensequenzen so lange mit dem beschriebenen Kettenfortpflanzungsschritt wachsen kann, bis das Vorliegen einer trans-allylischen Anordnung einen Kettenabbruch bewirkt. Leider existieren bis heute keine Untersuchungen, die sich mit der Struktur der konjugierten Doppelbindungssysteme beschäftigen, die während der Dehydrochlorierung von PVC entstehen. Ergebnisse von Studien an Polyacetylen [95] zeigen jedoch, dass oberhalb von 75°C eine schnelle Isomerisierung von cis-Allylstrukturen zu Trans-Allylstrukturen erfolgt. Dass dennoch der schnelle PVC-Abbau stattfindet, kann mit der aktiven Reaktionsteilnahme von HCl erklärt werden.

So lange HCl am Reaktionsort präsent ist, besteht ein Gleichgewicht zwischen Cis- und Trans-Allylchloriden [63] mit der in Abbildung 2.10 dargestellten Reaktion und die Cis-Form

kann schnell neues HCl eliminieren. Sobald aber kein HCl mehr im System vorhanden ist, werden die Trans-Form und das Polyen stabilisiert. Der Eliminierungsprozess stoppt. Das führt ab ca. 300 °C zu einem Überwiegen der Kettenabbrüche, wodurch die Sequenzlänge des konjugierten Polyens nicht mehr steigt.

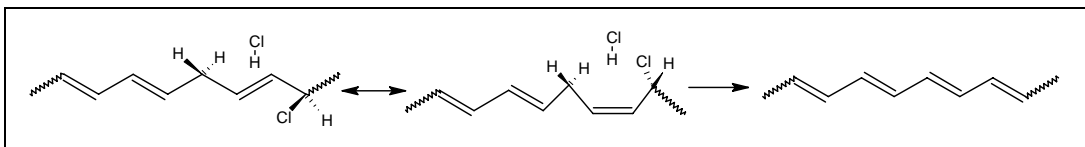


Abbildung 2.10 Isomerisierung eines isolierten Trans-Allylchlorids zu einem Cis-Allylchlorid

Die Vorteile des molekularen Modells der PVC-Pyrolyse sind zum einen, dass mit der Berechnung der Energien der Übergangszustände unterschiedlicher Reaktionen eine einfache Erklärung der experimentell bestimmten kinetischen Ergebnisse möglich ist. Zum anderen wird die wichtige katalytische Funktion von HCl an mehreren Stellen des Prozesses mitberücksichtigt.

Vorhandenes und entstehendes HCl erhöht die Abbaugeschwindigkeit des PVC durch eine Geschwindigkeitserhöhung der Kettenfortpflanzung [64-65, 93, 96-97] und erhöht die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen in den einzelnen Sequenzen [39, 64].

2.4.2 Sekundäre Reaktionen der Dehydrochlorierung

Die während der Dehydrochlorierung entstehende Konzentration der Polyene ist nur unmittelbar zu Beginn des Prozesses proportional zur entstehenden Menge an HCl [98-99]. Danach reagieren die bereits entstandenen Polyensequenzen mit einer Vielzahl von Parallel- und Folgereaktionen, indem sie cyclisieren, fragmentieren oder durch intermolekulare Vernetzung (crosslinking) höhermolekulare Verbindungen bilden. Die Entstehung von unsubstituierten und substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wird in der Literatur [26, 33, 37, 100-101] ebenfalls beschrieben. Das Hauptprodukt aus den Reihen der flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist Benzen. Es wird in der größten Menge von allen entstehenden Aromaten bereits während der Dehydrochlorierungs-Reaktion gebildet. ^2H - und ^{13}C -Markierungsexperimente mit anschließenden Pyrolyse-GC/MS-Untersuchungen haben

gezeigt, dass die Bildung von Benzen als Ergebnis von intramolekularen Cyclisierungsreaktionen konjugierter Polyensequenzen verstanden werden muss [37, 102-105]. Dies gilt für alle nichtsubstituierten Aromaten. Substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe können bei hohen Temperaturen auch durch intermolekulare Reaktionswege gebildet werden [37, 103-105]. Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit geringer Molekülmasse (zum Beispiel Alkane, Alkene) entstehen ebenfalls, jedoch nach etwas komplizierteren Bildungsmechanismen [103, 106]. Die folgenden Mechanismen für Sekundär- und Folgereaktionen werden in der Literatur diskutiert. Besonderer Wert wird dabei auf die Entstehung von aromatischen Kohlenwasserstoffen gelegt, weil anhand ihrer Entstehung der Mechanismus der PVC-Zersetzung sehr gut beschrieben werden kann.

2.4.2.1 Thermischer PVC-Abbau nach Starnes und Edelson

Nach Starnes und Edelson [37, 71] werden bei der Dehydrochlorierung von PVC Polyensequenzen mit Doppelbindungen erzeugt, die sowohl Trans- als auch Cis-Konfiguration haben können. Dabei entscheidet die Taktizität des Ausgangspolymers die entstehende Konfiguration des Polyens.

Syndiotaktische PVC-Segmente bestehen aus racemischen Diaden (Paare von Monomereinheiten als konstitutionelle Repetiereinheit [107]), die hauptsächlich in einer Trans-Trans-Konformation (tt) zueinander stehen (Abbildung 2.11 a). Die HCl-Eliminierung einer Einheit dieses syndiotaktischen Polymers führt nach Starnes und Edelson in der Regel zu einem Trans-Alken (Abbildung 2.11 b). Die ganze syndiotaktische Sequenz bildet ein Alltrans-Polyen.

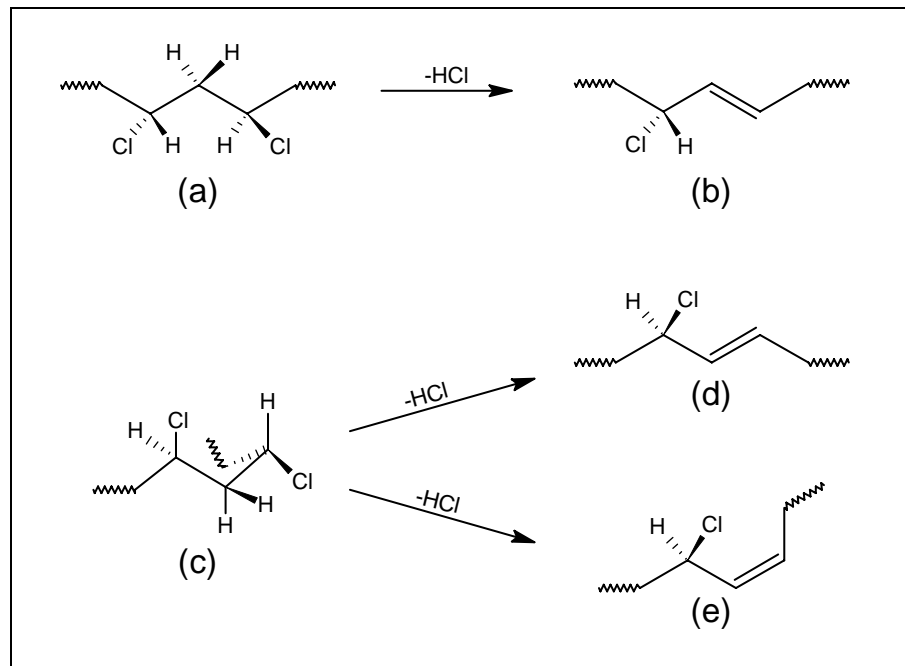


Abbildung 2.11 Auswirkung der Taktizität von PVC auf die Produkte der HCl-Eliminierung [71]

Isotaktische Teile des PVC-Moleküls bestehen wiederum aus meso-Diaden, welche bevorzugt in der Konformation einer asymmetrischen Trans-Gauche-Anordnung (tg) vorliegen (Abbildung 2.11 c). Diese Sequenzen können bei der Dehydrochlorierung zu gleichen Teilen Cis- und Trans-Alkene (Abbildung 2.11 d, e) beziehungsweise Cis-Trans-Polyene bilden. Dieselbe Überlegung gilt für ataktisches PVC, dass aus einer Mischung von racemischen Diaden und meso-Diaden besteht.

Nur die Cis-Trans-Polyene sind nach Starnes und Edelson in der Lage mit der in Abbildung 2.12 schematisch dargestellten electrocyclischen Ringschließung Benzen und andere unsubstituierte Aromaten zu bilden. Dieser Reaktionsweg wird durch Pyrolyse-Experimente gestützt, die einen linearen Zusammenhang zwischen der Benzen-Entstehung und der Polymerisationstemperatur beziehungsweise einen umgekehrten Trend der Koksbildung ergeben haben [108]. Der Hintergrund der Schlussfolgerung liegt in der Beobachtung, dass PVC mit steigender Polymerisationstemperatur verstärkt die isotaktische Konformation ausbildet [7] und folglich bei der thermischen Zersetzung Cis-Trans-Polyene und daraus folgend verstärkt Aromaten produziert. Die Ringschließung des Hexatriensegmentes erfolgt gemäß den Woodward-Hofman-Regeln [94] disrotatorisch. Nach

der Ringschließung wird der Aromat über die homolytische Abspaltung von zwei Makroradikalen aus der Polymerkette gebildet.

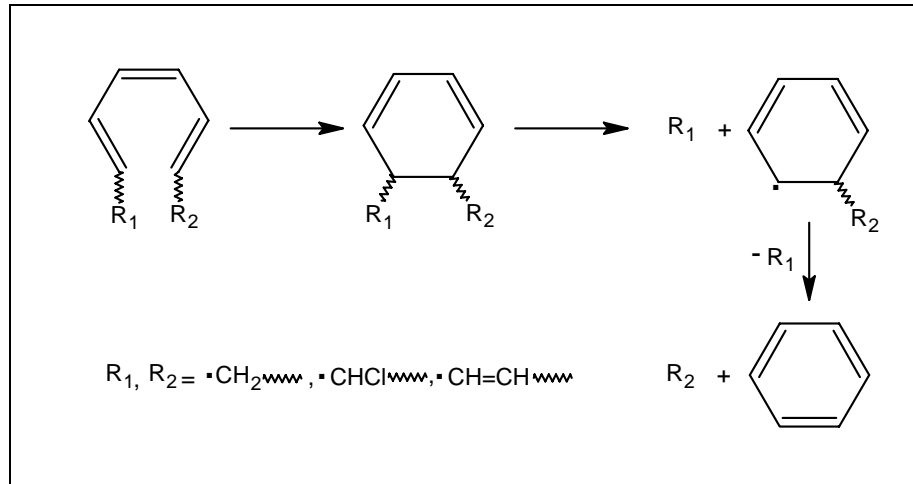


Abbildung 2.12 Intramolekulare Cyclisierung eines Hexatriensegments [71]

Die Bildung des Pyrolysekokes erfolgt über das „crosslinked polymer“ das sich als Parallelreaktion der Dehydrochlorierung beispielsweise mit Diels-Alder-Reaktionen (Abbildung 2.13) der Polyensequenzen bilden kann [63, 109]. Der schematische Reaktionsweg der Zersetzung von PVC ist in der Abbildung 2.14 aufgezeichnet.

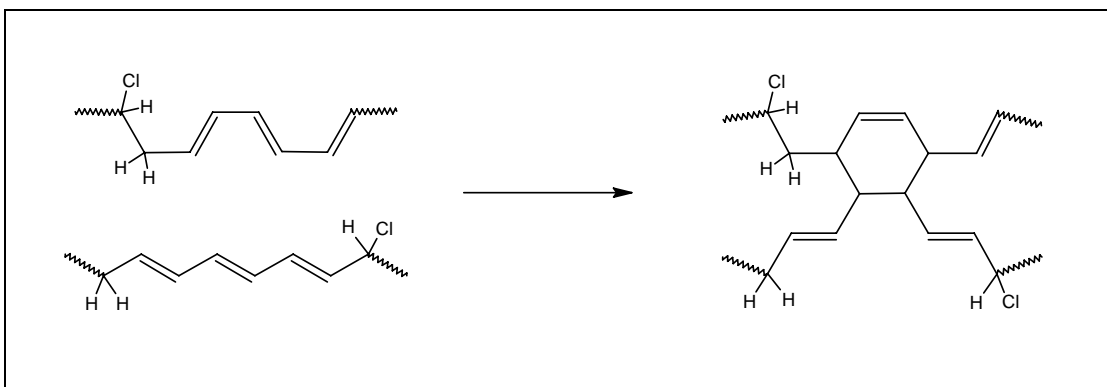


Abbildung 2.13 Crosslinking durch Diels-Alder-Cycloaddition [63]

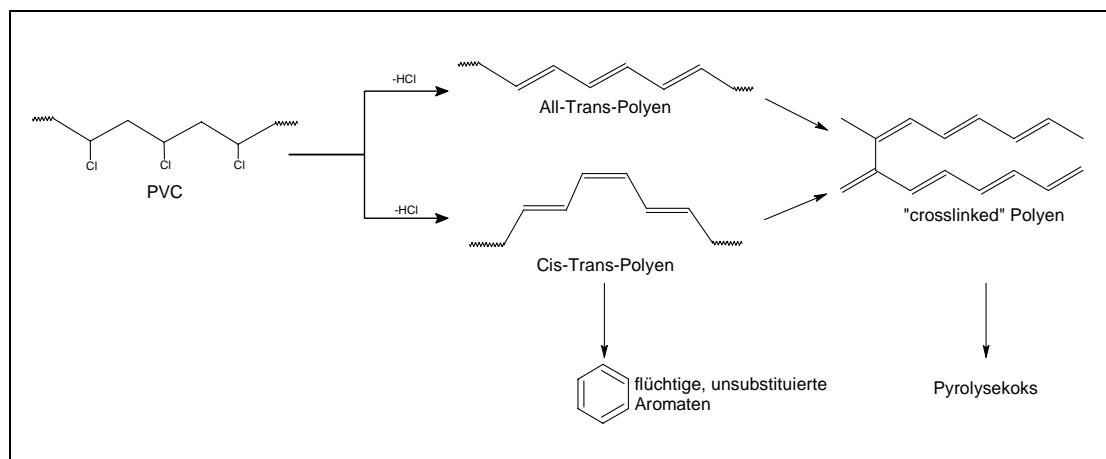


Abbildung 2.14 Reaktionsschema des thermischen PVC-Abbaus nach Starnes und Edelson [71]

2.4.2.2 Thermischer PVC-Abbau nach Montaudo und Puglisi

Montaudo und Puglisi entwickelten ein weiteres Modell der thermischen PVC-Abbaumechanismen [25] unter besonderer Beachtung der Bildung von flüchtigen, aromatischen Verbindungen. Dabei basieren die relevantesten Ergebnisse, die zur Entwicklung ihres Modellvorschlages führten, auf Studien die mit der direkten Pyrolyse von Polymerproben in der Ionenquelle eines Massenspektrometers (DPMS) durchgeführt wurden. Bei dieser Technik erfolgt die Probenaufgabe über den Direkteinlass in die beheizbare Ionenquelle eines Massenspektrometers. Durch langsames Aufheizen der Probe mit einer Heizrate von 10 °C/min und der sofortigen Ionisierung mit anschließender massenspektrometrischer Detektion erhält man Aussagen über die Temperaturbereiche, in denen die flüchtigen Zersetzungsprodukte von PVC entstehen. Dabei stellte Montaudo fest, dass während der ersten Zersetzungsstufe von PVC HCl und unsubstituierte Aromaten (Benzen, Naphthalin, etc.) gemeinsam gebildet werden, während im zweiten Schritt ab ca. 400 °C die substituierten Aromaten, wie zum Beispiel Toluol und Methylnaphthalin, entstehen.

Diese Ergebnisse veranlassten ihn, den in Abbildung 2.14 dargestellten Zersetzungsmechanismus anhand der folgenden Punkte in Frage zu stellen:

Zum Beispiel stellte er fest, dass nach Starnes und Edelson lediglich an einer Stelle im Reaktionsweg die Entstehung von flüchtigen aromatischen Verbindungen möglich ist,

nämlich ausgehend vom linearen Polyen als intramolekulare, electrocyclische Ringschließung. Nach der parallel zur Aromatenbildung bereits ablaufenden Vernetzung (crosslinking) der Polyenkette findet direkt die Karbonisierung statt, die letztlich zum Pyrolysekoks führt. Dies steht zwar in Einklang mit den bereits erwähnten, mit ^2H und ^{13}C durchgeführten Markierungsexperimenten [102-103], die eine intermolekulare Reaktion bei der Aromatenentstehung ausschließen. Mit diesem Modell wird aber nicht erklärt, warum die Zersetzung von PVC zweistufig verläuft und warum beide Stufen für die Entstehung von zwei unterschiedlichen aromatischen Verbindungsklassen, nämlich den unsubstituierten und substituierten Aromaten verantwortlich sind.

Weiterhin beschreibt die von Starnes und Edelson postulierte electrocyclische Reaktion die Entstehung von mehrkernigen Aromaten (z. B. Anthracen, Naphthalin) nur unzureichend. Dies veranlasste Montaudo und seine Mitarbeiter den in der Abbildung 2.15 veranschaulichten Reaktionsweg vorzuschlagen.

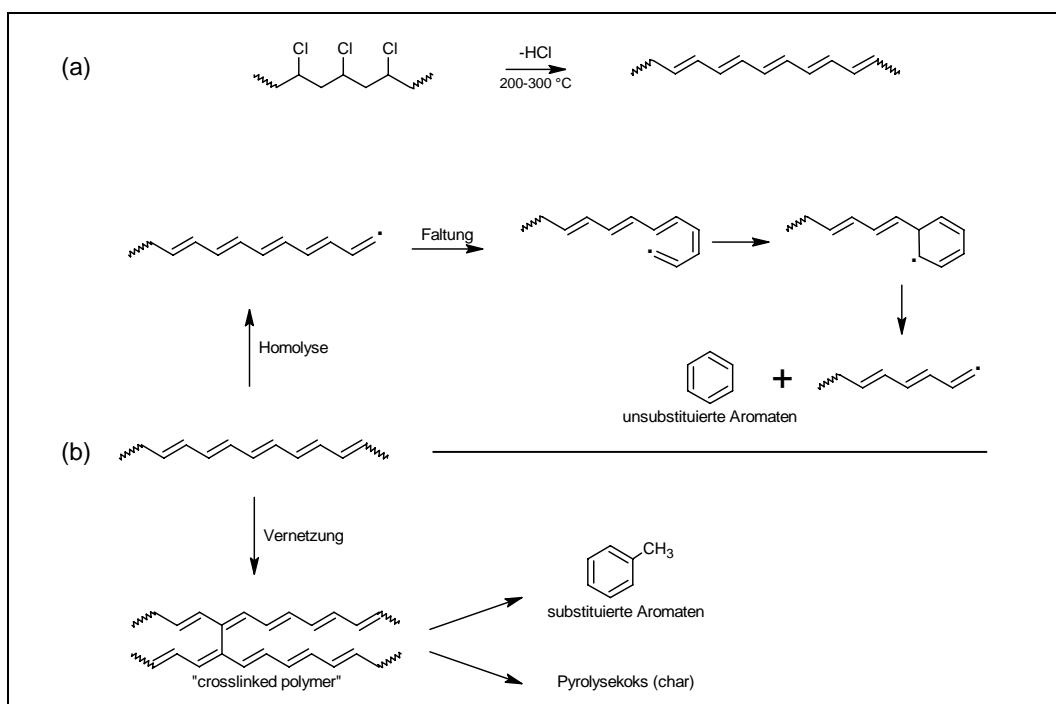


Abbildung 2.15 Reaktionsschema des thermischen PVC-Abbaus nach Montaudo und Puglisi [25]

Montaudo geht davon aus, dass der kontrollierende Faktor der Benzen-Entstehung, nicht wie von Starnes gefordert, das Vorliegen des Polyens in Cis-/Trans-Konfiguration sein kann. Dies wird durch Studien untermauert, die mit Polyacetylen durchgeführt wurden und die ergaben,

dass bei Temperaturen über 145 °C ein schnelles Isomerisierungsgleichgewicht zwischen der Cis- und der Trans-Form vorliegt [95]. Zwar liegt das Gleichgewicht bei Temperaturen oberhalb von 145 °C weit auf der Seite des Trans-Polyens, dennoch sollte immer eine ausreichende Menge der Cis-Form vorliegen, um über einen intramolekularen Ringschluss Aromaten zu produzieren. Dies steht also im Widerspruch zum zweistufigen Reaktionsverlauf.

Bei dem in Abbildung 2.15 skizzierten Mechanismus geht Montaudo, unabhängig von der Konfiguration des konjugierten Doppelbindungssystems, davon aus, dass das Polyen im Verlauf der ersten Abbaustufe zwei parallele Reaktionswege nehmen kann. Die radikalische Fragmentierung durch homolytische Spaltung von (C-C)-Bindungen sowie die intermolekulare Vernetzung der Polyenkette (crosslinking), die zum so genannten „crosslinked polymer“ führt, welches von Montaudo als Zwischenprodukt des PVC-Abbaus formuliert wird. Die im ersten Fall entstandenen Makroradikale sind resonanzstabilisiert und können am Kettenende nach entsprechender Faltung des Moleküls eine intramolekulare Ringschließung durchführen, in deren Verlauf durch die Abspaltung von Benzen oder anderen unsubstituierten Aromaten (Abbildung 2.16) das Endkettenradikal wiederhergestellt wird.

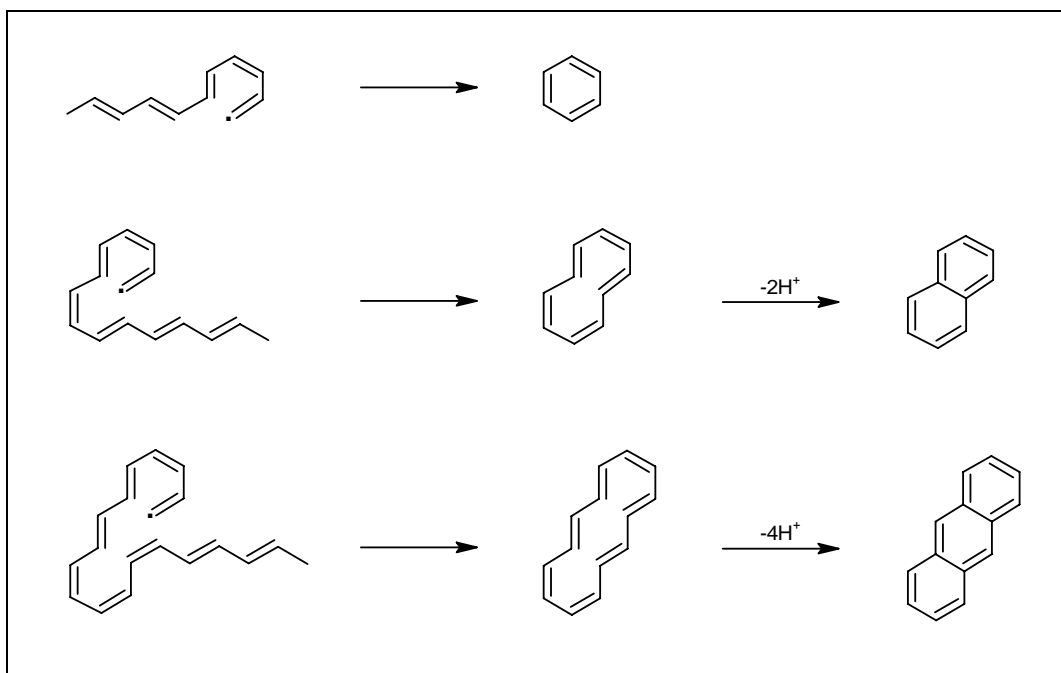


Abbildung 2.16 Bildung mehrkerniger Aromaten nach Montaudo und Puglisi [25]

Das parallel durch Vernetzung entstandene „crosslinked polymer“ kann im zweiten Schritt bei wesentlich höheren Temperaturen ($> 400\text{ °C}$) als bei der Dehydrochlorierung wiederum zwei konkurrierende Reaktionen eingehen: Bei seiner Fragmentierung entstehen analog zu den unsubstituierten die substituierten Aromaten, die aus dem linearen Polyen nicht entstehen können. Die weitere Vernetzung des „crosslinked polymer“ führt letztlich zur Ausbildung von Pyrolysekoks. Wie die Bildung der unsubstituierten ist auch die Bildung der substituierten Aromaten eine radikalisch zu formulierende Reaktion, die sich lückenlos an den Radikalkettenmechanismus (Absatz 2.4.1.2) der Zipper-Eliminierung anfügt. Im Gegensatz zur Benzenbildung aus dem linearen Polyen wird allerdings hier an einer Verzweigung des „crosslinked polymer“ ein Makroradikal gebildet. Nur aus einem solchen Radikal kann durch Fragmentierung ein substituiertes Benzen gebildet werden (Abbildung 2.17).

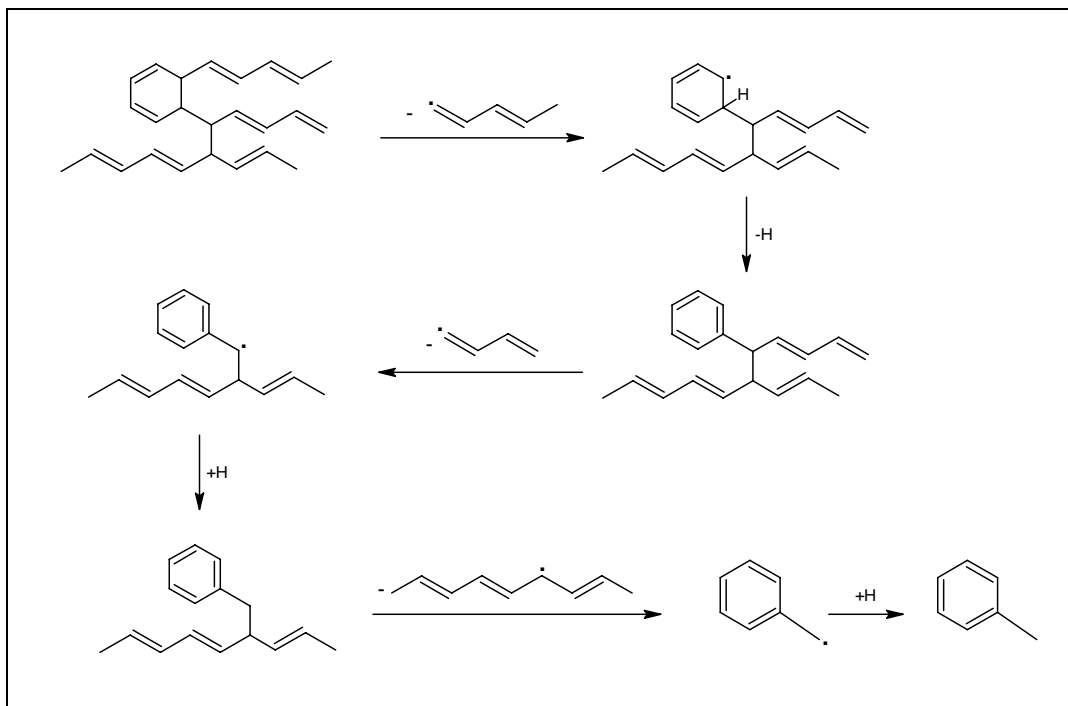


Abbildung 2.17 Bildungsreaktion substituierter Aromaten nach Montaudo [25]

Da sich Montaudo bei der PVC-Zersetzung hauptsächlich für den Bildungsmechanismus von flüchtigen aromatischen Verbindungen interessierte, blieben Teile des PVC-Abbaus, wie zum Beispiel die Entstehung von kurzkettigen Alkanen und Alkenen [103] in der zweiten Stufe der PVC-Zersetzung ungeklärt. Nach Chien et al. [106], die die Pyrolyse von Polyacetylen mit gekoppelter Pyrolyse-Gaschromatographie untersuchten, entstehen Verbindungen, wie

Methan, Ethan und andere durch die Wanderung von H-Atomen entlang der Kette von Polyensequenzen (Abbildung 2.18). Dieser Wanderung liegt ebenfalls ein radikalischer Mechanismus zugrunde, und die Tatsache zugrunde, dass die π -Elektronen entlang einer Kette von konjugierten Doppelbindungen eine hohe Beweglichkeit besitzen. Aus kettenendständigen Polyenradikalen können sich daher durch die entgegen gesetzten Wanderungen von Wasserstoffen und Elektronen kleine Alkane und Alkene abspalten.

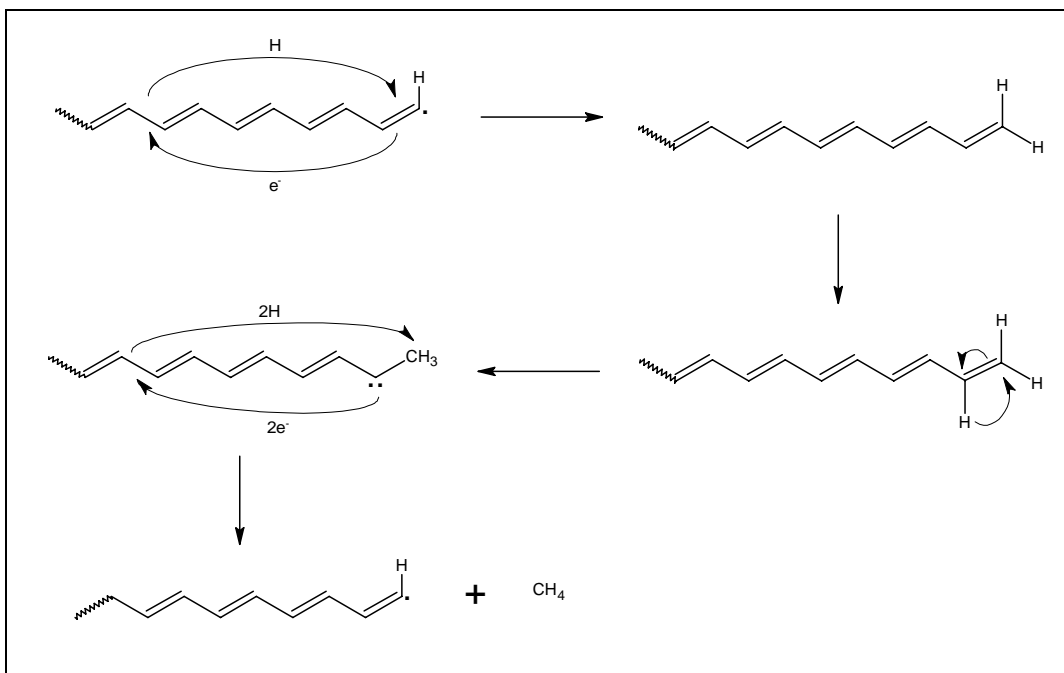


Abbildung 2.18 Bildung von Alkanen und Alkenen beim PVC-Abbau am Beispiel von Methan [106]

Diese Reaktionen erfordern einen hohen Energieaufwand und ein gut durchkonjugiertes, langes Doppelbindungssystem, weshalb sie von Chien für die Pyrolyse von Polyacetylen formuliert wurden aber auch bei der pyrolytischen Zersetzung von PVC bei hohen Temperaturen, also im zweiten Zersetzungsschritt, mögliche Reaktionswege zu Alkanen und Alkenen sind.

Es wird deutlich, dass insgesamt betrachtet, der Mechanismus der thermischen PVC-Zersetzung mit einer außerordentlich komplizierten Mischung von verschiedenen Reaktionstypen erklärt werden kann, deren Häufigkeit und Überwiegen eine Funktion aller aktuellen Reaktionsbedingungen und Parameter ist [32, 63].

2.5 Einfluss von Metallen und Metallverbindungen auf den thermischen PVC-Abbau

Die größte Anzahl von Arbeiten, die über den Einfluss von Metallen und Metallverbindungen auf das Verhalten von PVC bei seiner thermischen Zersetzung durchgeführt wurden, entstanden im Zusammenhang mit der Untersuchung von PVC-Stabilisatoren und Rauchhemmern, die beim Abbrand von PVC die Entwicklung des stark gesundheitsschädlichen Rauches vermindern sollen. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Zusatz einer Vielzahl von Metallen und deren Verbindungen eine Rauchminderung verursacht [33, 100, 110-115]. Besonders SnO_2 , ZnO , MoO_3 sowie einige Titan- und Aluminiumoxide zeigten in diesem Zusammenhang große Wirkung. Sie greifen aktiv in den Zersetzungsmechanismus von PVC ein, verursachen eine Verringerung der Aromatenproduktion [33, 100, 110-113, 116] und bewirken einen Anstieg der Anzahl von Vernetzungsreaktionen, [33, 100, 110-116] was zur verstärkten Ausbildung des vernetzten Polymers und letztlich zur bevorzugten Ausbildung von Pyrolysekoks führt.

Der zweite Teil des thermischen PVC-Abbaus beginnt in Gegenwart einiger Metalle und Übergangsmetalloxide bei niedrigen Temperaturen. Dies kann so interpretiert werden, dass Übergangsmetalle aufgrund ihrer elektronischen Struktur die Möglichkeit haben mit π -Elektronensystemen zu interagieren [116].

2.5.1 „Reductive Coupling“-Mechanismus

Der „Reductive Coupling“-Mechanismus wurde von Lattimer und Kroenke vorgeschlagen [33], nachdem Kroenke bei der Suche nach wirkungsvollen Rauchhemmern die hervorragende Eignung der Metalloxide von Molybdän, Zink, Zinn, Wismut, Eisen und Kupfer herausgefunden hatte [113]. Sie beschrieben den rauchhemmenden Mechanismus, indem sie annahmen, dass die anorganischen Zusätze zu einem sehr frühen Zeitpunkt der PVC-Zersetzung eine Beschleunigung intermolekularer Vernetzungsreaktionen von PVC-Ketten bewirken. Durch die sehr frühe und starke Ausbildung des „crosslinked polymer“ können flüchtige Pyrolyseprodukte nur über multiple Bindungsspaltungen und nicht, wie bei der PVC-Zersetzung ohne Zusätze üblich, über intramolekulare oder einfache intermolekulare Reaktionen entstehen. Die Bildung großer Mengen Benzen, das unter starker Rauchentwicklung abbrennt, wird zugunsten eines größeren Pyrolyserückstandes (Char)

unterdrückt. Ausgehend von der besonders starken Wirksamkeit der Oxide MoO_3 und CuO entwickelten Lattimer und Kroenke die in Abbildung 2.19 anhand des Beispiels von Molybdänoxiden dargestellten Reaktionsfolge. Man geht davon aus, dass MoO_3 durch Reduktionsmittel, die während der pyrolytischen Zersetzung von PVC entstehen, in eine niedervalente Form überführt wird. Zum Beispiel wird MoO_3 durch H_2 und NH_3 leicht zum Mo^{IV} ($<470^\circ\text{C}$) oder zum Mo^0 ($>470^\circ\text{C}$) reduziert. Auch Kohlenstoff, Kohlenstoffmonoxid und ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind laut Lattimer und Kroenke in der Lage Mo-(VI)-Verbindungen zu reduzieren [33].

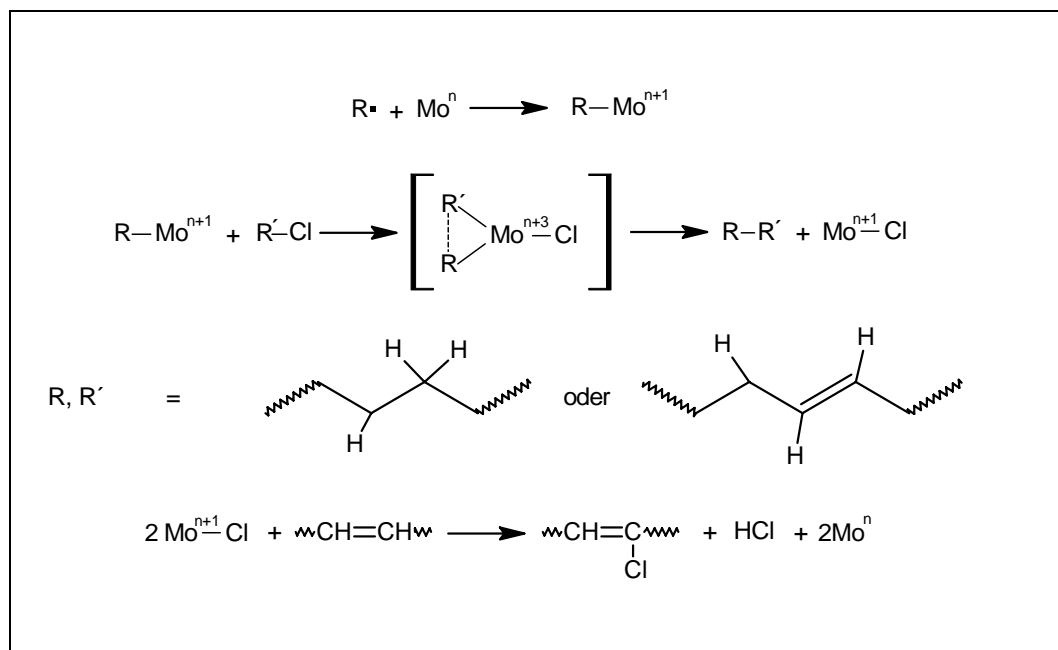


Abbildung 2.19 Reductive Coupling Mechanismus nach Lattimer und Kroenke [33]

Die niedervalenten Verbindungen von Molybdän könnten mit freien Makroradikalen reagieren, die nach dem radikalischen Mechanismus bei dem thermischen PVC-Abbau entstehen. Als Produkte der anschließenden oxidativen Addition von Vinylchlorid-Einheiten einer weiteren PVC-Kette und der darauf folgenden Eliminierung würden vernetzte Polymerketten und das Metallchlorid entstehen. Das Metallchlorid wiederum wird unter Chlorabstraktion reduziert und die katalysierte Reaktionsfolge beginnt von neuem.

Die Vorteile des „reductive coupling“-Mechanismus sind, dass er bereits die experimentell beobachtete frühe und metallkatalysierte Chlorabspaltung in der Phase der

Dehydrochlorierung [33, 100] einschließt. Weiterhin erklärt er schlüssig die starke Stoffmengen Zunahme des vernetzten Polymers und die dadurch hervorgerufene Verringerung der Benzenbildung, die stellvertretend für alle entstehenden Aromaten genannt wird.

2.5.2 Lewis-Säure-Mechanismus

Starnes et al. diskutierten den „reductive coupling“-Mechanismus kritisch [37, 71, 117]. Sie gaben beispielsweise zu bedenken, dass im letzten Schritt der Reaktionsfolge, wie in Abbildung 2.19 dargestellt, bei der Reduktion der oxidierten Metallspezies erneut Chlor in das PVC eingetragen wird. Es konnte jedoch bis heute in keiner Arbeit nachgewiesen werden, dass eine Abnahme der freiwerdenden HCl-Menge bei der Dehydrochlorierung von Mischungen aus PVC und MoO₃ im Vergleich zu reinem PVC stattfindet. Des Weiteren enthält der „reductive coupling“-Mechanismus nur an einer Stelle die Spaltung einer PVC-Chlor-Bindung. Dies aber widerspricht den Erkenntnissen des „Zipper“-Mechanismus, der durch eine Kettenreaktion dargestellt wird. Die Verbindungen MoO₂ und Mo₂C konnten von Starnes et al. ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Um die Übereinstimmung eines Modells mit den erzielten experimentellen Ergebnissen der veröffentlichten Forschungsarbeiten zu erreichen, schlugen sie den „Lewis-Säure“-Mechanismus als Alternative vor.

Sie gingen davon aus, dass die Dehydrochlorierungs-Reaktion in Gegenwart von Lewis-Säuren, wie zum Beispiel MoO₃, katalysiert wird und daher sehr schnell voran schreitet [37, 53, 71, 100, 114-119]. Es tritt bereits zu Beginn sehr schnell eine Verfärbung der beobachteten PVC-Probe auf. Alkylchlorid-Gruppen des PVC reagieren mit den Lewis-Säuren und formen schon bei niedrigen Temperaturen polarisierte kovalente Komplexe, die unter Bildung von Carbeniumionen zerfallen. Die Bildung von Ionenpaaren und die Dehydrochlorierung werden katalysiert. Im Falle des MoO₃ reagiert das freiwerdende HCl mit dem Metalloxid zu MoO₂Cl₂, welches eine noch härtere Lewis-Säure ist. Der weitere Pyrolyseverlauf von PVC-Systemen, die MoO₃ enthalten, ist durch eine Lewis-Säure katalysierte intermolekulare Vernetzung und eine Abnahme der produzierten Benzenmenge bestimmt. Zur Erklärung dieser experimentellen Ergebnisse schlagen die Autoren die folgenden möglichen Reaktionen für Lewis-Säuren in thermisch belasteten PVC-Systemen vor [37, 71, 117]:

a) Die in Abbildung 2.11 c dargestellten meso-Diaden von isotaktischen PVC-Segmenten isomerisieren bei der Koordination an einer Lewis-Säure [37, 71, 117]. Es bildet sich syndiotaktisches PVC (Abbildung 2.11 a), welches bevorzugt All-Trans-Polyene bildet. Diese können nicht mit einer intramolekularen Ringschließung Benzen bilden, sondern vernetzen, wie in Absatz 2.4.2 beschrieben, mit intermolekularen Reaktionen, wie der Diels-Alder-Reaktion in Abbildung 2.13.

b) MoO_2Cl_2 oder andere Lewis-Säuren können die thermische Zersetzung wahrscheinlich derart beeinflussen, dass sich während der Dehydrochlorierung direkt die Trans-Polyene ausbilden, welche bevorzugt mit ausgedehntem „Crosslinking“ reagieren [37, 71, 117].

c) Nach der HCl-Abspaltung komplexiert das Metallchlorid die Doppelbindung einer Cis-Alkenfunktion und bildet einen π -Komplex. Die (C=C)- π -Bindung wird dadurch soweit verlängert und geschwächt, dass eine Cis-Trans-Isomerisierung in das thermodynamisch stabilere Trans-Alken stattfinden kann (Abbildung 2.20) [37, 71, 117].

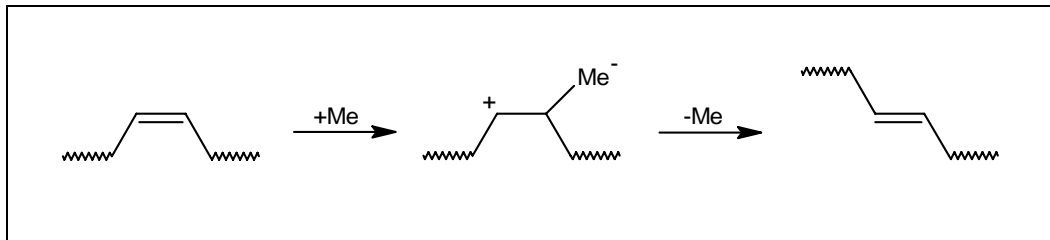


Abbildung 2.20 Metallkatalysierte Cis- / Trans- Isomerisierung von Polyenen [71]

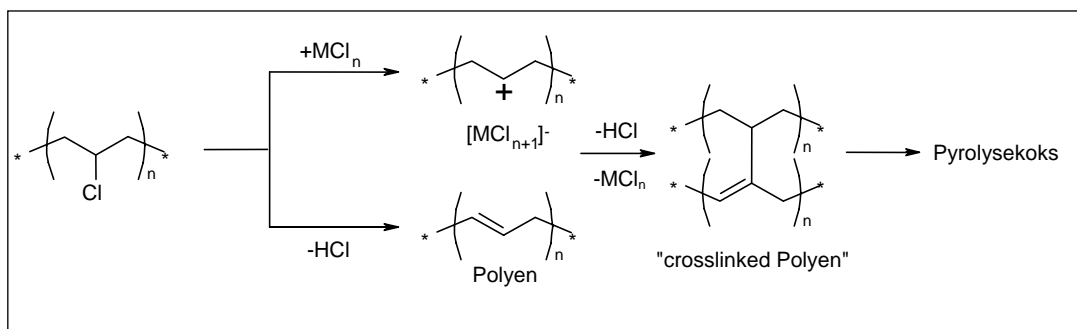


Abbildung 2.21 Lewis-Säure katalysierte Polyenvernetzung nach Starnes et al. [37]

d) Durch die Bildung eines Übergangskomplexes des Metallchlorids mit einem Chloratom der PVC-Hauptkette wird eine Friedel-Crafts-Reaktion eingeleitet [37, 71, 117]. Das C-Atom erhält eine positive Teilladung deren Größe von der Lewis-Acidität des Metallchlorids abhängt. Es entsteht ein Carbeniumion. Dieses versucht seinen Elektronenmangel auszugleichen und reagiert daher mit der elektronenreichen Doppelbindung eines Polyensegmentes einer benachbarten Hauptkette. Die Folge ist eine katalysierte intermolekulare Vernetzung bis zum Pyrolysekoks (Abbildung 2.21). Die Fragmentierungsreaktionen der linearen und vernetzten Polyene werden zurückgedrängt, wodurch die Bildung von unsubstituierten und substituierten Aromaten verringert wird.

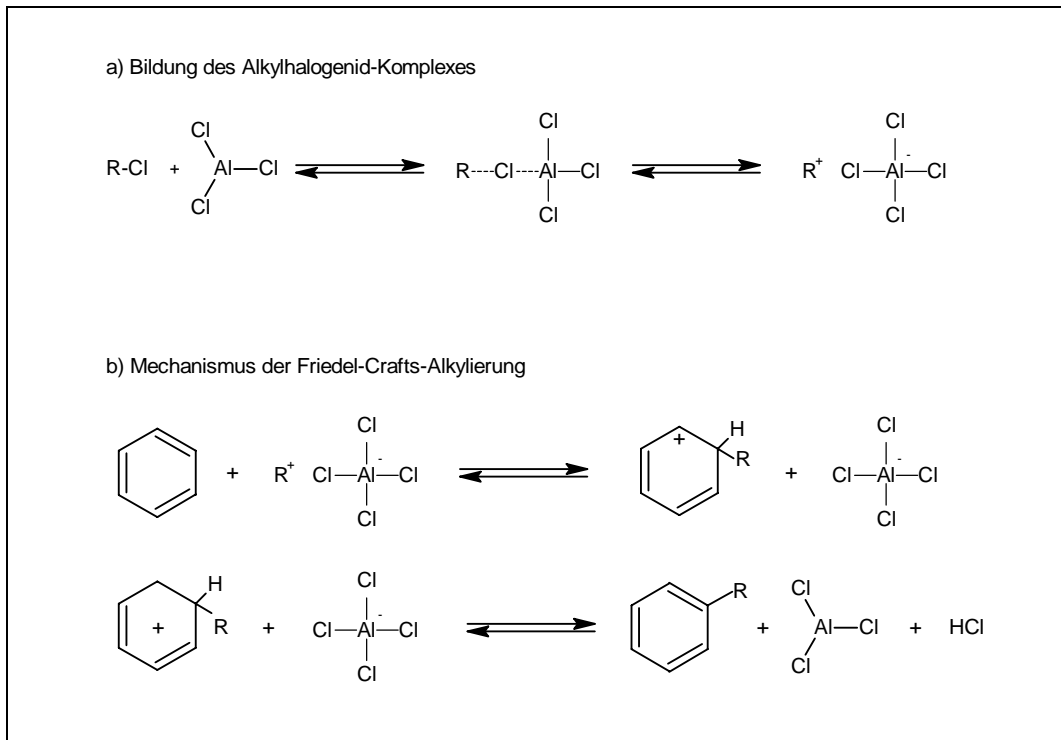
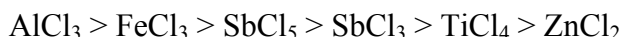


Abbildung 2.22 Schematische Darstellung des Mechanismus der Friedel-Crafts-Reaktion

Die aus der Monomerenchemie bekannte Friedel-Crafts-Alkylierung ist eine wichtige Methode zur Einführung von Alkylsubstituenten in Arene [84] und wurde von Starnes erstmals [37] auf die Alkylierung von konjugierten Polyensystemen übertragen. Für die Reaktion muss ein Carbeniumion oder ein ähnliches Elektrophil gebildet werden. Dies erreicht man mit der Umsetzung eines Alkylhalogenids mit einer Lewis-Säure. Mögliche Lewis-Säuren sind zum Beispiel AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , SbCl_3 , TiCl_4 und ZnCl_2 . Der aus dieser

Reaktion gebildete und in Abbildung 2.22 a dargestellte Alkylhalogenid-Katalysatorkomplex führt die Alkylfunktion in das Aren ein, wobei die katalysierende Lewis-Säure wiederhergestellt wird (Abbildung 2.22 b).

Die Stärke der Friedel-Crafts-Katalysatoren hängt von einer großen Anzahl von physikalischen und chemischen Parametern ab. Qualitativ ergibt sich nach Satchell [120] jedoch die folgende Wirksamkeit:



Da nicht in allen Fällen eine Übereinstimmung zwischen der Stärke einer Lewis-Säure und der Ausbeute an Pyrolysekoks nachgewiesen werden kann, müssen Parameter existieren, die das Modell von Starnes et al. nicht berücksichtigt. Müller [6, 121] schlägt vor, die Siedepunkte der verwendeten Metallchloride zu berücksichtigen. Liegt der Siedepunkt unterhalb des Temperaturbereiches der Polyenentstehung ($< 250^\circ\text{C}$), wie das zum Beispiel bei AlCl_3 und SbCl_3 der Fall ist, so verdampft der anorganische Zusatz relativ schnell und reicht im effektiven Temperaturbereich nicht mehr aus, um die Ausbeute an Pyrolysekoks zu steigern und die Aromatenausbeute zu reduzieren. Trotz der eventuell starken Lewis-Acidität handelt es sich nicht um eine Substanz, die die Rauchbildung effektiv reduziert. Hochsiedende Metallchloride sind eventuell wirksamere Katalysatoren der intermolekularen Vernetzung als ihrer Stellung in der Reihe der Lewis-Säuren zukommt, weil sie in der Polymerschmelze aktiv werden können und nicht verdampfen oder sublimieren.

2.6 Mechanismus des thermooxidativen Abbau von PVC

2.6.1 Thermooxidative Zersetzung von reinem PVC

Im Vergleich zur thermischen, nicht-oxidativen Zersetzung wurde bis heute über den Mechanismus der thermooxidativen Zersetzung von PVC eine relativ geringe Anzahl von Arbeiten veröffentlicht. Die durchgeführten Projekte ergeben jedoch, dass im Beisein von Sauerstoff zusätzliche Zersetzungsreaktionen stattfinden, wie beispielsweise die Oxidation von Polyensequenzen [30, 32, 46, 54, 85, 122-124], die Initiation zusätzlicher HCl-Eliminierungsreaktionen durch radikalische Angriffe von Peroxy-Radikalen auf intakte Monomereinheiten [30, 32, 46, 54, 85, 123-124] und Kettenspaltungen („chain scission“)

[30-31, 46, 54, 67, 125-126]. Im Folgenden werden die Vorgänge des thermooxidativen PVC-Abbaus zusammengefasst.

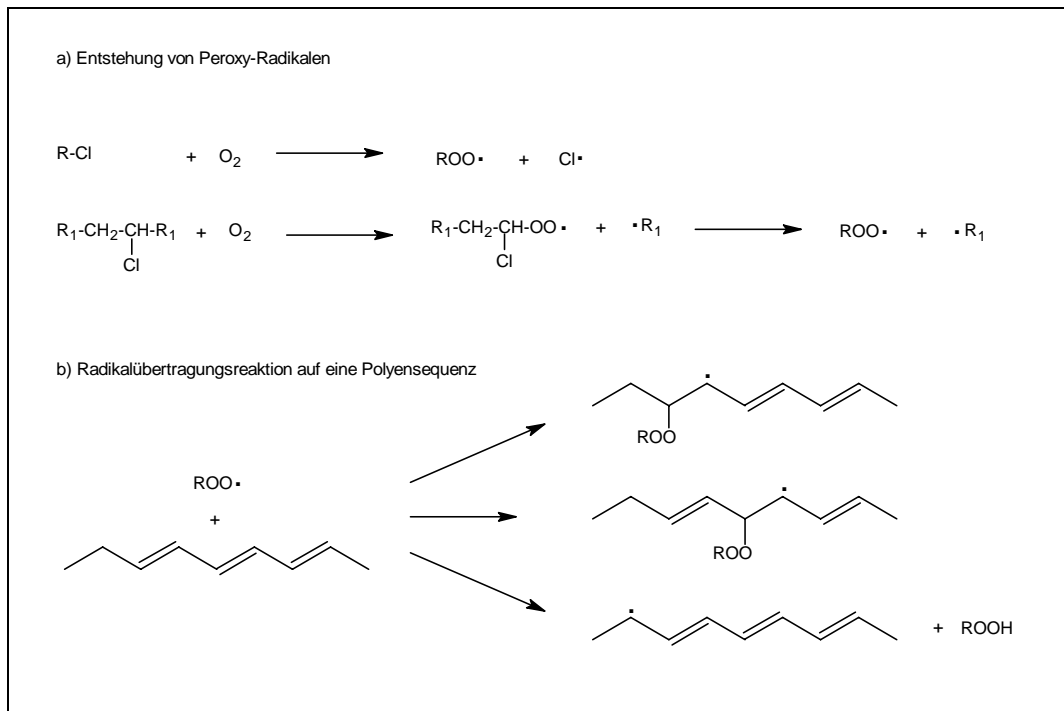


Abbildung 2.23 Einige Reaktionen bei der thermischen PVC-Zersetzung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre [46, 54]

Allgemein wird akzeptiert, dass in Gegenwart von Sauerstoff radikalische Kettenreaktionen eine große Rolle beim thermischen PVC-Abbau spielen [30, 32, 54, 56, 67-68, 85, 123-125, 127-128]. Als Hinweis für radikalische Einflüsse konnte, um nur einen Punkt zu nennen, nachgewiesen werden, dass die Zersetzungsrate von PVC in Gegenwart von Radikalbildner in inerter Atmosphäre ansteigt [129-130]. Dabei unterscheidet sich die wichtige Startphase der Polymerzerersetzung nicht von der Startphase in inerter Atmosphäre [46, 54, 85, 92, 124]. Messbarer HCl-Verlust tritt in oxidativer und nicht-oxidativer Atmosphäre ab der gleichen Temperatur auf und kann mit den in Absatz 2.4.1.1 aufgezählten Reaktionen an regulären und an Defektstrukturen erklärt werden. Nach der Entstehung der ersten konjugierten Polyensequenzen werden Unterschiede der beiden Mechanismen an der Probe sichtbar. Während PVC in inerter Atmosphäre bereits sehr schnell gelblich-braun [32, 64, 125] bis schwarz wird, behält das Polymer in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre eine helle Färbung. Dieser „Bleicheffekt“ von Sauerstoff auf sich thermisch zersetzendes PVC ist seit langem bekannt und kann mit einer radikalischen Oxidation der langen Polyensequenzen und damit bedingter Verkürzung erklärt werden [16, 30, 46, 54, 67-68, 85, 124]. Dies wurde von

einer Reihe von Autoren anhand von UV/VIS-Messungen nachgewiesen [30-31, 46, 54, 67, 85, 122-124]. Eine Auswahl möglicher Reaktionen und Abläufe von oxidativen Prozessen ist in Abbildung 2.23 dargestellt.

In Gegenwart ausreichender Mengen Sauerstoff werden Kohlenwasserstoffradikale sehr schnell in Peroxy-Radikale umgeformt, welche bei der thermooxidativen PVC-Zersetzung die aktiven Spezies sind [30, 46, 54, 67, 124]. Abbildung 2.23 a zeigt beispielhaft zwei mögliche Reaktionen, die zur Entstehung von Peroxy-Radikalen führen. Diese Reaktionen sind Startreaktionen der oxidativen Kettenreaktion, dürfen jedoch nicht mit den Initiierungsvorgängen bei der Dehydrochlorierung von PVC verwechselt werden. Wie in Abbildung 2.23 b dargestellt, sind die langen Polyensequenzen der zersetzenden Polymere in der Lage an allen Stellen des Polyens Peroxy-Radikale zu addieren. Alternativ kann auch die Abstraktion von Wasserstoffatomen zur Ausbildung von Polyenradikalen führen. Diese gelten als relativ stabil, weil das freie Elektron über das konjugierte π -System delokalisiert ist. Die Delokalisation führt außerdem zu einem Anstieg der Anzahl möglicher Thermolyseprodukte (Abbildung 2.24).

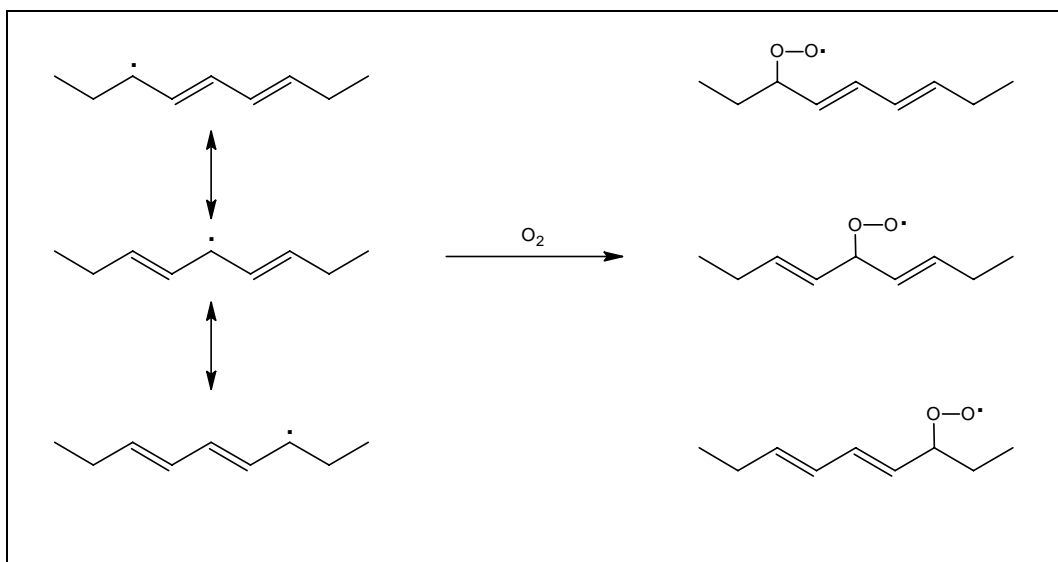


Abbildung 2.24 Oxidation von Polyenen [46, 54]

Prinzipiell muss wie bei der rein thermischen Polyenzersetzung zwischen intermolekularen und intramolekularen Radikalübertragungsreaktionen unterschieden werden. Während bei intermolekularen Reaktionen das Radikal auf eine andere Polymerkette übertragen wird,

kommt es im zweiten Fall zur Reaktion des Peroxy-Radikals mit einer nahen Doppelbindung. Das Resultat sind cyclische Peroxide in Form von 5- oder 6-Ringen (Abbildung 2.25).

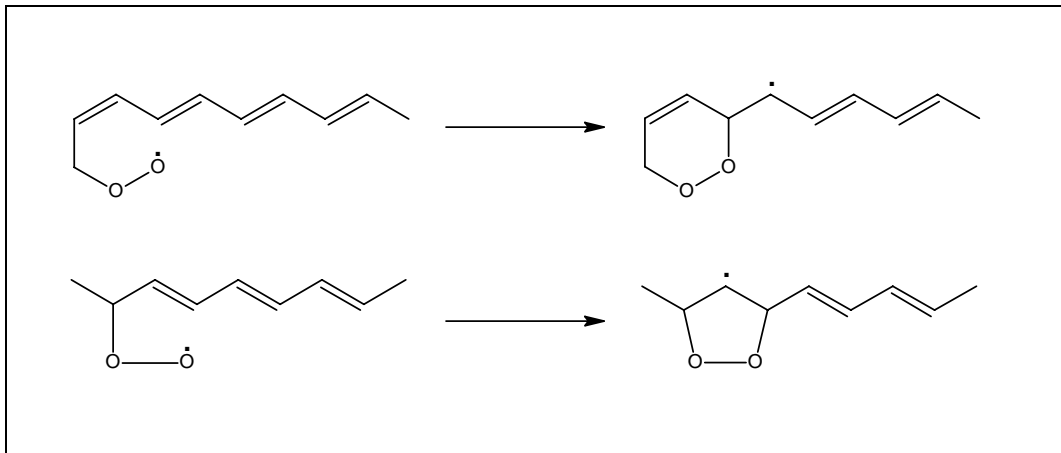


Abbildung 2.25 Intramolekulare Bildung cyclischer Peroxy-Radikale bei der Zersetzung von PVC [46, 54]

Eine Besonderheit des oxidativen PVC-Abbaus ist der Anstieg der Zersetzungsrates mit dem Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Atmosphäre, also die Beschleunigung der Chlorwasserstoffabspaltung [16, 30, 42, 46, 54, 67-68, 85, 122-124, 126, 131-132]. Dabei kommt die katalytische Wirkung zu Beginn der Dehydrochlorierung nicht zum Tragen. Die anfängliche HCl-Eliminierung und Polyenbildung findet mit dem gleichen Mechanismus sowohl in Sauerstoff als auch in inerter Atmosphäre statt. Erst nach der Bildung einer gewissen Konzentration von Polyensequenzen ist eine Geschwindigkeitssteigerung der Dehydrochlorierung von PVC zu beobachten. Die Vorgänge können erklärt werden mit der Bildung und der anschließenden schnellen Zersetzung der Peroxy-Radikale. Diese langlebigen Radikalspezies greifen erneut Monomereinheiten von PVC an und führen zu weiteren Dehydrochlorierungsreaktionen.

Auch die ablaufenden Sekundärreaktionen des oxidativen thermischen PVC-Abbaus unterscheiden sich von den Mechanismen der rein thermischen Zersetzung von PVC. Im Fall der Zersetzung unter inerter Atmosphäre finden praktisch keine Kettenbrüche der Hauptketten („chain scission“) statt [46, 54, 67, 132], wohingegen in Gegenwart von Sauerstoff die Kettenbruchreaktionen der Hauptkette eine wichtige Rolle spielen [46, 132]. In diesem Fall sind wiederum Vernetzungsreaktionen („Crosslinking“) vernachlässigbar [46, 54, 67, 122, 132]. Die Oxidation des sich thermisch abbauenden Polymers mit einer großen Anzahl von Kettenbrüchen führt zu kleinen sauerstoffhaltigen Molekülen, wie zum

Beispiel CO, CO₂, kleinen Alkansäuren, Aldehyden (Abbildung 2.26) et cetera [126, 133]. Unter Zutritt von Luft sind beide konkurrierenden Reaktionen zu beobachten [67, 125]. Welche der beiden Reaktionswege eingeschlagen werden hängt von mehreren Parametern ab, entscheidend jedoch von der Sauerstoffmenge in der Atmosphäre also dem Sauerstoffpartialdruck. Abbildung 2.26 zeigt das Beispiel eines möglichen Reaktionsweges, der zum Bruch der Polymerkette und letztlich zur Ausbildung niedrigmolekularer Thermolysate führt.

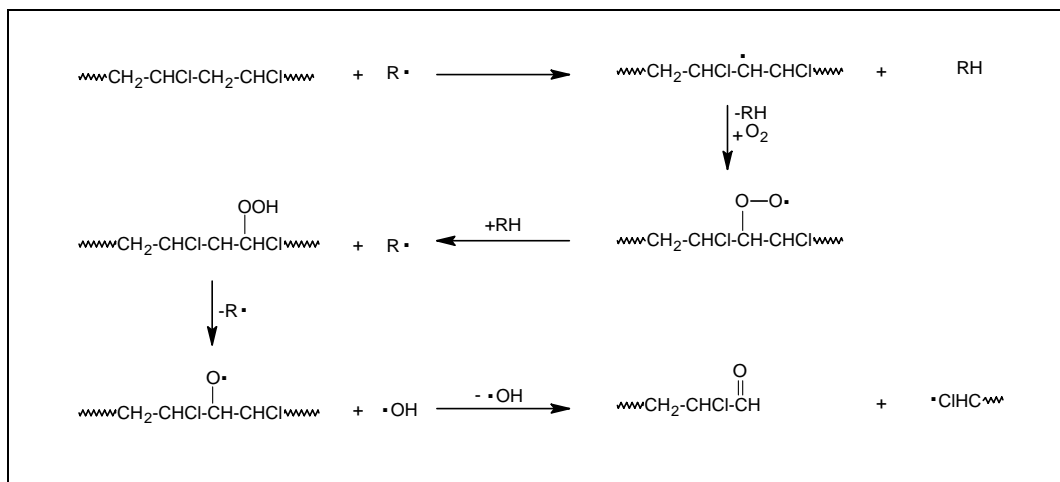


Abbildung 2.26 Mögliche Kettenbruchreaktion bei der thermooxidativen Zersetzung [67]

2.6.2 Thermooxidative Zersetzung von PVC mit Zusatz von Metallen und Metallsalzen

Auch im Fall der oxidativen Zersetzung hat der Zusatz von Metallsalzen und Metalloxiden zu reinem PVC entscheidende Auswirkungen auf den Reaktionsablauf des thermischen Abbaus. So werden schon bei der frühen HCl-Abspaltung im Beisein von Metallstearaten die Induktionszeiten erheblich verlängert [119, 124], obwohl sie wie bereits erwähnt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre insgesamt gegenüber der rein pyrolytischen Zersetzung zunehmen. Ausnahmen sind Verbindungen von Metallen, wie zum Beispiel Zink [119, 124], die aufgrund ihrer hohen Reaktivität in Gegenwart von Chlorid, Metallchloride bilden. Diese verursachen allgemein eine Verkürzung der Induktionszeiten also einen

Geschwindigkeitsanstieg der Dehydrochlorierung bis zu dem Zeitpunkt an dem sie verbraucht sind.

Die zugesetzten Metallverbindungen haben aber auch einen sehr großen Einfluss auf die oxidative Kettenreaktion. So kann ein Stabilisatoreffekt durch die Zerstörung von Peroxiden und Peroxy-Radikalen ausgelöst werden. Die Verbindungen, beispielsweise Metallstearate, verhalten sich wie Antioxidantien. Das führt zu einer Verschiebung des Häufigkeitsverhältnisses von konkurrierenden Vernetzungs- (crosslinking) und Kettenbruchreaktionen (chain scission). Reaktionsabläufe, wie der in Abbildung 2.26 dargestellte, finden nur noch in geringerem Ausmaße statt, weshalb die „crosslinkings“ und somit die Ausbildung von Pyrolysekoks überwiegen können. Diese Zusätze sind rauchhemmend. Zum anderen werden sekundäre HCl-Eliminierungsreaktionen durch die Zerstörung der katalysierenden Peroxide und Peroxy-Radikale verhindert (antioxidativer Effekt) und damit die Auswirkung von Sauerstoff auf die Reaktion der Dehydrochlorierung gehemmt [30, 54, 124]. Die Reihenfolge der Reaktivität der einzelnen Metalle deckt sich im Wesentlichen mit der in Absatz 2.5.2 angegebenen Reihe der Stärken von Friedel-Crafts-Katalysatoren.

2.7 Thermogravimetrische Auswertung der nichtisothermen Kinetik von Abbaureaktionen

Die thermische Zersetzung von Polymeren folgt häufig komplexen Mechanismen, deren Details nur mit großem Aufwand entschlüsselt werden können. Die Kenntnis grundlegender kinetischer Parameter ist sehr hilfreich, um das thermische Verhalten von Polymeren zu beschreiben oder Vorhersagen zur Stabilität von Werkstoffen zu machen [134-136]. Mit Hilfe kinetischer Größen ist es möglich, Vorhersagen zum Verhalten von polymeren Inhaltsstoffen und Additiven (Weichmacher, Flammschutzmittel, etc.) bei thermischer Belastung zu machen [137-140]. Weiterhin können Ansatzpunkte zur Entwicklung neuer Werk- und Inhaltsstoffe erhalten werden.

Die Ausnutzung thermogravimetrischer Daten zur Entwicklung kinetischer Modelle ist ein nützliches Werkzeug, um auf phänomenologischem Weg gültige Modelle für thermische Abbaumechanismen zu finden. Dies geschieht nach dem thermogravimetrischen Prinzip, indem während des Ablaufs eines festgelegten Temperaturprogrammes eine Korrelation von Gewichtsverlustdaten mit der Analysenzeit durchgeführt wird.

Die Bestimmung von kinetischen Parametern, wie zum Beispiel Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen, gelingt prinzipiell mit Methoden, die auf isothermen oder dynamischen TG-Messungen beruhen [15, 24, 141-142]. Dynamische TG-Analysen haben den Vorteil kürzerer Analysenzeiten und besserer Reproduzierbarkeiten. Die Anpassungsgüte eines errechneten kinetischen Modells und der damit verbundenen Parameter verbessert sich bei der Durchführung mehrerer dynamischer TG-Experimente gegenüber dem isothermen Experiment und dem dynamischen Einzelexperiment erheblich

TG-kinetische Analysen behandeln Reaktionen der in (2.3) dargestellten Form.



Bei der kinetischen Beschreibung der Reaktion in (2.3) geht man allgemein von (2.4) aus.

$$\frac{de}{dt} = -U(t, T, e, p) \quad (2.4)$$

mit	t	:	Zeit [s]
	T	:	Temperatur [K]
	e	:	Konzentration des Eduktes
	p	:	Konzentration des Produktes
	$\frac{de}{dt}$:	Geschwindigkeit der Eduktabnahme

Nimmt man an, dass die Umsatzfunktion $U(t, T, e, p)$ durch zwei unabhängige und damit separierbare Funktionen, $k[T(t)]$ und $f(e, p)$, dargestellt werden kann und schaltet man durch eine geeignete Reaktionsführung variable Einflüsse anderer Parameter (Druck, Gas-Zusammensetzung, Flussgeschwindigkeit, etc.) auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, so kann man schreiben:

$$\frac{de}{dt} = k(T)f(e, p) \quad (2.5)$$

Eine vollständige Variablentrennung ist nur für einstufige Reaktionen möglich. Für komplexe, mehrstufige Prozesse kann die Umsatzfunktion $U(t, T, e, p)$ nur mit einem System von Differentialgleichungen beschrieben werden, für das eine Variablentrennung nicht möglich ist. Solche Systeme sind nicht analytisch lösbar. Man kann sich der Lösung jedoch mit einer multivariaten, kinetischen Analyse annähern [143-146]. Für die modellfreie Abschätzung von kinetischen Parametern und für Einstufenprozesse reduziert sich Gleichung (2.5) auf die Form

$$\frac{dx}{dt} = K(T)f(x) \quad (2.6)$$

x berechnet sich mit der Gleichung (2.7) und ist der Umsatzgrad der thermogravimetrisch überwachten Reaktion.

$$x = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 - \omega_E} \quad (2.7)$$

mit:	ω_0	:	Anfangsgewicht der Probe
	ω	:	Aktuelles Probengewicht bei der Zeit t
	ω_E	:	Probengewicht am Ende des betrachtete Reaktionsabschnitts

Die umsatzgradabhängige Funktion, $f(x)$, beinhaltet den Reaktionstyp des betrachteten Prozesses. Sie muss sowohl die Parameter der homogenen chemischen Kinetik als auch anderer, Einfluss nehmender kinetischer Vorgänge, wie zum Beispiel Diffusionsvorgänge und Katalysen, berücksichtigen. Der wohl einfachste, allgemein bekannte Reaktionstyp ist die Reaktion erster Ordnung. Sie kann mit Gleichung (2.8) beschrieben werden.

$$A \rightarrow B; \quad f(x) = (1 - x)^1 \quad (2.8)$$

Die Funktion $k(T)$, welche die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, kann in den meisten Fällen erfolgreich mit der in Gleichung (2.9) angeführten Arrhenius-Gleichung beschrieben werden.

$$k(T) = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.9)$$

mit:	E	:	Aktivierungsenergie einer Reaktion
	A	:	Präexponentialfaktor
	R	:	Allgemeine Gaskonstante ($R=8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) [107]

Für komplexe Abbaureaktionen wird oft eine globale Aktivierungsenergie, also ein Mittelwert der Aktivierungsenergien sämtlicher Reaktionen, berechnet [24].

2.7.1 Modellfreie Schätzung der Aktivierungsenergie von Abbaureaktionen

Ausgangspunkt jeder TG-kinetischen Analyse ist die Abschätzung der Aktivierungsenergie E des interessierenden Gewichtsabbaus. Zu diesem Zweck wurden viele verschiedene Methoden der Analyse von thermogravimetrischen Daten entwickelt [6]. Im Folgenden werden die zwei am meisten akzeptierten Methoden, die Friedman- [147] und die Ozawa-Flynn-Wall-Analyse [24, 148-149] beschrieben. Bei beiden handelt es sich um so genannte Isoumsatzmethoden,

die mit einem Datensatz von verschiedenen nichtisothermen TG-Messungen arbeiten. Sie nutzen die Tatsache, dass thermische Reaktionen der in (2.3) dargestellten Art gleichen Umsatz bei verschiedenen Temperaturen erreichen, wenn mehrere TG-Experimente mit unterschiedlichen, linearen Heizraten durchgeführt werden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.27 das Beispiel mehrerer TG-Kurven dargestellt, die unter Variation der linearen Aufheizrate von einer PVC-Probe erhalten wurden.

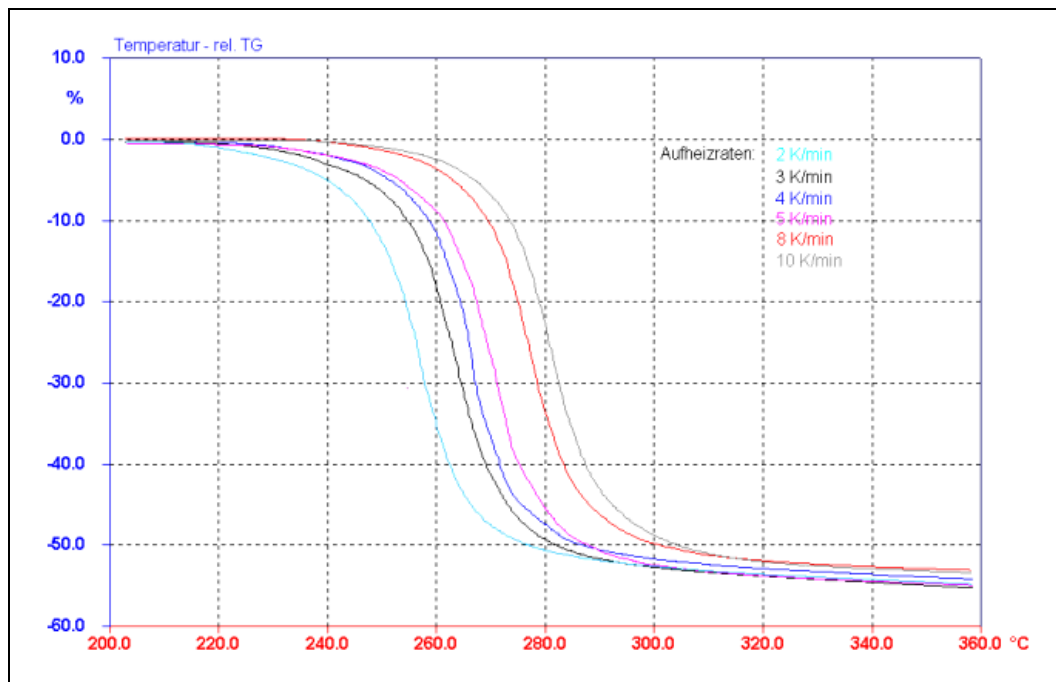


Abbildung 2.27 Thermogravimetrische Analyse der ersten Zersetzungsstufe einer PVC-Probe unter synthetischer Luft mit Variation der Aufheizraten

Der Vorteil beider Methoden ist, dass sie eine modellfreie Schätzung der Aktivierungsenergie ermöglichen, also das kinetische Modell einschließlich Reaktionstypen nicht bekannt sein muss.

2.7.1.1 Friedman-Analyse

Sowohl die Friedman-, als auch die Ozawa-Flynn-Wall-Analyse gehen von der Gültigkeit der Gleichungen (2.6) und (2.9) aus. Nach Friedmann [147] ergibt Logarithmieren den in (2.10) beschriebenen Ausdruck.

$$\lg\left(\frac{dx}{dt}\right) = \lg A + \lg[f(x)] - \frac{E}{RT} \quad (2.10)$$

Trägt man den Logarithmus der Umsatzrate $\lg \frac{dx}{dt}$ bei konstantem Umsatz x_j (Isoumsatz) als Funktion der reziproken Temperatur $\frac{1}{T}$ auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung $-\frac{E}{R}$ man die Aktivierungsenergie des Gewichtsverlustes bestimmen kann. Bei der Auftragung der logarithmierten Umsatzraten für eine größere Anzahl konstanter Umsätze entsteht der in Abbildung 2.28 enthaltene, so genannte Friedman-Plot. Bestandteil dieses Plots sind die Isoumsatzgeraden, deren Steigung proportional zur Aktivierungsenergie bei einem gewählten und konstanten Umsatz x_j ist.

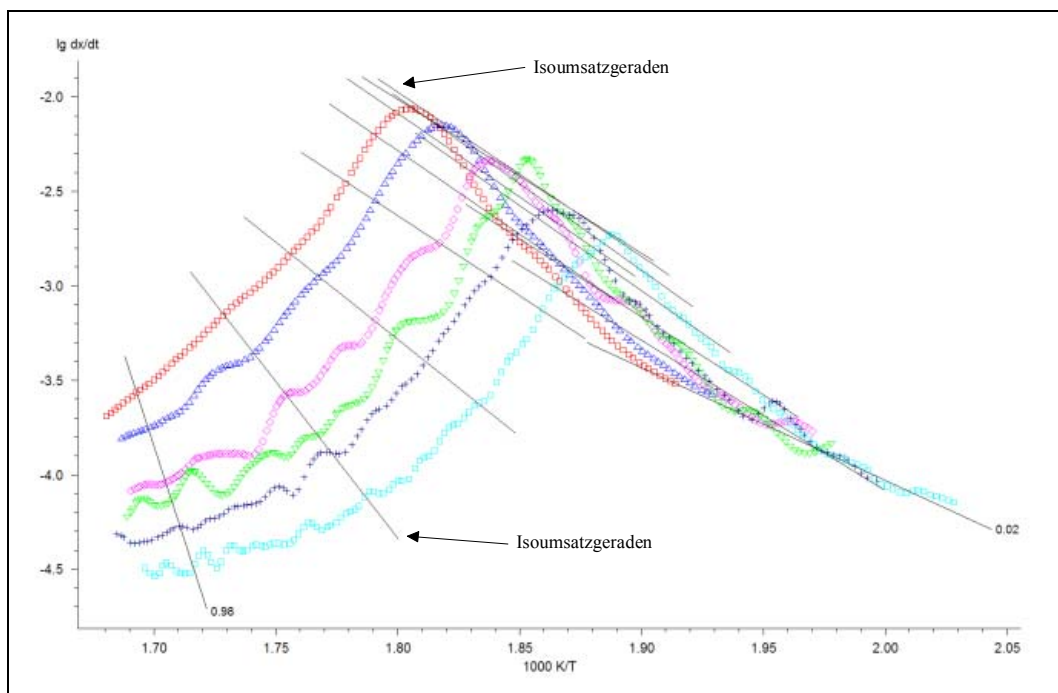


Abbildung 2.28 Friedman-Plot für die DHCL-Stufe bei der thermischen Zersetzung von Probe 6

Für eine Reaktion erster Ordnung kann man durch Umstellen von Gleichung (2.10) und nach Einsetzen von $f(x) = (1 - x)$ ebenfalls sehr einfach Schätzwerte für $\lg A$ erhalten.

Bei den meisten thermischen Zersetzungsreaktionen, beispielsweise von Polymeren, sind die Aktivierungsenergien abhängig vom Umsatzgrad der Reaktion. Um dies auf einfache Weise

sichtbar zu machen, kann man die errechneten Aktivierungsenergien als Funktion des Umsatzgrades graphisch darstellen. Eine solche Darstellung ist Bestandteil der Friedman-Analyse und als Beispiel für die thermooxidative Zersetzung von Hart-PVC mit Zusatz von 2 % ZnS (NP2) in Abbildung 2.29 dargestellt.

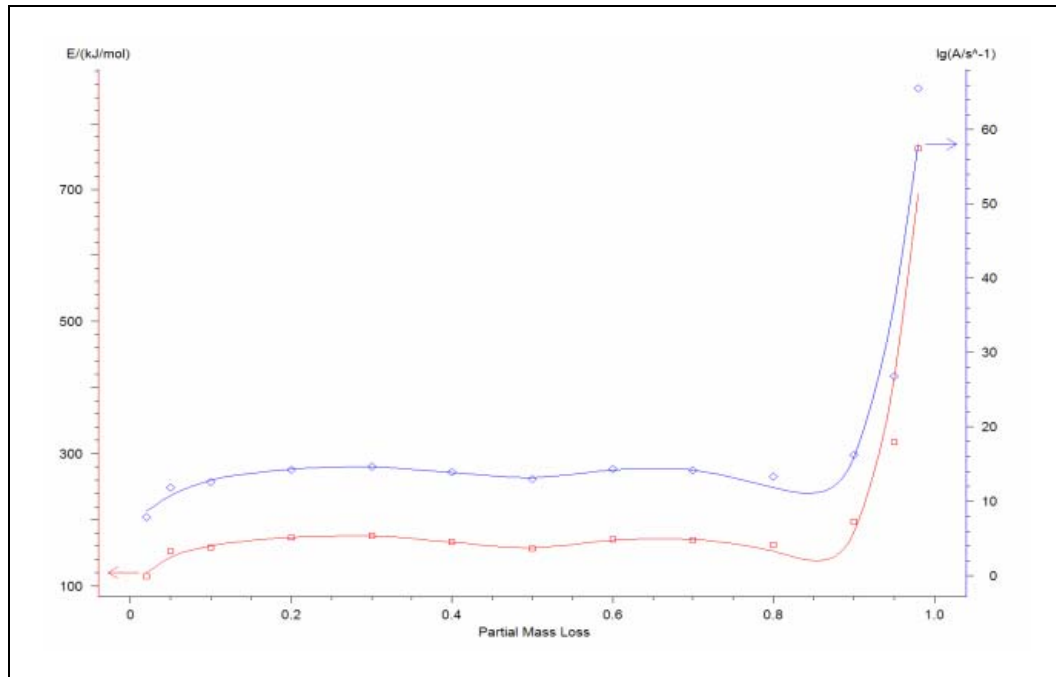


Abbildung 2.29 Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor der thermischen Zersetzung von Hart-PVC mit 2 % ZnS unter Luft als Funktion des Umsatzgrades

Zusätzlich enthält die Graphik eine Schätzung für $\lg A$, die aber nur für eine Reaktion erster Ordnung möglich und ebenfalls umsatzgradabhängig ist.

Die graphische Darstellung der Friedman-Analyse liefert neben den Aktivierungsenergien und den Präexponentialfaktoren A noch weitere Informationen zur thermogravimetrisch überwachten Reaktion. So gilt es als Hinweis auf eine autokatalytisch aktivierte Reaktion, wenn auf der Seite großer $1000/T$ -Werte die Steigung der Isoumsatzgeraden kleiner ist als die Steigung des Graphen, der durch die Verbindung der experimentellen Punkte entsteht. Bei dem Beispiel in Abbildung 2.28 trifft dies zu.

Besteht eine deutliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Umsatzgrad, so kann auf einen komplexen Reaktionsweg geschlossen werden. Existiert zwischen $x_j=0$ und $x_j=1$ mehr als ein Maximum, gilt das als Hinweis auf eine mindestens zweistufige Reaktion.

2.7.1.2 Ozawa-Flynn-Wall-Analyse

Die Ozawa-Flynn-Wall-Analyse wird zur Absicherung der Daten aus der Friedmann-Analyse durchgeführt. Sie arbeitet ebenfalls mit mehreren Kurven, die bei unterschiedlichen aber konstanten Aufheizraten, β , erhalten wurden. Man spricht von einer integralen Auswertemethode, da im Gegensatz zur Methode von Friedmann mit der integrierten Form von (2.6) gearbeitet wird. Bei konstanter Heizrate, $\beta = \frac{dT}{dt} = \text{konstant}$, erhält man durch Integration die Gleichung (2.11).

$$G(x) = \int_0^x \frac{dx}{df(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_E} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (2.11)$$

T_0 kann gleich Null gesetzt werden, wenn die Starttemperatur so gewählt wird, dass sie unter dem ersten messbaren Gewichtsverlust der Probe liegt. T_E ist die Endtemperatur des betrachteten Reaktionsausschnittes. Bei dieser Temperatur besitzt die Probe das Gewicht, w_E .

Mit Hilfe der Substitution $z = \frac{E}{RT}$ erhält man nach partieller Integration und anschließender Logarithmierung die Gleichung (2.12).

$$\ln G(x) = \ln \left(\frac{AE}{R} \right) - \ln \beta + \ln p(z) \quad (2.12)$$

mit
$$p(z) = \frac{e^{-z}}{z} - \int_{\infty}^z \frac{1}{z} e^{-z} dz \quad \text{und} \quad z = \frac{E}{RT}$$

Das Integral ist nicht geschlossen lösbar. Mit der in Gleichung (2.13) dargestellten Reihenentwicklung ist aber eine Approximation möglich.

$$p(z) = e^{-z} z^2 \left[1 - \left(\frac{2!}{z} \right) + \left(\frac{3!}{z^2} \right) - \left(\frac{4!}{z^3} \right) \dots + (-1)^n \left(\frac{(n+1)!}{z^n} \right) + \dots \right] \quad (2.13)$$

Zum Beispiel benutzen Coats und Redfern [150] eine Näherung, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird. Eine weitere Näherung ist die von Doyle [142, 151-152] mit

$\ln p(z) = -2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT}$, die auf empirischem Wege erhalten wurde. Durch Einsetzen und Umstellen erhält man Gleichung (2.14).

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE}{R} \right) - G(x) - 2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (2.14)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass man die Aktivierungsenergien ebenfalls modellfrei bestimmen kann, indem man bei einer Serie von thermogravimetrischen Messungen mit verschiedenen, konstanten Heizraten β_i und einem festgelegten Umsatzgrad, $x_i = x_k$, die reziproke Temperatur bestimmt. Die graphische Auftragung ergibt für jeweils einen Umsatzgrad, x_i , eine Gerade. Unter Einbeziehung von mehreren x_i ergibt sich, wie in Abbildung 2.30 am Beispiel von PVC dargestellt, eine Geradenschar. Der Anstieg der Geraden beträgt $m = -0,4567 \frac{E}{R}$ ist damit direkt proportional zur Aktivierungsenergie.

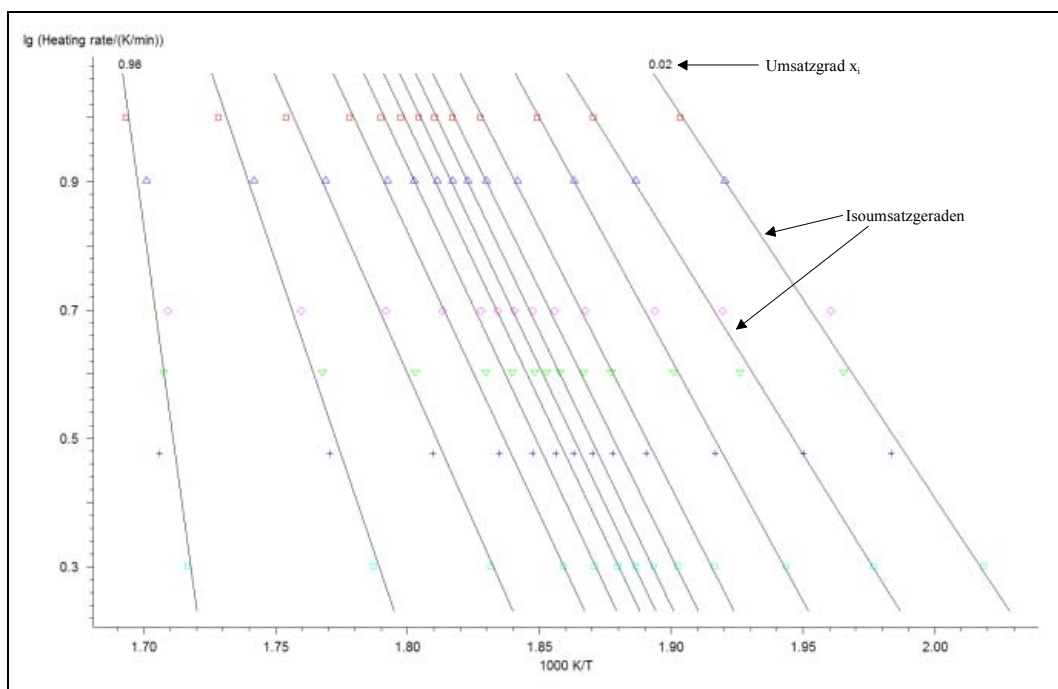


Abbildung 2.30 Ozawa-Flynn-Wall-Analyse der DHCL-Stufe bei der thermooxidativen Zersetzung einer PVC-Probe

Jede der Isoumsatzgeraden steht für die Aktivierungsenergie der Reaktion bei dem entsprechenden Umsatzgrad. Für die Annahme einer Reaktion erster Ordnung und durch

Mittelung aller verwendeten Heizraten kann man mit Gleichung (2.14) erneut $\lg A$ für die einzelnen Umsätze berechnen. Die Auftragung der Aktivierungsenergie und des $\lg A$ gegen den Umsatzgrad der thermischen Abbau-Reaktion ergibt eine Darstellung, die der in Abbildung 2.29 ähnlich ist.

Ist die Aktivierungsenergie unabhängig vom Umsatzgrad, dann verlaufen die Geraden im Ozawa-Flynn-Wall-Diagramm für den betrachteten Reaktionsabschnitt parallel. Umgekehrt weist eine Änderung der Steigung der Geraden auf einen Wechsel im Reaktionsmechanismus hin. Das zur Beschreibung der Reaktion benötigte kinetische Modell ist dann mindestens zweistufig.

2.7.1.3 Multivariate kinetische Analyse

Das zu bestimmende kinetische Modell beinhaltet sowohl das ablaufende Reaktionsschema (zum Beispiel $A \rightarrow B \rightarrow C$ für eine zweistufige Folgereaktion) als auch die Festlegung eines Reaktionstyps für jeden einzelnen Reaktionsschritt. Ein großer Teil des Modells steckt damit in der Funktion $f(e, p)$ aus Gleichung (2.5), die noch bestimmt werden muss. Dabei sollen nach der Festlegung auf ein kinetisches Modell alle zugehörigen Parameter so bestimmt werden, dass das TG-Experiment möglichst umfassend beschrieben wird.

Man geht im Allgemeinen so vor, dass zunächst festlegt wird, wie viele Stufen die ablaufende Reaktion minimal besitzt. Anhaltspunkte für eine individuelle Entscheidung erhält man aus der Auftragung der geschätzten Aktivierungsenergie gegen den Umsatzgrad. Für jede der festgelegten Stufen bestimmt man einen konkreten Reaktionstyp, um anschließend eine multivariate nichtlineare Kurvenanalyse durchzuführen, bei der eine möglichst genaue Anpassung des errechneten Modells an die experimentell ermittelten TG-Kurven erfolgen soll. Startwerte sind dabei die modellfrei ermittelten Parameter für die Aktivierungsenergie und $\lg A$. Nach der Bestimmung der Reaktionstypen mit der besten Anpassungsgüte kann untersucht werden, ob eine Erweiterung des kinetischen Modells um eine bis mehrere Reaktionsstufen zu einer besseren Anpassungsgüte führt. Dabei muss ein Kompromiss zwischen der Rechenzeit und der statistischen Genauigkeit des Modells gefunden werden.

Die Entscheidung für ein multivariates nichtlineares Auswerteverfahren zur Ermittlung eines kinetischen Modells erfolgt, weil durch die Zusammenführung von mehreren dynamischen TG-Messungen mit unterschiedlicher Heizrate hohe Anpassungsraten für das zutreffende Modell erreicht werden. Andere Methoden führen stattdessen zu einer Auswahl mehrerer möglicher Modelle, die ähnliche Anpassungsgüten besitzen.

Da die Differentialgleichungen von komplexeren kinetischen Modellen nicht mehr linear lösbar sind, wird auf nichtlineare Regression zurückgegriffen. Allerdings können zur Annäherung der kinetischen Parameter nur iterative Verfahren eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wird spezielle Software zur kinetischen Analyse verwendet. Zum Beispiel arbeitet die Software Netzsch Thermokinetics zur Approximation der kinetischen Parameter mit einem RUNGE-KATTA-Verfahren 5.ten Grades unter Verwendung der PRICE-DORMAND-Einbettungsformel zur automatischen Ermittlung der Stützstellenzahl. Zur Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate, LSQ, wird ein hybrides Verfahren eingesetzt, das eine Kombination von einem ableitungsfreien, regularisierten GAUSS-NEWTON-Verfahren nach MARQUARDT mit einer Schrittlängenoptimierung darstellt [143].

Das Verfahren der Iteration wird abgebrochen, wenn eine vorgegebene Zahl an Iterationszyklen abgelaufen ist oder eine relative Genauigkeitsschranke für die berechneten Parameter unterschritten wird.

Als statistisches Maß zur Überprüfung der Anpassungsgüte kinetischer Parameter (Aktivierungsenergie, $\lg A$, etc.) werden die Standardfehler, $t \cdot S(a_j)$, der berechneten, optimalen Parameterwerte angegeben [143]. Über den T-Wert werden ein Vertrauensniveau und der Freiheitsgrad berücksichtigt. Die gewerteten Standardfehler, $t \cdot S(a_j)$, beschreiben daher die Abweichungen, die der errechnete Parameter mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % maximal besitzt. Der zu berücksichtigende t-Wert kann Tabellenwerken entnommen werden oder wird in der Berechnungs-Software für die entsprechende Anzahl der Freiheitsgrade mit dem Ergebnis ausgegeben.

3 Problemstellung

Um brandschutzrechtliche Anforderungen zu erfüllen, müssen polymere Werkstoffe mit Flammschutzmitteln versehen werden. Ihre Aufgabe ist es, die Entstehung von brennbaren Gasen oder deren Entflammung zu verhindern, indem sie auf unterschiedliche Weise in den Mechanismus der thermischen Zersetzung eingreifen. Als Flammschutzmittel für den Einsatz in weich gemachtem PVC wird häufig Antimontrioxid (Sb_2O_3) verwendet.

In Voruntersuchungen zur thermischen Zersetzung konnte ebenfalls eine flammhemmende und rauchmindernde Wirkung von Zinksulfid (ZnS) beim Einsatz in PVC festgestellt werden. Durchgeführte Studien an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg haben ergeben, dass die zugesetzte Zinkmenge im Gegensatz zum Sb_2O_3 im Brandfall in der kondensierten Phase verbleibt [153]. Die thermische Zersetzung von PVC wird also in der festen Phase beeinflusst. Die Ergebnisse einer ausgedehnten Literaturrecherche führten zu der Vermutung, dass durch den Zusatz von ZnS und anderen Metallverbindungen zu PVC im Verlauf der Dehydrochlorierung die Vernetzung von Polymerketten gefördert wird. Die Entstehung von flüchtigen, brennbaren Verbindungen würde als Konkurrenzreaktion vermindert werden. Nach der Ausbildung eines diffusionshemmenden und stabilen vernetzten Restes werden in der zweiten Stufe der Polymerzerersetzung die Entstehung und der Austausch von brennbaren Gasen mit der sauerstoffhaltigen Atmosphäre erschwert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte geklärt werden, ob es einen Einfluss von ZnS auf die Vernetzungsreaktionen von PVC zum Zeitpunkt der Dehydrochlorierung gibt und wie der Mechanismus des Einflusses ist. Zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragen sollte erneut die Stoffbilanz der ZnS - und Sb_2O_3 -haltigen Proben untersucht werden sowie verschiedene Verfahren der thermischen Analyse herangezogen werden. Zudem sollten durch geeignete Beobachtungsverfahren die Oberflächenveränderungen der Proben bei thermischer Beanspruchung verfolgt werden. Alle thermischen Belastungen sollten sowohl unter Sauerstoffzutritt als auch unter Argonatmosphäre erfolgen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Analysemethoden, Versuchsaufbauten und Verfahren

4.1.1 Ausschlusschromatographie mit Streulichtdetektion

Die Molmassenverteilung des PVC, das für die Herstellung der Proben Verwendung findet, wird mit Hilfe der Kopplung Ausschlusschromatographie-Dreiwinkelstreulichtphotometrie („Size Exclusion Chromatography – Triple Angle Laser Light Scattering“, abgekürzt „SEC-TALLS“) unter Ausnutzung der Gesetze der statischen Lichtstreuung gemessen.

Streulichtmessungen werden seit ungefähr 15 Jahren verstärkt in der Polymeranalytik eingesetzt. Die Lichtstreuung ist eine absolute Messtechnik, da die Streustrahlung, die in den Experimenten gemessen wird, eine direkte Funktion der mittleren Molmasse und Größe der analysierten Teilchen ist. Das bedeutet, dass die Intensität des gestreuten Lichtes beim Streuwinkel $\theta=0^\circ$ direkt proportional zur Molmasse ist. Es sind keine Vorkenntnisse über die chemische Zusammensetzung oder über die Struktur (molekulare Konformation) der Analyten erforderlich, wie es bei der Anwendung relativer oder viskositätsbasierender Methoden der Molmassenbestimmung der Fall ist. Eine Kalibrierung mit Modellsubstanzen ist nicht erforderlich. Die theoretischen Grundlagen der Molmassenbestimmung mit Hilfe von statischer Lichtstreuung sollen im Verlauf dieser Arbeit nicht näher behandelt werden. Sie können der Literatur entnommen werden [154-156].

Bei dem verwendeten Versuchsaufbau handelt es sich um ein zusammengesetztes System für die Ausschlusschromatographie mit anschließender Streulichtdetektion. Abbildung 4.1 zeigt eine graphische Darstellung des „SEC-TALLS“-Messaufbaus. Die Bezeichnungen und Hersteller der eingesetzten Geräte können der Auflistung in Tabelle 4.1 entnommen werden.

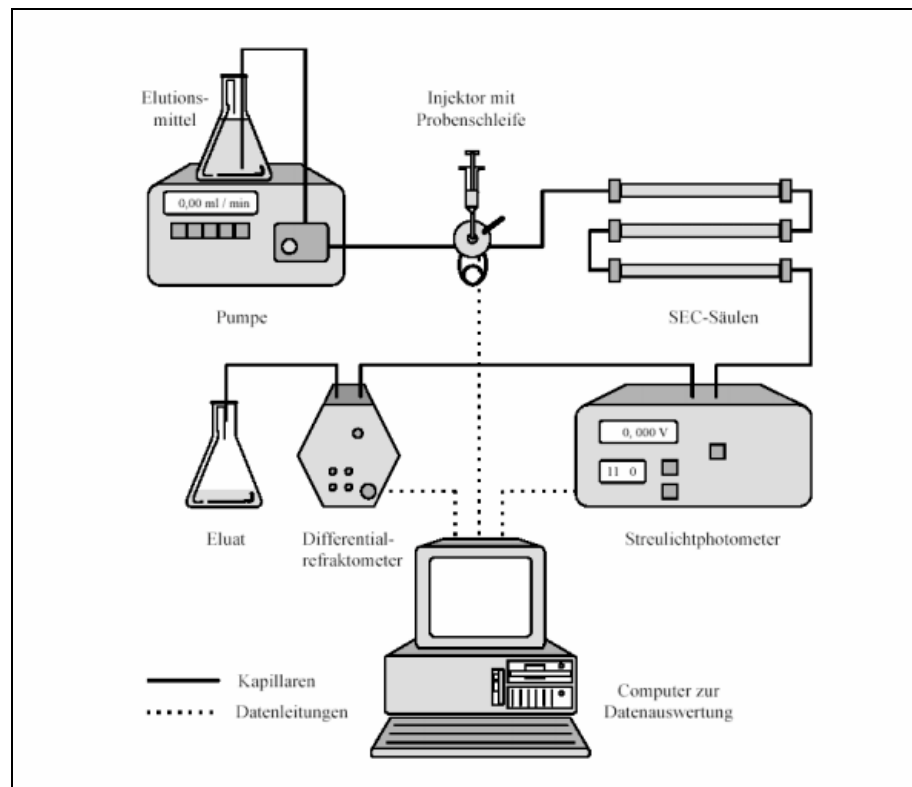


Abbildung 4.1 SEC-TALLS Aufbau [156]

Tabelle 4.1 Verwendete Geräte zur Bestimmung der Molmassenverteilung

Gerätebezeichnung	Typ / Hersteller
HPLC-Pumpe	S1000 / Sykam
Probenaufgabeventil	7125 / Rheodyne
Säulenkombination	HEMA40, HEMA100, HEMA1000 / MZ Analysentechnik
Mobile Phase	THF Chromasolv® / Riedel-de Haën
DRI-Detektor (DRI = Differential Refractive Index)	Optilab Multiref 902b / Wyatt Technology
Streulichtphotometer-Detektor	miniDawn Tristar / Wyatt Technology

Das Ergebnis der Molmassenbestimmung wird ausgedrückt als Gewichtsmittel der Molmassenverteilung M_w und mit der Polydispersität $d=M_w/M_n$. Der Ausdruck M_n beschreibt das Zahlenmittel der Molmassenverteilung.

4.1.2 Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Glasübergangstemperatur T_g ist eine charakteristische Umwandlungstemperatur für Polymere. Sie kennzeichnet nach DIN 51007 E [157] die Temperatur, bei der ein reversibler Übergang von amorphen glasartigen oder teilkristallinen Substanzen in eine gummiartige bis zähflüssige Schmelze stattfindet [107]. Beim Erreichen der Glasübergangstemperatur ändern sich viele physikalische Kenngrößen, wie zum Beispiel die Wärmekapazität, sprunghaft. Diesen Umstand macht man sich für die Messung des Glasübergangs mittels DSC zunutze.

Die Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie ist als thermoanalytisches Messverfahren unter anderem in der DIN 51 007 [157] und der DIN 53765 [158] beschrieben und standardisiert. Mit ihr werden endotherme (Schmelzen, Glasübergänge, chemische Reaktionen, usw.) und exotherme Wärmeübergänge (Kristallisationen, chemische Reaktionen, Mischungsvorgänge usw.) ermittelt und quantifiziert. Es handelt sich um ein vergleichendes Messverfahren, das mit einer Zwillingsanordnung von Probe und einer im Temperaturmessbereich inerten Referenzprobe (meistens ein leerer Tiegel) arbeitet. Beide Proben sind einem Ofen auf einem Metallblock mit konstanter, großer Wärmekapazität und hoher Wärmeleitfähigkeit platziert [159]. Zur Analyse wird die Ofentemperatur über ein definiertes Temperaturprogramm erhöht. Der vom Ofen ausgehende Wärmestrom wird am Messfühler entlang einer definierten Wärmeleitstrecke an den Probe- und Referenz-Behälter geführt. Die treibende Kraft für den Wärmestrom ist der Temperaturunterschied über dem Wärmewiderstand. Im Falle einer Probe aus Referenzmaterial mit gleicher Masse wie die Referenz, sind die Wärmeübergänge zwischen Wärmewiderstand und Probe sowie zwischen Wärmewiderstand und Referenz identisch. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ΔT ist gleich Null. Wird eine nicht inerte Probe gemessen, dann laufen in der Probe thermische Vorgänge mit Wärmetönung ab. Dann entspricht der Wärmestrom zur Probe dem Unterschied beider Wärmeströme. Dieser ist wiederum proportional zur erfassten Temperaturdifferenz. Das eigentliche Messsignal ist aber eine zur Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz proportionale Spannung.

Weitere Grundlagen und Beschreibungen der DSC finden sich in der entsprechenden Literatur [159]. Für die Charakterisierung der Proben in dieser Arbeit steht ein Wärmestrom-Differenzkalorimeter DSC 204 Phoenix[®] mit einem TASC 414/3A Controller der Firma Netzsch Gerätebau GmbH zur Verfügung.

4.1.3 Bestimmung des Limiting Oxygen Index (LOI)

Für die Bestimmung der LOI-Werte in dieser Arbeit wird das in Abbildung 4.2 dargestellte Gerät „FTA Flammability Unit“ der Firma Stanton Redcroft benutzt. Zur Herstellung der Prüfkörper werden die Proben in Stücke mit den Abmessungen 8,0 x 1,0 x 0,4 cm geschnitten und vertikal in dem LOI-Reaktionskammer eingespannt. In groben und dann in feineren Schritten wird sich dem Sauerstoffindex, LOI, durch Zufügen von Sauerstoff in den Stickstoffgasstrom angenähert. Bei Erreichen des gesuchten Wertes muss bei einer Beflammung von oben die Flamme länger als 180 Sekunden ohne äußere Unterstützung brennen. Zur Bestätigung des gefundenen Wertes wird mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Der Wert des LOI für die erhaltene Gaszusammensetzung, bei der die Probe gerade brennt, kann mit Hilfe der Gleichung (2.1) berechnet werden.



Abbildung 4.2 LOI-Messinstrument "FTA Flammability Unit" der Firma Stanton Redcroft

4.1.4 Elementanalysen zur Untersuchung der thermischen Zersetzung von PVC

4.1.4.1 Apparatur zur Thermolyse von PVC-Proben

Mit Hilfe der Apparatur aus Abbildung 4.3 kann untersucht werden, wie sich die Zusammensetzung von PVC-Proben verändert, wenn sie einer kontrollierten Temperaturbehandlung unterzogen werden. Die Elementverteilung in den einzelnen Phasen des reagierenden Systems kann ebenfalls beobachtet werden. Die Apparatur besteht aus einem geregelten Quarzröhrenofen der Firma Heraeus, der auf Temperaturen bis ungefähr 700 °C beheizt werden kann. Der Ofen wird mit kleinen Keramikscheffchen beschickt, welche die zu untersuchende Probe enthalten. Da die thermostatische Regelung des Ofens mit einem Thermoelement außerhalb des die Probe tragenden Quarzrohres arbeitet, wird direkt neben dem Probenscheffchen ein Thermoelement vom K-Typ installiert. Auf diese Weise kann die Temperatur an der Probe genau bestimmt werden. Die Ofenatmosphäre ist im einfachsten Fall Luft und wird mit einem Fluss von ca. 20 l/h über die Probe geführt. Das hat den Vorteil, dass die entstehenden Gase zum Zeitpunkt ihres Freiwerdens aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Rauchgaspartikel werden an Quarzwolle herausgefiltert und die Gase durch drei Waschflaschen mit unterschiedlichen Absorptionslösungen geleitet. Damit besteht die Möglichkeit, die entstehenden Thermolysegase auf ihre Zusammensetzung zu analysieren.

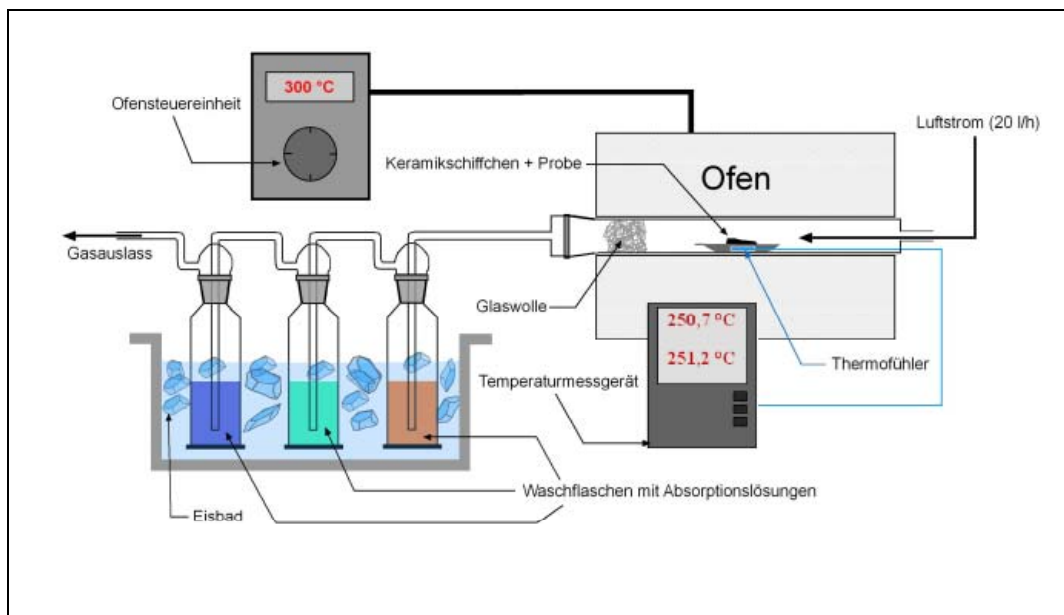


Abbildung 4.3 Apparatur zur Thermolyse von PVC für elementanalytische Betrachtungen

Nach dem durchgeführten Experiment kann der feste Thermolyserückstand weiterverarbeitet und einer der folgenden Analysemethoden zugeführt werden.

4.1.4.2 Bestimmung der Verteilung von Zink, Antimon und Calcium

Bei der Bestimmung der Elemente Zink, Antimon und Calcium werden die Proben in dem experimentellen Aufbau, der in Abbildung 4.3 schematisiert ist, bei verschiedenen Temperaturen thermisch zersetzt. Nach erfolgter Thermolyse werden sowohl die Absorptionslösungen als auch die Thermolyserückstände analysiert und die entsprechenden Metallgehalte bestimmt. Als Absorptionslösungen werden einprozentige Salpetersäure, hochreines Wasser und 0,24 molare Natronlauge verwendet. Die Lösungen werden nach der Thermolyse vereinigt, angesäuert und direkt auf die drei Metalle analysiert. Als Methode zur Quantifizierung der Elemente dient die ICP/OES (Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry). Als Plasmagas wird Argon verwendet.

Um die festen Thermolyserückstände und die ursprünglichen Proben in Lösung zu bringen, wird ein Mikrowellendruckaufschluss durchgeführt. Bei einem Mikrowellendruckaufschluss findet eine effektive Energieeinkopplung in die Probe und das Lösungsmittel statt, indem Ionen und polare Moleküle mit der elektromagnetischen Strahlung im Bereich von 915 MHz bis 22.125 MHz wechselwirken. Dadurch gelangt die Energie ohne Verzögerung an die Probe [160-161]. Je nach Lösungsmittel werden Temperaturen von bis zu 300 °C erreicht, was eine Verkürzung der Aufschlusszeiten bewirkt und ein wirksames Lösen oft erst ermöglicht. Nach dem Probenaufschluss kann die Analyse mittels ICP/OES erfolgen.

Als Aufschlusssystem wird eine Mikrowelle mls 1200 mega mit mega 240 Controller der Firma Milestone und Gefäßen aus Teflon[®] verwendet. Als ICP/OES steht ein Plasma 40 Emissions-Spektrometer der Firma PerkinElmer zur Verfügung.

4.1.4.3 Coulometrische Bestimmung des Schwefelgehaltes

Unter dem Begriff Coulometrie wird eine Gruppe von Analysenmethoden gesammelt, bei denen ein Analyt elektrochemisch zwischen einer Arbeits- und einer Gegenelektrode in eine andere Oxidationsstufe überführt wird. Alternativ kann ein Reagenz zur Umsetzung mit einem Analyten elektrolytisch erzeugt werden. Die dafür benötigte Ladungsmenge Q ist der Stoffmenge des umgesetzten Analyten proportional und wird zur Berechnung der Analytkonzentration verwendet. Da bei hundertprozentiger Stromausbeute und ohne parallel ablaufende Nebenreaktionen eine Kalibration mit Referenzstandards nicht notwendig ist, spricht man von einer Absolutmethode.

Die theoretischen Grundlagen der Coulometrie [162-165] beruhen auf dem Faradayschen Gesetz. Es beschreibt den Zusammenhang zwischen der bei einer Elektrolyse umgesetzten Stoffmenge n und dem in der Reaktionszeit, t , benötigten elektrischen Strom, I , bzw. der Ladungsmenge, Q .

$$n = \frac{\int Idt}{zF} = \frac{Q}{zF} \quad (4.1)$$

n = umgesetzte Stoffmenge in mol

I = Stromstärke in A

t = Zeit in s

z = Anzahl der pro Teilchen umgesetzten Elektronen

F = Faraday-Konstante (96485,3 As/mol) [107]

Q = Ladungsmenge in As

Die Methode der coulometrischen Titration zur Analyse des Gesamtschwefelgehaltes in Feststoffen und Flüssigkeiten ist ein Beispiel für ein indirektes coulometrisches Verfahren und beruht letztlich auf der kathodischen Generierung von Hydroxid-Ionen [166]. Für die Schwefelbestimmungen der festen Thermolyserückstände wird ein CS30HT der Firma Behr Labor-Technik in Düsseldorf verwendet. Das CS30HT besteht aus der Kombination eines Hochtemperatur-Röhrenofens und einem mikroculometrischen Titrierstand.

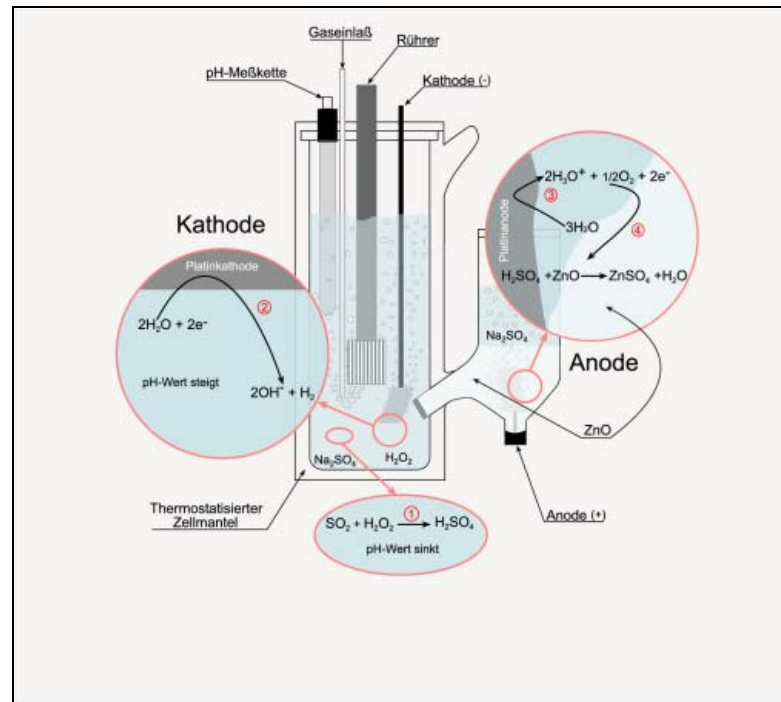


Abbildung 4.4 Titrationszelle eines coulometrischen Schwefelanalysators (CS30HT) mit den wichtigsten Reaktionen [166]

Das darin verwirklichte Messprinzip geht von der Verbrennung einer Probe im Sauerstoffgasstrom bei einer Temperatur von typischerweise 1350 °C aus. Bei der hohen Verbrennungstemperatur erfolgt die schnelle und quantitative Oxidation sämtlicher Schwefelbestandteile der Probe zu SO_2 . Die Reaktionsgase werden getrocknet und nach der Abtrennung von störendem Chlorwasserstoff in die Titrationszelle geleitet, die in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt ist. Sie besteht aus einem Anoden- und einem thermostatisierten Kathodenraum, wobei beide Halbzellen mit Hilfe eines keramischen Diaphragmas leitend miteinander verbunden sind. Der Kathodenraum enthält eine wässrige Lösung von Na_2SO_4 und einigen Millilitern 30 prozentigem Wasserstoffperoxid und ist auf einen pH-Wert von 4,2 voreingestellt.

Mit Hilfe von Wasserstoffperoxid wird das in den Reaktionsgasen enthaltene SO_2 nach Reaktion ① (Abbildung 4.4) quantitativ oxidiert. Dies führt zur Bildung von Schwefelsäure, die den pH-Wert der Kathodenlösung erniedrigt. Die pH-Differenz zum Nullpunkt wird alkalimetrisch ausgeglichen, indem an der Kathode OH^- -Ionen generiert werden. ② Der zur Neutralisation aufgewendete Strom ist nach dem Faradayschen Gesetz direkt proportional zur

umgesetzten Schwefelsäuremenge und damit ein Maß für die absolute Menge an entstandenem SO_2 .

Der Anodenraum enthält eine Platinelektrode, an welcher die in ③ formulierte und zur Kathodenumsetzung komplementäre Reaktion abläuft. Als Elektrolyt dient in der Anodenhalbzelle ebenfalls die Na_2SO_4 -Lösung, die jedoch mit ZnO gesättigt wird. Ein Bodensatz von Zinkoxid wird benötigt, um die während der Elektrolyse nach ③ entstandene Säure unter Bildung von Zinksulfat abzufangen ④ und damit ein konstantes Anodenpotential zu gewährleisten.

Für die Schwefelanalyse der Proben und ihrer Thermolyserückstände werden die Proben mit einer Kugelmühle pulverisiert. Da PVC sehr schlagzäh ist, müssen die Proben mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von -196 °C abgekühlt und damit versprödet werden. Die in dieser Arbeit verwendete Kugelmühle ist das Modell „Pulverisette 0“ der Firma Fritsch GmbH.

4.1.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM – Scanning Electron Microscopy) hat sich seit 1935 zu einer ausgereiften Technologie entwickelt, die als Standardverfahren in materialkundlichen Laboratorien angesehen wird [167].

Das Aufbauprinzip eines SEM bedient sich eines fein gebündelten Elektronenstrahles, der in einem Raster Punkt für Punkt über den Ausschnitt einer Probe geführt wird. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Oberfläche des Festkörpers werden an jedem Punkt mehrere Sekundärsignale erzeugt, die mit geeigneten Detektoren aufgenommen werden können. Man beobachtet Sekundärelektronen (SE), Rückgestreute Elektronen (BSE), Auger-Elektronen (AU), Röntgenemission und elektromagnetische Strahlung anderer Wellenlängen [168]. Die Auswertung jeder dieser Signalarten, ergibt über die gesamte Anzahl der gerasterten Punkte ein Bild, das zur Analyse der Oberfläche einer Probe verwendet werden kann. Die Hauptkomponenten eines SEM sind schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt.

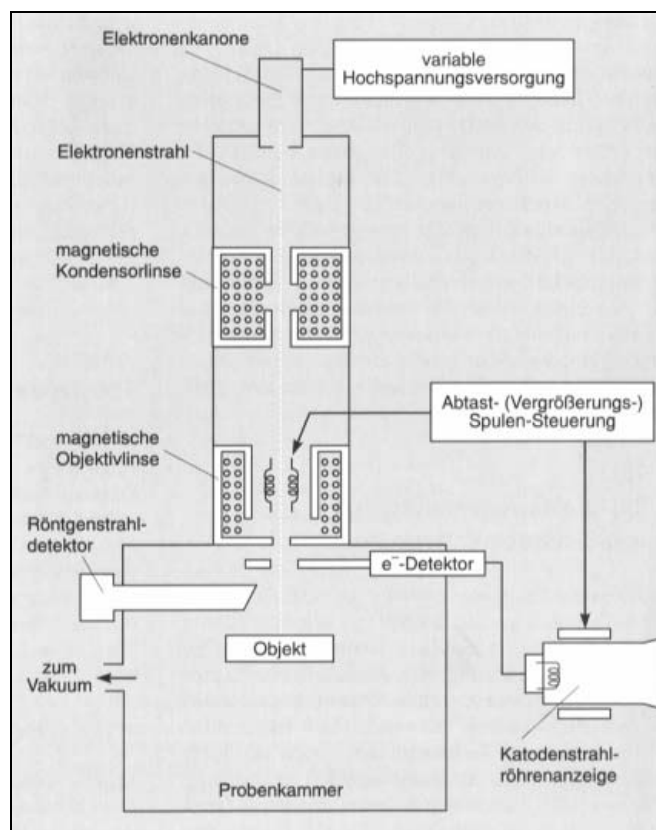


Abbildung 4.5 Schematischer Aufbau eines SEM [163]

Es enthält eine Elektronenkanone, ein magnetisches Elektronenlinsensystem, eine Probenkammer, einen Elektronendetektor sowie einen Detektor zur Registrierung der freiwerdenden, probencharakteristischen Röntgenstrahlung.

Rückgestreute Elektronen (Backscattered Electrons):

Rückgestreute Elektronen (BSE) entstehen durch elastische Streuung der Elektronen an Atomen der Probenoberfläche. Die Primärelektronen werden von den positiven Atomkernen abgelenkt und ändern ihre Richtung. Dabei bleibt die kinetische Energie der primären Elektronen unverändert, während sich die Richtung zufällig in einem Winkel zwischen 0° und 180° ändert. Bei diesem Vorgang dringen die Elektronen bis zu $1,5 \mu\text{m}$ tief in die Oberfläche ein. Als Rückstreuelektronen-Detektoren werden Halbleiter-Detektoren oder Channel-Plate-Detektoren eingesetzt [168].

Sekundärelektronen:

Sekundärelektronen (SE) werden in Folge der unelastischen Wechselwirkung von Primärelektronen des Elektronenstrahls mit schwach gebundenen Elektronen des Leitungsbandes der Probe gebildet. Sie besitzen Energien zwischen ca. 3 eV und 5 eV und entstehen in Tiefen von 5 nm und 50 nm. Sie treten strahlförmig aus und werden von einer Szintillator-Photomultiplier-Anordnung detektiert [168].

Sekundärelektronen 2:

Die tief in die Probe eindringenden BSE werden nach ihrer Umlenkung erneut aus der Probe herausgelenkt. Beim Durchtritt durch die Oberfläche lösen sie wiederum Sekundärelektronen (SE2) aus, die vom elektrischen Feld des Szintillator-Photomultipliers angezogen und aufgefangen werden. SE2 treten wegen ihres Entstehungsmechanismus häufig sehr weit entfernt von dem primären Elektronenstrahl aus der Probe aus. Sie verschlechtern dadurch die mögliche Auflösung der Bilder einer Probe. Sie sind außerdem der Grund dafür, dass die Flächen eines Materials mit zunehmender Neigung heller dargestellt werden. Mit zunehmender Flächenneigung steigt die Zahl der Elektronen, welche das Material wieder verlassen, an. Dies führt zu einer verstärkten Emission von SE2 [168].

Energiedispersive Röntgenanalyse:

Analog der Vorgänge in einer Röntgenröhre entsteht beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe ein Röntgenbremsspektrum und das für die in der Oberfläche enthaltenen

Elemente charakteristische Linienspektrum. Die charakteristische Röntgenstrahlung kann entweder durch Beugung an einem Kristall wellenlängendispersiv (WDX) oder mittels eines Li-gedrifteten Halbleiters energiedispersiv (EDX) detektiert werden. Das Ergebnis ist ein Linienspektrum, das die Elementlinien der Elemente in der Probenoberfläche enthält.

Die energiedispersive Röntgenanalyse EDX erlaubt daher eine schnelle Elementbestimmung. Die Röntgenemissionen aller Probenelemente, die innerhalb der Anregungshochspannung promovierbare, kernnahe Elektronen besitzen, werden gleichzeitig erfasst.

Die Anwendungen moderner Rasterelektronenmikroskopie sind vielfältig. Dabei sind generell topographische Analysen von Interesse, die aufgrund der enormen Tiefenschärfe und einer Auflösungsgrenze von 0,1 bis 0,2 nm den Verfahren der optischen Mikroskopie weit überlegen sind. Die einzige Voraussetzung der zu untersuchenden Proben ist, dass es sich um leitende Festkörper handelt. Nichtleitende Proben können durch Beschichtungsverfahren mit Kohlenstoff oder Metallen zugänglich gemacht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Elektronenmikroskop LEO 1530 FE der Firma LEO Electron Microscopy Ltd. in Cambridge benutzt. Bei diesem System wird zur Erzeugung von Elektronen eine Feldemissionsquelle verwendet, die eine sehr scharfe Spitze (≤ 100 nm) einer Wolfram- oder Kohlenstoffkatode beinhaltet. Das Linsensystem besteht aus einer magnetischen Kondensorlinse und einem Objektivlinsensystem. Die Art der verwendeten Detektoren richtet sich nach der auszuwertenden Signalart, die bei der Wechselwirkung des primären Elektronenstrahls mit der Probe zustande kommt.

4.1.6 Makroskopische visuelle Analyse der PVC-Zersetzung

Zur schnellen Beurteilung der Auswirkung von Zusatzstoffen auf das thermische Zersetzungsverhalten von Polymeren ist es von Interesse makroskopische, rein visuelle Beobachtungen durchzuführen und die Ergebnisse einzelner Proben direkt miteinander zu vergleichen.

Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Schumann Analytische Messtechnik das in Abbildung 4.6 enthaltene System konstruiert, das aus einem regelbaren, gasdicht verschlossenen Ofen und einer CCD-Videokamera mit Aufnahmeeinheit besteht.

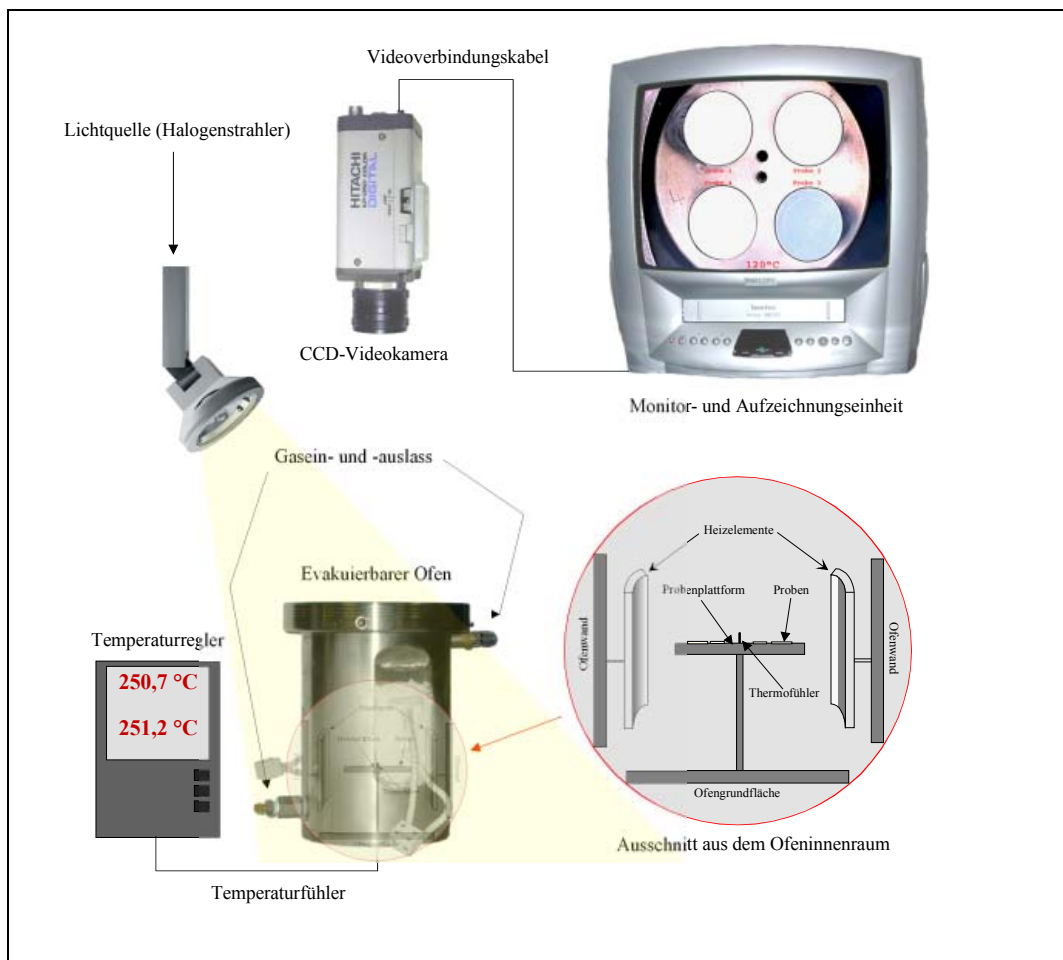


Abbildung 4.6 Ofen/CCD-Kamera System zur Beobachtung der thermischen Zersetzung von PVC

Der Ofen ist ein ungefähr 30 cm hoher, polierter Edelstahlzylinder, in dessen Mitte ein runder Probenteller mit vier Vertiefungen horizontal montiert ist. Die vier Vertiefungen sind kreisrund, haben einen Durchmesser von 13 mm und sollen die vorbereiteten Proben genau erfassen, um ein seitliches, unkontrolliertes Ausdehnen beim Erwärmen zu verhindern. Da für einen direkten Vergleich der charakteristischen Temperaturen der thermischen Zersetzung der Proben eine möglichst gleichmäßige Beheizung aller vier Proben erfolgen muss, sind zwei keramikummantelte Infrarotstrahler mit einer maximalen Heizleistung von je 500 W symmetrisch, gegenüberliegend und vertikal im Ofeninneren angeordnet. Als Ofenabdeckung dient eine Quarzglasscheibe, die mit einem schweren Ring aus Edelstahl und einer Keramikkichtung gasdicht schließt. Um einen Abtransport der entstehenden Rauchgase zu erreichen, sind eine Gaseinlass- und eine Gasauslassöffnung so angebracht, dass die komplette Ofenatmosphäre mit einem geringen Gasfluss sehr schnell ausgetauscht werden kann. Der Regelparameter Temperatur wird mit Hilfe eines Thermoelementes vom K-Typ (NiCr-Ni) in der Mitte des Probentisches abgenommen und in Kombination mit der

Experimentdauer aufgezeichnet. So ist sichergestellt, dass zu jedem Zeitpunkt die genaue Temperatur an der Probe bekannt ist.

Bei der CCD-Kamera handelt es sich um eine Hitachi KP-D50. Sie enthält einen $\frac{1}{2}$ "-CCD-Chip und kann mittels handelsüblichem C-mount mit den unterschiedlichsten Objektiven kombiniert werden. Das Bild der Kamera kann sowohl mit einer Framegrabberkarte direkt digital oder mit einem S-VHS-Videorekorder analog aufgezeichnet werden. In diesem Fall wird die Kombination mit einem Videorekorder bevorzugt.

4.1.7 „In-situ“ Infrarotspektroskopie der thermischen Zersetzung

Bei der Untersuchung von Polymeren ist die Infrarotspektroskopie ein wichtiges Hilfsmittel [169]. Mit ihr gelingt es, Strukturen von Polymeren zu identifizieren. Dabei können Aussagen über ihre genaue Zusammensetzung gemacht werden und zum Beispiel das Vorhandensein von Co-Polymeren festgestellt werden. Besonders interessant ist die Verfolgung von strukturellen Veränderungen, die infolge von Reaktionen stattfinden können. Beispielsweise ist es möglich mit Hilfe von Transmissionsmessungen die thermische Zersetzung von Polymeren zu verfolgen [170]. Dabei besteht die Möglichkeit, durch Variation der Zersetzungsatmosphäre die Zusammenhänge zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit, dem Zersetzungsverlauf der Probe und der Art des Atmosphärgases zu beobachten.

Für die Durchführung von dynamischen Aufheiz-IR-Untersuchungen wurde eine beheizbare IR-Messzelle entwickelt. Ihr Aufbau ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Im Wesentlichen besteht sie aus dem Zellenkörper, der entlang des Strahlenganges eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 20 mm hat. Den Abschluss dieses Zylinders bilden zwei KBr-Fenster, die optisch poliert sind und mit jeweils zwei O-Ringen aus PTFE gasdicht aufgeschraubt werden können. Der Probenhalter ist für die Fassung von Polymerfilmen konstruiert. Diese werden zwischen einem Edelstahldrahtnetz mit einer Maschenweite von 1 mm und einem KBr-Pressling auf dem Probenhalter befestigt. Diese Form der Befestigung erlaubt einen ungehinderten Gasaustausch während des thermischen Abbaus und dient gleichzeitig der Stabilisierung der mit steigender Temperatur dünner werdenden Polymerfilme. Der Probenhalter wird orthogonal zum Strahlengang in den Zellenkörper geführt und mit einer Hochvakuumschelle gasdicht befestigt. Genau von der gegenüberliegenden Seite wird, ebenfalls senkrecht zum Strahlengang, die Heizung so befestigt, dass die Probe durch zwei

Heizpatronen mit einer Leistung von jeweils 125 W symmetrisch von zwei Seiten beheizt wird. Dabei dient ein Thermoelement, das direkt an die Probe geführt wird zum einen als Proben thermometer, zum anderen aber auch als Fühler zur Bestimmung der Regelgröße für den Ofen.

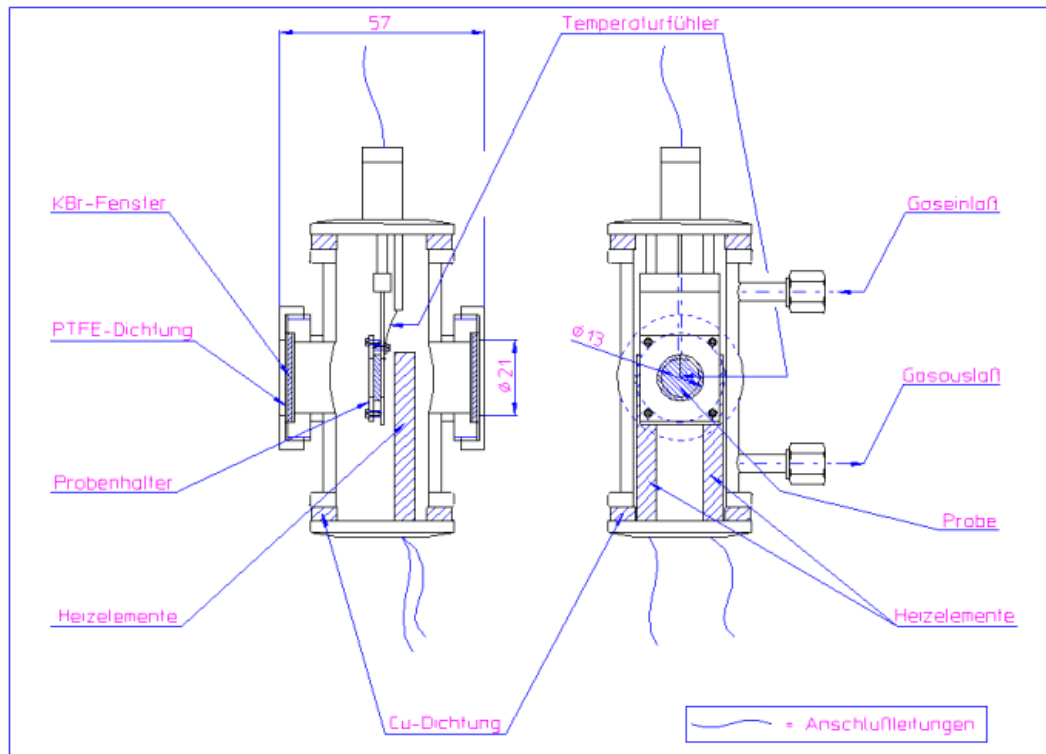


Abbildung 4.7 IR-Messzelle zur Analyse der thermischen Zersetzung von Polymerfilmen

Die zu untersuchenden Polymerproben werden mit einem Mikrotomschneidegerät, Modell K der Firma Reichard-Jung, auf eine Stärke von 20 μm geschnitten. Zu diesem Zweck wird eine ungefähr 15 X 15 mm große Probenscheibe in ein schnellhärtendes Polyacrylat eingebettet. Das für die Einbettung verwendete 2-Komponentensystem der Firma Struers besteht aus dem flüssigen Acrylatmonomer Citofix/Durofix Liquid und Citofix Powder, einem radikalischen Starter auf Benzoylperoxid-Basis.

Die IR-Untersuchungen wurden mit einem System 2000 FT/IR-Spektrometer von PerkinElmer durchgeführt. Die beheizte Küvette wird im Strahlengang des Gerätes montiert und kann mit einem frei wählbaren Temperaturprogramm bis auf eine Temperatur von ca. 350 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt werden. Da der Ofen gasdicht ist, einen Gasein- und -auslass besitzt und die Probenfilme so angebracht werden, dass ein Gasaustausch möglich ist, können atmosphärenabhängige Untersuchungen durchgeführt werden.

4.1.8 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) ist als Verfahren der Thermischen Analyse detailliert in der DIN 51 006 [171] beschrieben. Es handelt sich um eine Methode, bei der die Gewichtsänderung einer Probe gemessen wird, während diese einer aufgezwungenen Temperaturänderung unterworfen ist. Somit können alle physikalischen und chemischen Vorgänge mittels Thermogravimetrie untersucht werden, die mit einer Gewichtsänderung der Probe verknüpft sind. Beispiele sind die Verdampfung von flüchtigen Komponenten und Reaktionen mit der Atmosphäre, wie zum Beispiel Nitrierungen und Oxidationen. Hauptbestandteil einer Vorrichtung für thermogravimetrische Analysen ist die Thermowaage, die aus einem Ofen mit exakter Temperaturregelung und einer Mikrowaage besteht. Weitere Bestandteile sind ein Gasmanagementsystem zur Einstellung einer definierten Ofenatmosphäre und ein Computer zur digitalen Auswertung der analogen Messsignale [159, 172-173].

Die graphische Darstellung einer thermogravimetrischen Analyse erfolgt als Thermogramm. Die darin enthaltene relative TG-Kurve stellt die Probenmasse m in Abhängigkeit von der Temperatur dar, wobei die Einwaage zu Beginn gleich 100 % ist. Der Graph startet daher bei einem Ordinatenwert von 100 % und endet im Falle einer rückstandslosen thermischen Reaktion bei 0 % der Einwaage. Die erste Ableitung der Probenmasse nach der Zeit $dm(T)/dt$ in Abhängigkeit von der Temperatur ist die differentielle thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve). Die Aufzeichnung der DTG-Kurve ist von Vorteil, wenn kleine in der TG-Kurve nur schwer erkennbare Zersetzungsstufen als „Peaks“ in der DTG-Kurve abgebildet werden sollen. Mit ihr gelingt es, Einzelschritte komplexer Reaktionen besser zu trennen und gleichzeitig die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes dm/dt_{\max} direkt aus dem Extremwert des dargestellten Peaks abzulesen. Bei sich überlagernden Reaktionen kann es vorteilhaft sein, wenn man die Änderung der Probenmasse während eines Reaktionsschrittes aus der Fläche des entsprechenden DTG-Peaks ermittelt [159, 141, 172].

Die Auswertung der Thermogramme erfolgt mit den charakteristischen Temperaturen der Messkurve. Dabei kommen nur solche Ausschnitte einer Kurve in Frage, deren Lage nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß durch das Auflösungsvermögen der Thermowaage beeinflusst wird. Bei der TG-Kurve eignen sich beispielsweise die Temperaturen der Schnittpunkte von Wendetangenten mit der Basislinie (T_e , T_f) (Abbildung 4.8). Weniger geeignet waren früher die Temperaturen der ersten oder der letzten erkennbaren

Masseänderung (T_i , T_c). Inzwischen existieren jedoch technisch sehr hochwertige und rauscharme Thermowaagen mit hohem Auflösungsvermögen, welche im analytischen Bedarfsfall die Auswertung dieser beiden charakteristischen Temperaturen mit hoher Präzision erlauben. Bei der Auswertung der DTG-Kurve sollte bedacht werden, dass die extrapolierten Temperaturen T_e' und T_f' nicht mit den oben beschriebenen Temperaturen T_e und T_f identisch sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit dm/dt kann ebenso wie die Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit T_p der DTG-Kurve direkt entnommen werden.

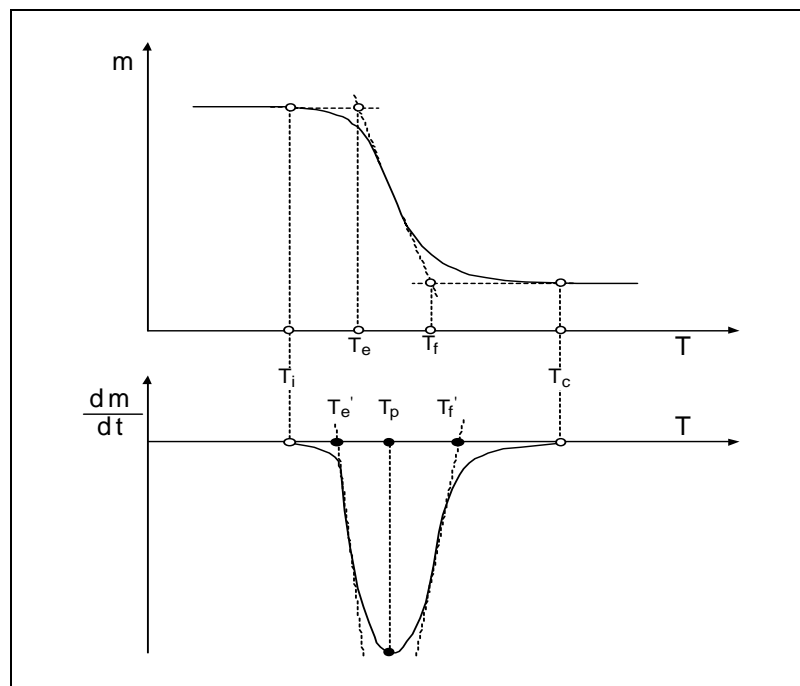


Abbildung 4.8 Ermittlung charakteristischer Temperaturen aus der TG-Kurve (oben) und der DTG-Kurve (unten). T_i und T_c sind die Temperaturen der ersten und letzten Masseänderung einer Stufe, T_e und T_f die extrapolierten Anfangs- und Endtemperaturen der Reaktionsstufe. T_p ist die Temperatur des Peakmaximums in der DTG-Kurve

Die TG-Experimente in dieser Arbeit werden mit einer Thermowaage STA503 der Firma „Bähr Thermoanalyse“ durchgeführt. Sie enthält unter anderem eine Mikrowaage mit elektromagnetischer Kraftkompensation (Abbildung 4.9). Diese besteht aus einem Waagearm an dessen Ende ein Permanentmagnet in eine Spule eintaucht. Auf der entgegengesetzten Seite des auf einer dünnen Schneide gelagerten Armes wirkt das Probengewicht. Ohne Probe wird der Waagearm durch ein Gegengewicht in etwa in der Nullstellung gehalten. Bei der mit

der Probe belasteten Waage wird vor der Messung zum Zeitpunkt $t=0$ die Abweichung des Waagearms von der Nullstellung mit Hilfe eines photooptischen Positionskontrollsystems (LED-Lichtsensor) festgestellt und über einen Regelkreis durch Verstellen des Spulenstromes rückgängig gemacht. Entsprechendes gilt bei einer Änderung der Probenmasse während der Messung also während des ablaufenden Temperaturprogrammes des Ofens bei einer definierten Temperatur, T . Der Betrag des Spulenstromes ist proportional zur auslenkenden Masseänderung und die Richtung des Stromes zeigt die Zu- oder Abnahme der Probenmasse an. Aufgrund des beschriebenen Aufbaus hat die Thermowaage ein empfindliches Ansprechverhalten. Die mit ihr darstellbare absolute Auflösung beträgt $1 \mu\text{g}$. Der bifilar gewickelte Ofen ist für Analysen im Temperaturbereich von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit Aufheizgeschwindigkeiten von $0,01 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bis $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ entwickelt worden und besitzt ein vakuumdichtes Gehäuse (10^{-5} mbar). Als Probenbehälter werden Al_2O_3 -Tiegel mit einem Außendurchmesser von $\varnothing=6 \text{ mm}$ und einem Innenvolumen von $0,08 \text{ cm}^3$ bis $0,11 \text{ cm}^3$ verwendet.

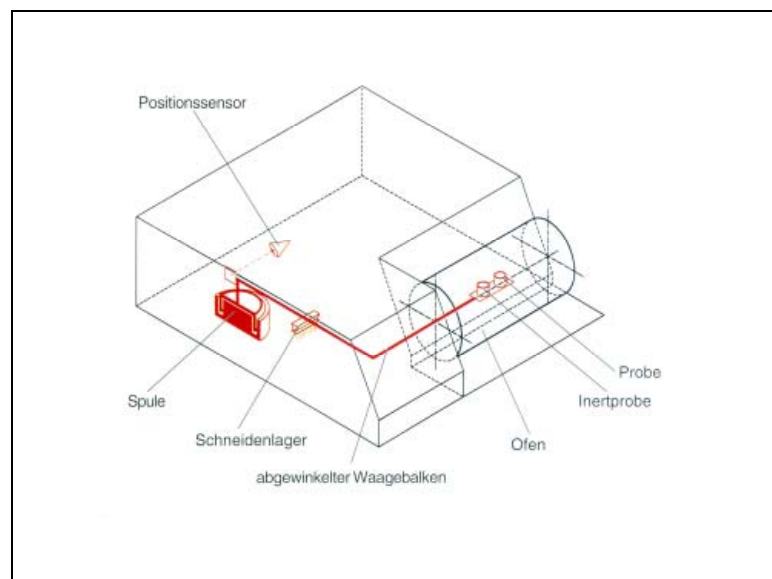


Abbildung 4.9 Thermowaage STA503 der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH¹

¹ Dem Informationsprospekt STA503 und TGA503 der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH entnommen

4.1.9 Thermogravimetrische Daten zur nichtisothermen Kinetik

Die thermogravimetrischen Messungen für die nichtisotherme kinetische Auswertung werden mit der in Absatz 4.1.8 beschriebenen Thermowaage STA503 der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH durchgeführt. Für die modellfreien Schätzungen der kinetischen Parameter und für die anschließende multivariate Datenanalyse sind nur 4 Messungen mit unterschiedlichen Heizraten erforderlich. Um eine größtmögliche Anpassung der berechneten Parameter an die Experimente zu erzielen, werden zwischen 4 und 7 Messungen pro Probe mit konstanten, linearen Aufheizraten zwischen 2 und 20 K/min durchgeführt. Die experimentellen TG-Kurven werden in der Software WinTA 6.0 der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH zur Einstellung der Nulllinie nachbearbeitet und als ASCII-Datei an die kinetische Rechensoftware Netzsch Thermokinetics übergeben. Diese führt sämtliche kinetische Berechnungen mit den beschriebenen theoretischen Grundlagen (Absatz 2.7) aus.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Probenauswahl und Eigenschaften

In dieser Arbeit werden 13 verschiedene Proben untersucht, deren Zusammensetzung in Tabelle 5.1 aufgelistet ist. Die Reihen 1 bis 4 enthalten dabei den Basisprobensatz, der durch die in Reihe 5 bis 13 enthaltenen Proben erweitert wird:

Tabelle 5.1 Zusammensetzung der untersuchten Proben

Probenbezeichnung	Zusammensetzung
P1	Hart-PVC + 10 % ZnS
P2	Hart-PVC + 10 % Sb ₂ O ₃
P3	Hart-PVC + 5 % Sb ₂ O ₃ + 5 % ZnS
P4	Hart-PVC ohne Zusatz
NP1	Hart-PVC + 1 % ZnS
NP2	Hart-PVC + 2 % ZnS
NP3	Hart-PVC + 3 % ZnS
NP5	Hart-PVC + 5 % ZnS
Probe 3	Hart-PVC + 10% Zinkpulver
Probe 6	Hart-PVC + 10% Zinnpulver
Probe 9	Hart-PVC + 10 % gemeinsame Fällung von ZnS und Sb ₂ S ₃ (95/5)
Probe 10	Hart-PVC + 10 % gemeinsame Fällung von ZnS und Sb ₂ S ₃ (10/90)
PVC_purum	Niedermolekulares, reines PVC-Pulver (Firma FLUKA®)

Zur Herstellung der untersuchten PVC-Proben wird ein handelsübliches Ca/Zn-stabilisiertes und mit Gleitmittel und Füllstoffen versehenes Hart-Polyvinylchlorid-Dryblend verwendet, welches geringe Mengen Acrylat als Copolymer enthält. Da der Polyacrylat-Anteil sehr gering ist, verhält sich das Polymer sowohl bei Raumtemperatur als auch während der thermischen Zersetzung wie reines PVC. Während der folgenden Ausführungen wird daher fast ausschließlich von PVC gesprochen. Das Polyvinylchlorid enthält CaCO₃ als Füllstoff. Die genaue Zusammensetzung des Polymer-Blends ist nicht bekannt. Der feinpulvrige Kunststoff wird mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Mengen an anorganischen Zusätzen

intensiv vermischt und bei einer Temperatur von 165 °C mit einer temperaturgeregelten Walzmaschine Polymix[®] 150 L der Firma Schwabethan zu PVC-Platten gewalzt. Der Walzvorgang dauert ca. 5 Minuten und sorgt für eine weitere Durchmischung des Additivs im Kunststoff. Die nach der Abkühlung entstandenen Probenplatten werden gemäß den Anforderungen der entsprechenden Analysemethoden für die weiteren Untersuchungen vorbereitet und weiterverarbeitet. PVC_purum besteht nicht aus dem gleichen Material wie die übrigen Proben. Es ist ein hochreines, niedermolekulares PVC der Firma Fluka[®] und enthält keine Füllstoffe, Stabilisatoren oder andere Zusätze. Daher kann es nicht wie oben beschrieben thermisch verarbeitet werden und wird in Pulverform eingesetzt.

Molmassenverteilung:

Zur Charakterisierung des industriell einsetzbaren PVC-Probengrundstoffes wird eine Bestimmung der Molmasse und der Molmassenverteilung mittels SEC-TALLS durchgeführt, wie in Absatz 4.1.1 beschrieben. Das Ergebnis für das Gewichtsmittel der Molmassenverteilung lautet $M_w = 96,3 \text{ kDa} \pm 2,0 \text{ kDa}$. Die Polydispersität ist $M_w/M_n = 3,4$.

Glasübergangstemperatur:

Die Glasübergangstemperatur des PVC wird mit der in Absatz 4.1.2 beschriebenen Methode der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt. Das Ergebnis der DSC-Messungen aller in Tabelle 5.1 aufgezählten Proben führt zu einer mittleren Glasübergangstemperatur von $T_g = 82,8 \text{ °C}$. Die absolute Standardabweichung vom Mittelwert aller Messungen beträgt $s_x = 0,7 \text{ °C}$. Die relative Standardabweichung von 0,8 % entsteht, weil eine gewisse Abhängigkeit der Molekülbeweglichkeit von der Art und Menge der zugesetzten Substanzen besteht. So zeigt die in Abbildung 5.1 enthaltene Kurve für die Abhängigkeit der Glastemperatur, T_g , von der Menge an zugesetztem ZnS bei kleinen Konzentrationen eine Abnahme gegenüber der nicht dotierten Probe. Sie durchläuft ein Minimum und ab einer Konzentration von 2 % ist ein annähernd proportionaler Anstieg der Glastemperatur mit der ZnS-Konzentration erkennbar.

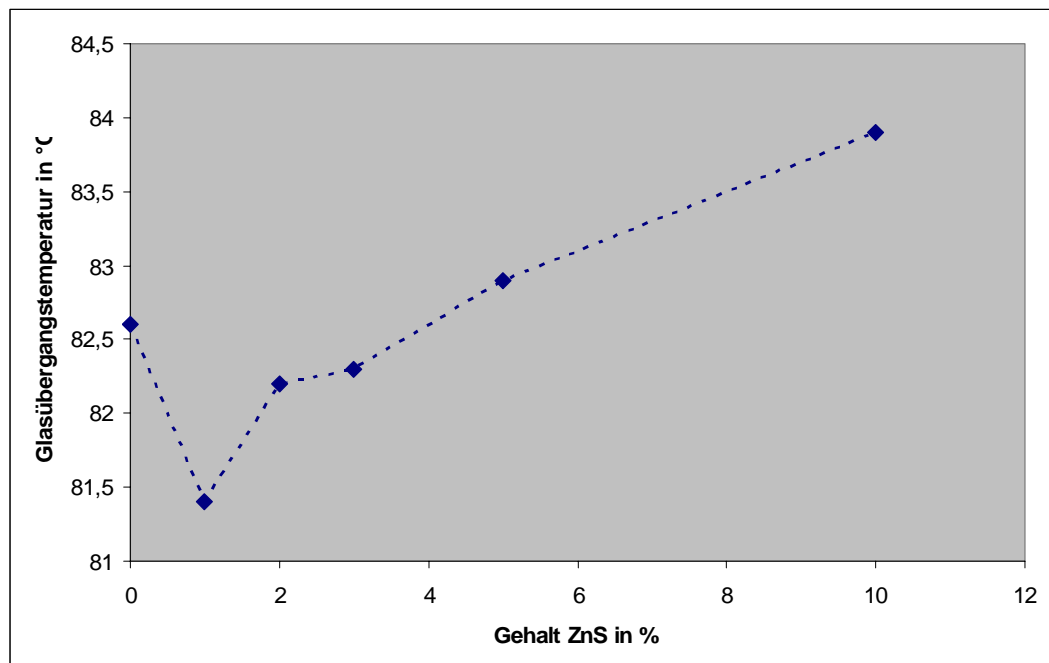


Abbildung 5.1 Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g von der Konzentration des zugesetzten ZnS

Dieses Verhalten kann damit begründet werden, dass bei kleinen Konzentrationen die ZnS-Moleküle wie Weichmacher wirken und eine Erniedrigung von T_g herbeiführen [7]. Nach dem Durchlauf einer minimalen Glasübergangstemperatur prägen die Wechselwirkungen des Feststoffes ZnS mit dem PVC das Verhalten des Polymeren in den grenzflächennahen Bereichen [7]. Die polare Verbindung ZnS verursacht wahrscheinlich, bedingt durch elektrostatische Anziehung, eine Änderung der Kettenbeweglichkeit, was zu einer Erhöhung von T_g führt.

Limiting Oxygen Index:

Tabelle 5.2 Limiting Oxygen Index (LOI) der untersuchten Proben

Probenbezeichnung	LOI	Probenbezeichnung	LOI
NP1	unbekannt	P1	47
NP2	unbekannt	P2	56
NP3	unbekannt	P3	58
NP5	45	P4	45
Probe 6	55	Probe 9	55
Probe 3	45,5	Probe 10	57,5

Bei den Messungen des Limiting Oxygen Index für den untersuchten Probensatz werden die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Werte gefunden. Der LOI-Wert für PVC_purum ist nicht bekannt, da es sich bei der Probe um ein Pulver handelt, das dem „Flammability“-Test nicht zugänglich ist.

Ausgehend vom Basisprobensatz P1 bis P4 (Tabelle 5.1) ist festzustellen, dass sowohl der Zusatz von ZnS als auch von Sb₂O₃ zu einer Flammhemmung führt. Der Zusatz von Antimonoxid zu PVC verzögert dabei die Entflammung am wirksamsten. Dennoch führt auch der Zusatz von 10 % ZnS zu einer Erhöhung des LOI. Besonders bemerkenswert ist der offensichtliche Synergismus, der bei gleichzeitigem Vorliegen beider Substanzen in der PVC-Matrix beobachtet werden kann. Er führt dazu, dass die Probe P3 mit 5 % ZnS und 5 % Sb₂O₃ mit 58 den höchsten LOI-Wert aller gemessenen Proben aufweist. Betrachtet man die gemessenen Werte der übrigen Proben, so stellt man in allen Fällen, außer bei NP5, fest, dass der Zusatz von ZnS, Sb₂O₃, Zn, Sn und Sb₂S₃ zu einer Erhöhung des Flammschutzes führt. Lediglich die Proben die Sb₂S₃ enthalten, das sich bei der Zersetzung von PVC wahrscheinlich ähnlich verhält wie Sb₂O₃, erreichen LOI-Werte in der Größenordnung der Proben P2 und P3. Ist Zinn in der Probe enthalten, dann lässt sich ebenfalls ein relativ starker Anstieg des Indexes feststellen. Nimmt man an, dass der Zusatz der anorganischen Additive eine Änderung des Zersetzungsmechanismus von PVC bewirkt, so wird schon aufgrund der großen Unterschiede in den LOI-Werten wahrscheinlich, dass man die zugesetzten Verbindungen in mindestens zwei Kategorien unterteilen muss. So könnten Zusätze, wie Zn und ZnS, die nur mäßige Erhöhungen der LOI-Werte ergeben und keine flüchtigen Chloride bilden, in eine Kategorie eingeteilt werden. Die Additive Sn, Sb₂O₃ und Sb₂S₃ hingegen können flüchtige Chloride bilden und vielleicht alle mit einem Gasphasenmechanismus flammhemmend wirken. Im Fall von Sb₂O₃ ist dieser Mechanismus belegt [12-13], was ihn für den Zusatz Sb₂S₃ ebenfalls wahrscheinlich macht. Sn kann bei den Temperaturen der Dehydrochlorierung zumindest gasförmiges SnCl₄ bilden [174]. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Zusatz von Sn die PVC-Zersetzung ebenfalls über die Bildung von Gasen beeinflusst.

5.2 Verteilung der Elemente Zn, Sb, Ca und S während der Thermolyse

Um den Einfluss von metallhaltigen Additiven auf die thermische Zersetzung von PVC zu studieren, ist es zunächst sinnvoll Informationen zu bekommen, wie sich die Additive selber bei der thermischen PVC-Zersetzung verhalten. Aufgrund der Siedepunkte von Antimonchlorid und Zinkchlorid (SbCl_3 : 223 °C; ZnCl_2 : 732 °C [107]) ist es wahrscheinlich, dass Sb_2O_3 und ZnS zumindest teilweise mit gebildetem Chlorwasserstoff reagieren aber nur die resultierenden Antimonverbindungen flüchtig sind und die Polymermatrix verlassen. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse von MS- und GC/MS-Untersuchungen gestützt, die keinen Hinweis auf das Vorhandensein von Zinkverbindungen in der Gasphase lieferten [153].

Zur Bestätigung dieser Annahme sollen Voruntersuchungen über die Elementverteilung des Basisprobensatzes (Reihe 1 bis 4 in Tabelle 5.1) nach erfolgter thermischer Zersetzung weitere Aufschlüsse über das Verhalten der Additive geben. Dies geschieht, indem die Proben P1, P2, P3, P4 und die Vergleichsprobe PVC_purum (Tabelle 5.1) bei unterschiedlichen Temperaturen in der Apparatur behandelt werden, die in Absatz 4.1.4.1 beschrieben wurde. Ein Luftstrom mit einem Fluss von 20 l/h transportiert die Thermolysegase zum Zeitpunkt ihrer Entstehung ab und leitet sie durch drei Waschflaschen, die für die Metallanalysen mit 1 prozentiger Salpetersäure, 0,25 molarer Natronlauge und Wasser gefüllt sind. Sowohl die Absorptionslösungen als auch der feste Rückstand werden elementanalytisch untersucht, um so einen Eindruck zu gewinnen, wie sich die einzelnen Elemente bei unterschiedlichen Temperaturen auf den festen Thermolyserückstand und auf die Gasphase verteilen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass relativ große Mengen der zu erfassenden Elemente an Rauchpartikeln gebunden sein können. Diese werden in den anschließenden Analysen nicht erfasst und führen zu Minderbefunden bei den Analyseergebnissen. Insgesamt besteht bei den Thermolyseexperimenten die Schwierigkeit, bei der Analyse der flüchtigen Thermolyseprodukte konstante und wiederholbare Ergebnisse zu erhalten. Kondensationseffekte und die Bildung von Rauchpartikeln sind beispielsweise eine große Fehlerquelle. Bei den Gehalten der Absorptionslösungen können daher relativ große Fehler erwartet werden. Aus diesem Grund weichen speziell die Ergebnisse, die hohe relative Standardabweichungen besitzen, wahrscheinlich erheblich von den wahren Werten ab. Sie dürfen daher nur als Hinweis oder als Trend diskutiert werden. Die Ergebnisse der Elementanalysen werden zu den Gehalten der unbehandelten Proben in Relation gesetzt. Wird

ein Ergebnis von 50 % erhalten, so bedeutet dies, dass die Thermolyserückstände noch die Hälfte der entsprechenden Elementmenge der Ursprungsprobe vor der Temperaturbehandlung enthält.

Bei den Thermolysen der vier Proben P1 bis P4 lässt sich bei P2 und P3, also bei den Sb_2O_3 enthaltenden Proben, visuell die stärkste Rauchbildung beobachten. P1, mit 10 % ZnS zeigt subjektiv die geringste Rauchentwicklung.

5.2.1 Bestimmung der Verteilung von Zink, Antimon und Calcium

Zur Bestimmung der Antimon-, Zink-, und Calciumgehalte der Proben P1 bis P4 werden Mikrowellendruckaufschlüsse von ca. 50 mg der zerkleinerten Proben durchgeführt. Die Aufschlüsse werden mit einer Säuremischung aus 4 ml 65prozentiger, frischdestillierter HNO_3 , 2 ml 38prozentiger HCl und 2 ml 30prozentiger H_2O_2 -Lösung, durchgeführt. Das optimierte Verfahren beinhaltet das in Tabelle 5.3 aufgelisteten Leistungsprogramm. Nach gelungenem Aufschluss wird die entstandene Lösung mittels ICP/OES analysiert. Zur Absicherung der Ergebnisse werden für jede Probe vier Aufschlüsse durchgeführt.

Tabelle 5.3 Leistungsprogramm für den Mikrowellendruckaufschluss

Programmschritt	Programmdauer	Leistung
1	05:00 min	400 W
2	07:00min	500 W
3	20:00 min	300 W
4	02:00 min	0 W
5	03:00 min	550 W

Das Verhalten der Zusätze bei der thermischen Zersetzung von PVC wird untersucht, indem die Proben bei 150 °C, 300 °C, 450 °C und bei 600 °C 30 Minuten im Ofen behandelt werden. Die dabei entstehenden Rückstände werden, wie die Ursprungsproben, ebenfalls auf Antimon, Zink und Calcium untersucht. Die Gehalte der Absorptionslösungen werden nach leichter Ansäuerung mit Salpetersäure ohne weitere Aufarbeitung auf die Gehalte der drei Metalle

untersucht. Dabei ist zu beachten, dass die Thermolysen paarweise mit jeweils zwei Proben durchgeführt werden. Die zwei Messwerte werden arithmetisch gemittelt und fließen als Trend in die Bewertung der Ergebnisse ein.

5.2.1.1 Widerfindungsraten bei Verwendung des Mikrowellendruckaufschlusses

Zur Beurteilung der Widerfindungsraten (WFR) bei der Anwendung des Mikrowellendruckaufschlusses werden die drei Reinsubstanzen ZnS, Sb₂O₃ und CaCO₃ in einer Mischung mit PVC_purum unter den gleichen Bedingungen wie die PVC-Proben P1 bis P4 aufgeschlossen. Die Einwaagen der Reinstoffe und des PVC-Pulvers sollen größenordnungsmäßig ungefähr gleichwertig mit den erwarteten Mengenverhältnissen in den Kunststoffproben sein. Bezogen auf die anorganischen Reinstoffe werden zwischen 1,6 und 3,4 mg Substanz verwendet. Die anschließende Bestimmung der Metalle erfolgt mittels ICP/OES. Die Durchführung von vier aufeinander folgenden, unabhängigen Experimenten ermöglicht die statistische Mittelung der Ergebnisse. Es ergeben sich die in Tabelle 5.4 aufgelisteten Werte.

Tabelle 5.4 Widerfindungsraten des Mikrowellendruckaufschlusses

Sb ₂ O ₃		ZnS		CaCO ₃	
WFR [%]	<i>s_{rel}</i> [%]	WFR [%]	<i>s_{rel}</i> [%]	WFR [%]	<i>s_{rel}</i> [%]
100,6	2,7	98,6	3,1	90,3	6,4

WFR experimentell bestimmte Widerfindungsrate in % der Einwaage

s_{rel} **relative Standardabweichung (Stichprobe)**

Sowohl für Sb₂O₃ als auch für ZnS werden WFR von nahezu 100 % gefunden. In beiden Fällen betragen die relativen Standardabweichungen ca. 3 %. CaCO₃ zeigt eine geringere WFR von 90,3 % mit einer relativen Standardabweichung von 6,4 %. Warum bei der Analyse von CaCO₃, das vorwiegend schwerflüchtige Verbindungen bildet, nach dem Aufschluss nur 90 % der eingesetzten Menge wieder gefunden werden ist unklar. Auch für die relativ starke Ergebnisstreuung, die hier Ausdruck in einer relativen Standardabweichung von über 6 % findet, gibt es keine Erklärung.

Bei der Bewertung der nachfolgenden Analysenergebnisse für die Proben P1, P2, P3 und P4 und für ihre Rückstände nach einer thermischen Behandlung muss berücksichtigt werden, dass die Wiederfindungsraten mit Hilfe von Reinsubstanzen bestimmt wurden, da keine zertifizierten PVC-Proben zur Verfügung standen. Die WFR können daher nur unter Vorbehalt auf die Messergebnisse der Proben P1 bis P4 übertragen werden.

5.2.1.2 Nachweisgrenzen der Analysen von Zink, Antimon und Calcium

Als Nachweisgrenze einer analytischen Methode c_{NWG} wird diejenige Analytkonzentration bezeichnet, die unter Verwendung der ermittelten Kalibrierfunktion mit einer festgelegten statistischen Sicherheit zu einem positiven Nachweis führt [175]. Mit der im Anhang angegebenen Formel zur Schnellschätzung der Nachweisgrenze mit der Leerwertmethode, die in der DIN 32 645 beschrieben ist [176], beträgt die statistische Sicherheit des Nachweises 99 %. Sie ist eine Entscheidungsgrenze für das Vorliegen des Analyten.

Zur Bestimmung der ICP/OES-Nachweisgrenzen für Zink, Calcium und Antimon werden Dreielementstandardlösungen in den Konzentrationen 0,2 mg/kg, 0,6 mg/kg, 1,0 mg/kg, 5,0 mg/kg und 10 mg/kg angesetzt. Mit Hilfe dieser Lösungen wird die Kalibrierfunktion für die einzelnen Elemente bestimmt. Dabei werden die Intensitäten der folgenden Emissionslinien bestimmt:

- Antimon: 206,833 nm
- Zink: 213,856 nm
- Calcium: 393,366 nm

Die Standardabweichung der Blindwerte wird aus 20 Wiederholmessungen ermittelt. Als Blindlösung dient Reinstwasser, das mit Königswasser angesäuert wird.

Bestimmung der Kalibrierfunktion und der Nachweisgrenze für Antimon:

Die Daten zur Erstellung der Kalibrierfunktion für Antimon sowie die zugehörige Ausgleichsgerade, die mit der Methode der linearen Regression erstellt wurde, können der Abbildung 5.2 entnommen werden.

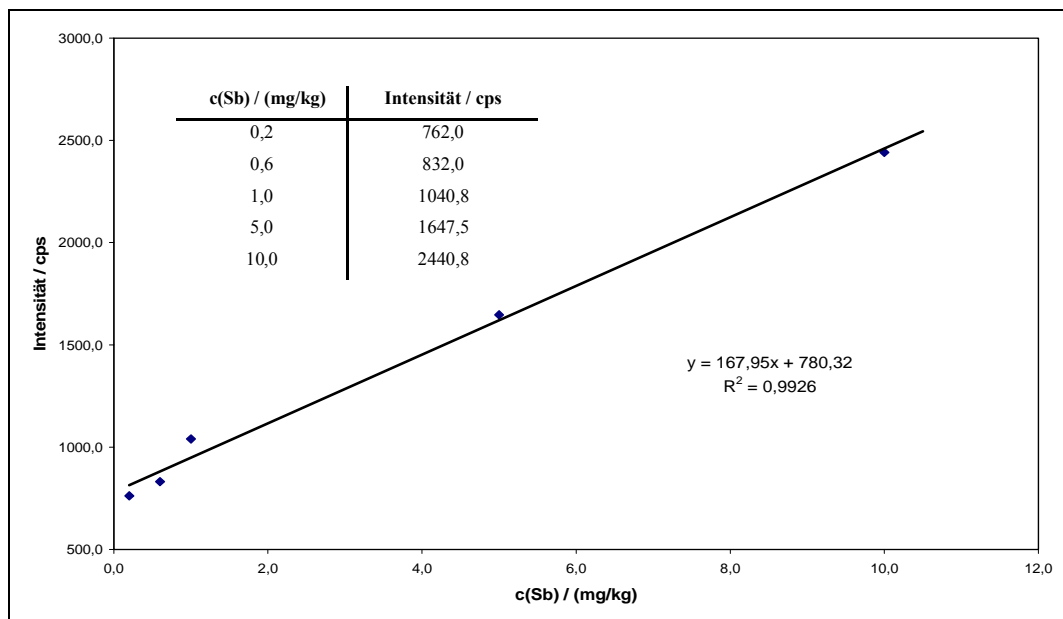


Abbildung 5.2 Messdaten, Kalibrierfunktion und Ausgleichsgerade für Antimon

Die Geradengleichung lautet:

$$y = 167,95x + 780,32$$

Dabei ist die Größe des Bestimmungsmaßes $R^2 = 0,9926$.

Die Reststandardabweichung der Kalibriergeraden ist $s_y = 70,2$ cps.

Die Verfahrensstandardabweichung beträgt $s_{x0} = 0,4$ mg/kg.

Der mit 20 Wiederholmessungen bestimmte Blindwert ist $I_{Bl} = 743,3$ cps die Standardabweichung des Blindwertes $s_{Bl} = 17,1$ cps. Mit der Steigung der Kalibrierfunktion berechnet sich die Nachweisgrenze für Antimon mit $c_{NWG} = 0,31$ mg/kg bezogen auf die Lösung nach dem Aufschluss.

Bestimmung der Kalibrierfunktion und der Nachweisgrenze für Zink:

Die Daten der Kalibrierfunktion für Zink können Abbildung 5.3 entnommen werden.

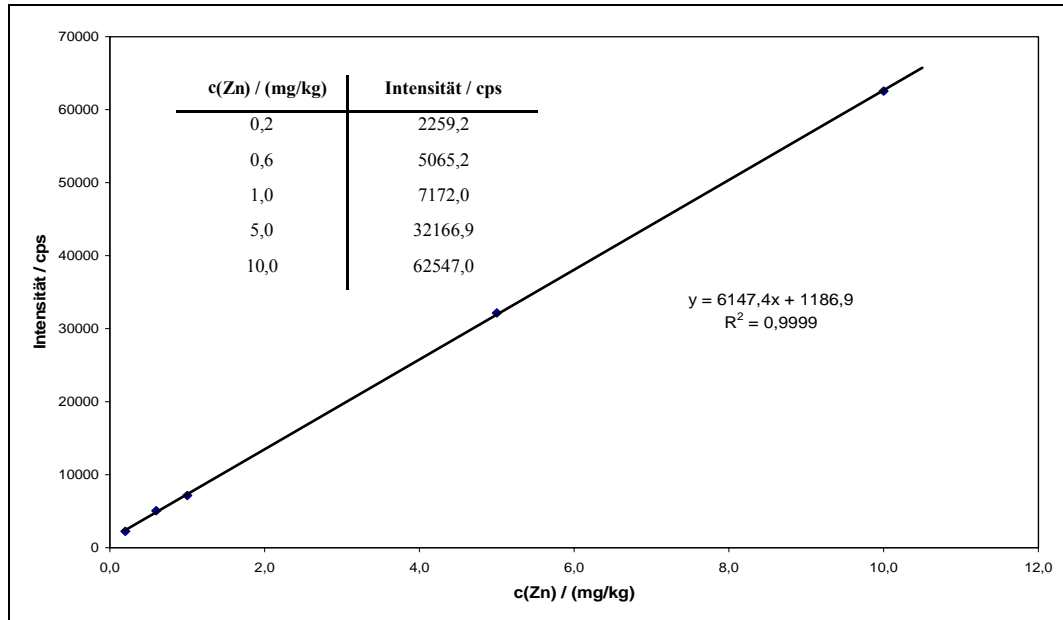


Abbildung 5.3 Messdaten, Kalibrierfunktion und Ausgleichsgerade für Zink

Die Geradengleichung lautet:

$$y = 6147,4x + 1186,9$$

Aussagen über die Kalibration geben die folgenden Parameter:

Bestimmungsmaß: $R^2 = 0,9999$

Reststandardabweichung der Kalibriergeraden: $s_y = 230,3$ cps.

Die Verfahrensstandardabweichung beträgt $s_{x_0} = 0,02$ mg/kg.

Aus 20 Wiederholmessungen ergibt sich für die Intensität des Blindwertes $I_{Bl} = 1075,6$ cps mit einer Standardabweichung von $s_{Bl} = 22,6$ cps. Die Nachweisgrenze für Zink beträgt $c_{NWG} = 0,01$ mg/kg bezogen auf die Lösung nach dem Aufschluss.

Bestimmung der Kalibrierfunktion und der Nachweisgrenze für Calcium:

Abbildung 5.4 enthält die Kalibrierfunktion für Calcium.

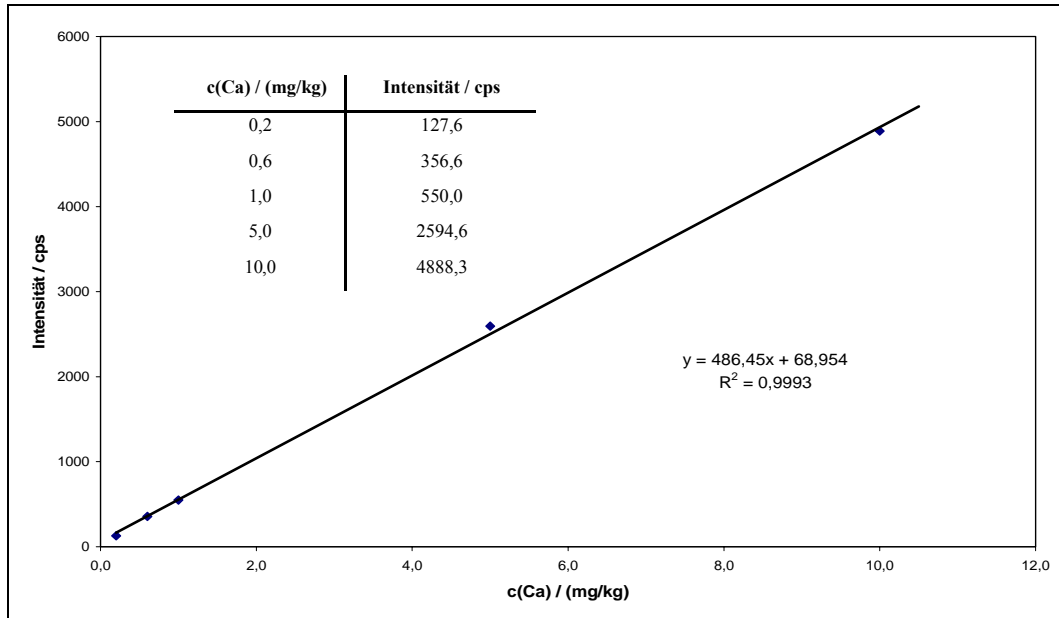


Abbildung 5.4 Messdaten, Kalibrierfunktion und Ausgleichsgerade für Calcium

Die Gleichung der Ausgleichsgeraden lautet:

$$y = 486,45x + 68,95$$

Die folgenden Werte zur Beurteilung der linearen Regression wurden berechnet:

Bestimmungsmaß: $R^2 = 0,9993$

Reststandardabweichung der Kalibriergeraden: $s_y = 64,0$ cps.

Die Verfahrensstandardabweichung beträgt: $s_{x0} = 0,1$ mg/kg.

20 Messungen ergeben einen mittleren Blindwert von $I_{Bl} = 5,4$ cps und eine Standardabweichung von $s_{Bl} = 0,6$ cps. Die Nachweisgrenze beträgt $c_{NWG} = 0,004$ mg/kg bezogen auf die Lösung nach dem Aufschluss.

5.2.1.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Verhalten der Probenbestandteile Antimon, Zink und Calcium werden, auf eine Nachkommastelle gerundet und als Prozentgehalte der Metalle in den unbehandelten Proben dargestellt. Dieses Verfahren berücksichtigt die Tatsache, dass eine Probe durch die Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Massenverluste haben kann. Bezieht man die durchgeführten Gehaltanalysen auf die Einwaagen der Thermolyserückstände, so sind die Ergebnisse aufgrund der unterschiedlichen Massenverluste nicht miteinander vergleichbar. Bei Bezug auf die Probeneinwaage vor der Thermolyse gilt jedoch eine direkte Vergleichbarkeit. Es kann sofort abgeleitet werden, welcher Prozentsatz der einzelnen Elemente im Rückstand verbleibt und welcher Prozentsatz über einen Gasphasenmechanismus die kondensierte Phase verlässt. Auf diese Weise werden Rückschlüsse auf die Reaktionen möglich, die unter Beteiligung der Additive bei der thermischen Zersetzung des Polymers ablaufen. Eine tabellarische Auflistung der Ergebnisse ist in Absatz 8.2.2 im Anhang enthalten.

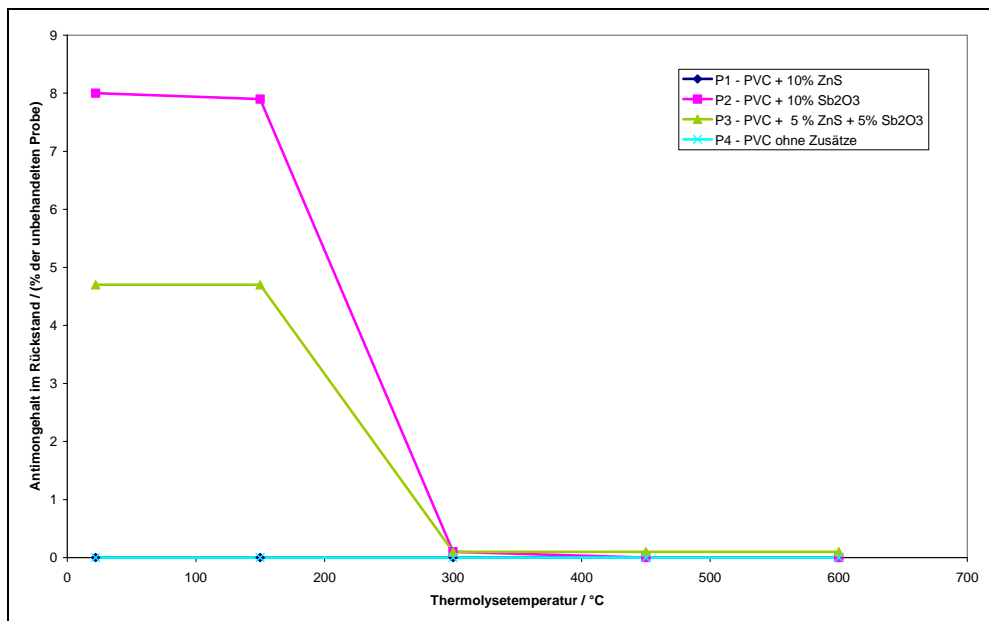


Abbildung 5.5 Antimongehalte im Thermolyserückstand nach Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 5.5 zeigt die graphische Darstellung der Ergebnisse der Proben und Rückstände, die Sb_2O_3 enthalten. Sehr gut zu sehen ist, dass die Proben P1 und P4 bereits bei Raumtemperatur, also im unbehandelten Zustand, keine antimonhaltigen Zusätze besitzen. P2 und P3 beinhalten 8,0 g und 4,7 g Sb, was in etwa dem erwarteten Sb_2O_3 -Gehalt von 10 %

beziehungsweise 5 % entspricht. Die Differenz von maximal 0,6 Prozentpunkten zum erwarteten Wert deutet darauf hin, dass die Proben trotz sorgfältiger Probenherstellung als inhomogen zu betrachten sind.

Im Verlauf der Thermolyseexperimente sinken die Antimonkonzentrationen von P2 und P3 bis 300 °C auf einen Restgehalt von weniger als 0,1 % ab. Es ist daher offensichtlich, dass das enthaltene Sb_2O_3 während der Reaktion der Dehydrochlorierung ab ca. 200 °C in flüchtige Chloride umgewandelt wird und aus der Probe entweicht. Dies steht nur zum Teil in Einklang mit den Literaturdaten, die eine schrittweise, endotherme Chlorierung des gesamten Sb_2O_3 zwischen 250 und 565 °C voraussagt [12-13]. Die Ergebnisse hier ergeben eine fast vollständige Verflüchtigung bis 300 °C. Die Kurvenverläufe korrelieren mit den Trends der Antimonmengen, die in den Absorptionslösungen aufgefangen werden. Die Konzentrationen der Lösungen, die bei der Thermolyse entstehen, sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

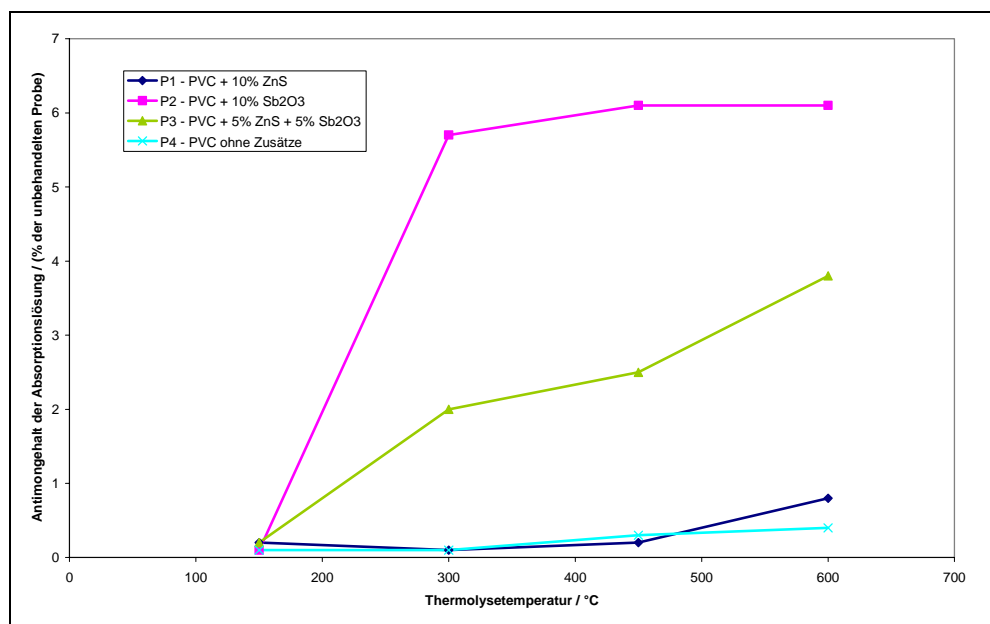


Abbildung 5.6 Antimongehalte der Absorptionslösungen nach der Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen

Die Kurvenverläufe zeigen einen starken Anstieg zwischen 150 und 300 °C. Dennoch werden nicht 100 % der flüchtigen Antimonverbindungen aufgefangen. Es besteht bei allen Thermolysen ab 300 °C eine Differenz zwischen den Antimonkonzentrationen der unbehandelten Probe und den absorbierten Mengen. Der Grund könnte in der starken Rauchentwicklung liegen, die besonders bei den Sb_2O_3 -haltigen Proben beobachtet werden kann. Der Rauch enthält hauptsächlich Aerosole und Feststoffpartikel, die ungelöst die

Absorptionslösungen passieren oder sich an den Glaswänden des Thermolyseapparates absetzen, ohne die Lösungen zu erreichen.

Die Zinkgehalte der Proben entsprechen mit 6,6 % für P1 und 3,6 % für P3 ebenfalls ungefähr den berechneten Werten. Bis auf statistisch schwankende leichte Verluste von bis zu 1,2 Prozentpunkten bei der thermischen Zersetzung von P1 ist kein genereller Verlust erkennbar, der mit der Bildung gasförmiger Verbindungen erklärt werden kann. Die Teilverluste der Thermolysen bis 600 °C können mit Rauchbildung und rauchgebundenen ZnS-Anteilen erklärt werden, die im Ofen den Probenkörper verlassen und im Rückstand nicht mehr nachgewiesen werden können. Da bei einer Ofentemperatur von 600 °C die stärkste Rauchbildung beobachtet werden kann, existieren wahrscheinlich bei dieser Temperatur auch die größten Verluste.

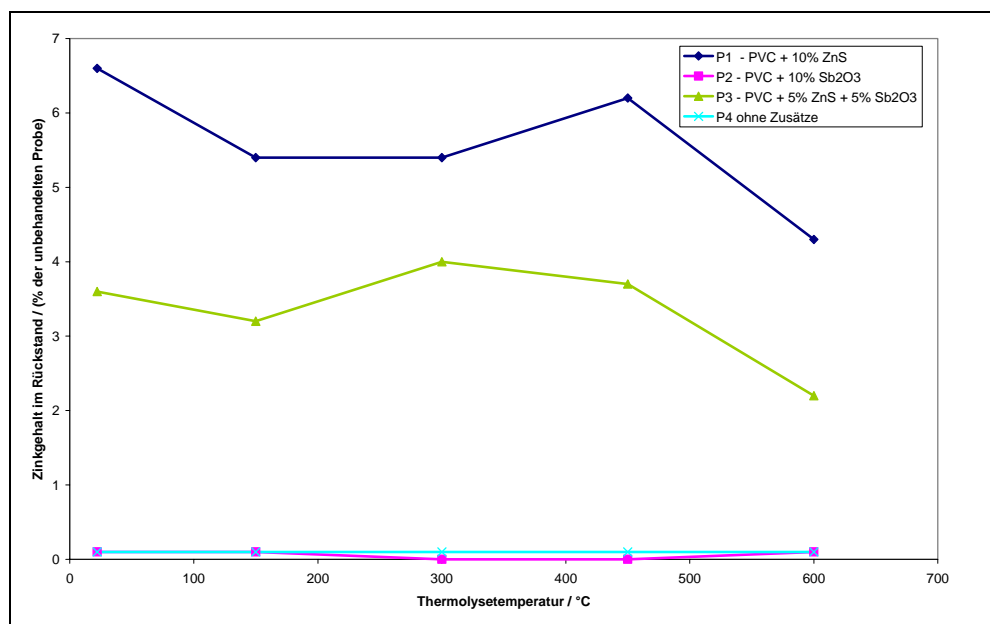


Abbildung 5.7 Zinkgehalte im Thermolyserückstand nach Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen

Die Analysen der Absorptionslösungen bestätigen einen Verbleib des Zink in der kondensierten Phase bis zu Temperaturen von ca. 600 °C. Bei einer Temperatur von 450 °C ist noch kein Anstieg der Zinkkonzentration in den Absorptionslösungen feststellbar. Erst ab 600 °C kann eine leichte Konzentrationserhöhung vermerkt werden, wie der Trend in Abbildung 5.8 zeigt. Es ist wahrscheinlich, dass ein Teil des ZnS bei der Dehydrochlorierung von PVC zum ZnCl_2 reagiert ist. Dieser Teil ist entweder durch den Dampfdruck der bei dieser Temperatur flüssigen Verbindung (Schmelzpunkt ZnCl_2 : 283 °C [107]) oder an Rauchpartikeln gebunden in die Absorptionslösung gelangt.

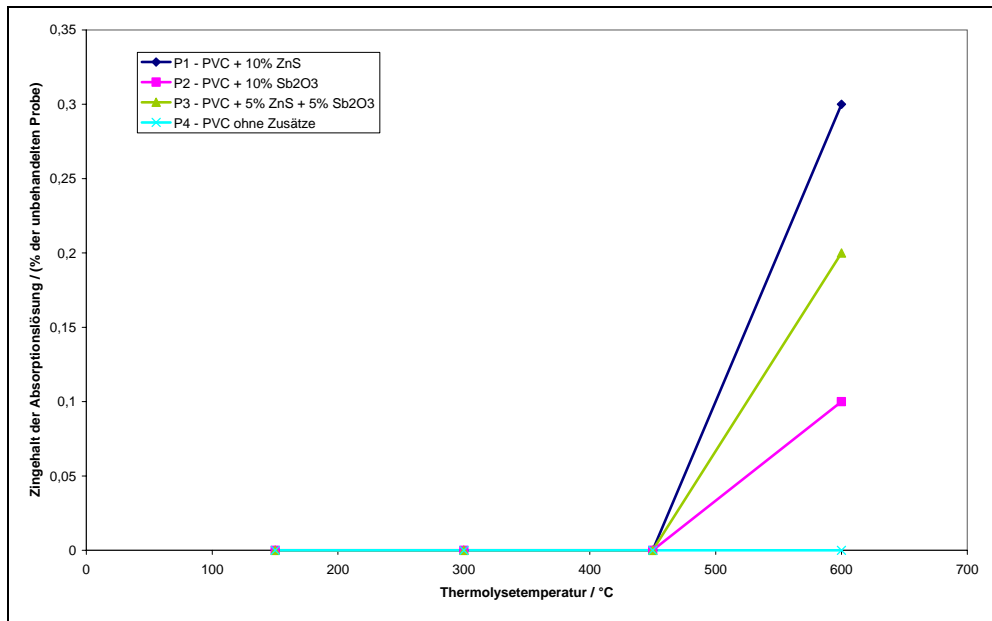


Abbildung 5.8 Zinkgehalte der Absorptionslösungen nach Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen

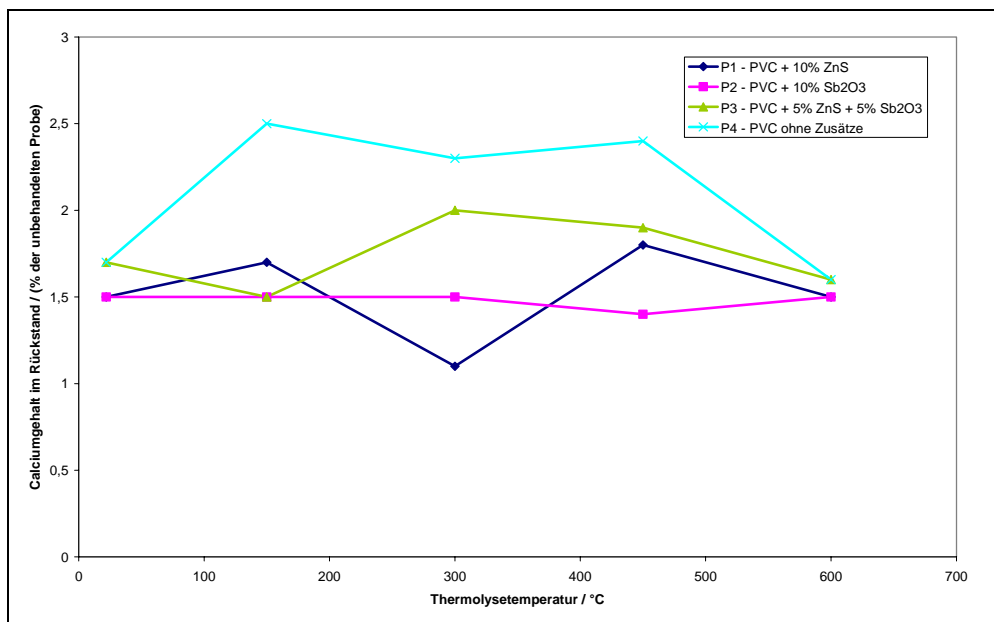


Abbildung 5.9 Calciumgehalte im Thermolyserückstand nach Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen

Die Calciumgehalte der Absorptionslösungen sind konstant im Bereich der Nachweisgrenze angesiedelt. Es kann über den gesamten untersuchten Temperaturbereich keine nennenswerte Erhöhung festgestellt werden, weswegen hier auf eine graphische Darstellung verzichtet wird.

Die im Rückstand verbleibenden Mengen an Calcium schwanken von Untersuchung zu Untersuchung (Abbildung 5.9), was erneut mit Verlusten durch rauchgebundene CaCO_3 -Moleküle aber auch mit der Inhomogenität der Proben erklärt werden kann. Trotz Schwankungen in den Thermolyserückständen kann von einem Verbleib der Calciummengen in der kondensierten Phase ausgegangen werden.

Betrachtet man die Streuung der Analysenergebnisse, so wird die Schwierigkeit der durchgeführten Untersuchungen deutlich. Die Analysen der Metallgehalte in den Proben P1 bis P4 gelingen mit relativen Standardabweichungen zwischen 1,7 und 4,7 %. Diese sind hauptsächlich auf die Inhomogenität der Proben zurückzuführen, die eine natürliche Schwankungsbreite der Ergebnisse bedingt. Schwieriger wird es bei der Analyse der Thermolyserückstände. Die relativen Standardabweichungen der Ergebnisse sind hier stark von den gemessenen Konzentrationen abhängig und liegen normalerweise im Bereich zwischen 2 und 9 %. In drei verschiedenen Fällen, in denen Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenzen gemessen wurden, sind sehr viel höhere relative Standardabweichungen bis 43 % berechnet worden. Die relativen Standardabweichungen der Absorptionslösungen sind tendenziell größer. Da sehr häufig, beispielsweise bei Zink und Calcium, im Bereich der Nachweisgrenze gemessen wurde, sind relative Standardabweichungen von bis zu 60 % erhalten worden. Bei den Antimonmessungen der ausreichend konzentrierten Lösungen werden relative Standardabweichungen bis ungefähr 20 % erhalten.

5.2.2 Coulometrische Schwefelbestimmung in den Thermolyserückständen

Da bislang keine Informationen über das Verhalten des sulfidischen Schwefels aus ZnS bei der thermischen Zersetzung von PVC vorliegen, soll untersucht werden, wie sich seine Konzentration im Verlauf der Abbaureaktionen in den Polymerrückständen verändert. Mit den resultierenden Ergebnissen soll diskutiert werden, ob eine Beeinflussung der Reaktionen beim thermischen Abbau von PVC durch Schwefel möglich ist.

5.2.2.1 Probenvorbereitung und Durchführung der Analysen

Zur Analyse des Schwefelgehaltes der Thermolyserückstände wird die bisherige Probenauswahl mit weiteren Proben aus Tabelle 5.1 erweitert. Die für die Schwefelanalysen

verwendeten Proben und ihre rein rechnerischen Schwefelgehalte können Tabelle 5.5 entnommen werden. Es wird jeweils ungefähr 1 g eingewogen und zwanzig Minuten lang bei den Temperaturen 200, 300 und 450 °C isotherm gehalten. Die so entstandenen 21 Rückstände werden nach dem Abkühlen erneut gewogen und inklusive der 7 nicht vorbehandelten Proben mit einer Kugelmühle pulverisiert.

Tabelle 5.5 Untersuchte Proben und deren berechneter Schwefelgehalt

Probenbezeichnung	Zusammensetzung	Berechneter Schwefelgehalt
P4	PVC ohne Zusätze	0 %
NP1	PVC + 1 % ZnS	0,32 %
NP2	PVC + 2 % ZnS	0,64 %
NP3	PVC + 3 % ZnS	0,96 %
NP5	PVC + 5 % ZnS	1,60 %
P1	PVC + 10 % ZnS	3,20 %
Probe 10	PVC + 1 % ZnS + 9 %Sb ₂ S ₃	2,88 %

Anschließend wird der Gesamtschwefelgehalt der entstandenen Pulver coulometrisch bestimmt. Dazu werden zwischen 15 und 40 mg in einem Keramikschißchen in einem 1350 °C heißen Ofen in einer Sauerstoffatmosphäre vollständig oxidiert. Die entstandenen Verbrennungsgase werden, wie in Absatz 4.1.4.3 beschrieben mikrocoulometrisch titriert.

Um eine gute Wiederholbarkeit sicherzustellen, werden zu Beginn und nach jeweils ungefähr 5 Messungen Referenzstandards mit bekanntem Schwefelgehalt analysiert. Für jede Probe wird mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die Standardabweichung, welche auch die Probenvorbereitungsschritte und die beschriebene Inhomogenität der Proben wiedergibt, wird stellvertretend für alle Proben durch Mehrfachbestimmung an NP3 bestimmt und beträgt 0,04%.

5.2.2.2 Ergebnisse der Schwefelbestimmungen

Eine Auflistung der Ergebnisse ist in Absatz 8.2.3 im Anhang enthalten. Um die Ergebnisse der Schwefelanalysen direkt miteinander vergleichen zu können, sollen sich erneut alle Werte auf die Probeneinwaage vor der thermischen Behandlung beziehen. Die nachfolgenden

Ergebnisse berücksichtigen die jeweiligen Massenverluste und beziehen sich auf die unzersetzten Proben.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 5.10 enthalten. Die Messpunkte in dem Diagramm zeigen die Schwefelgehalte der Proben und ihrer Thermolyserückstände bezogen auf die Einwaage der unzersetzten Probe an.

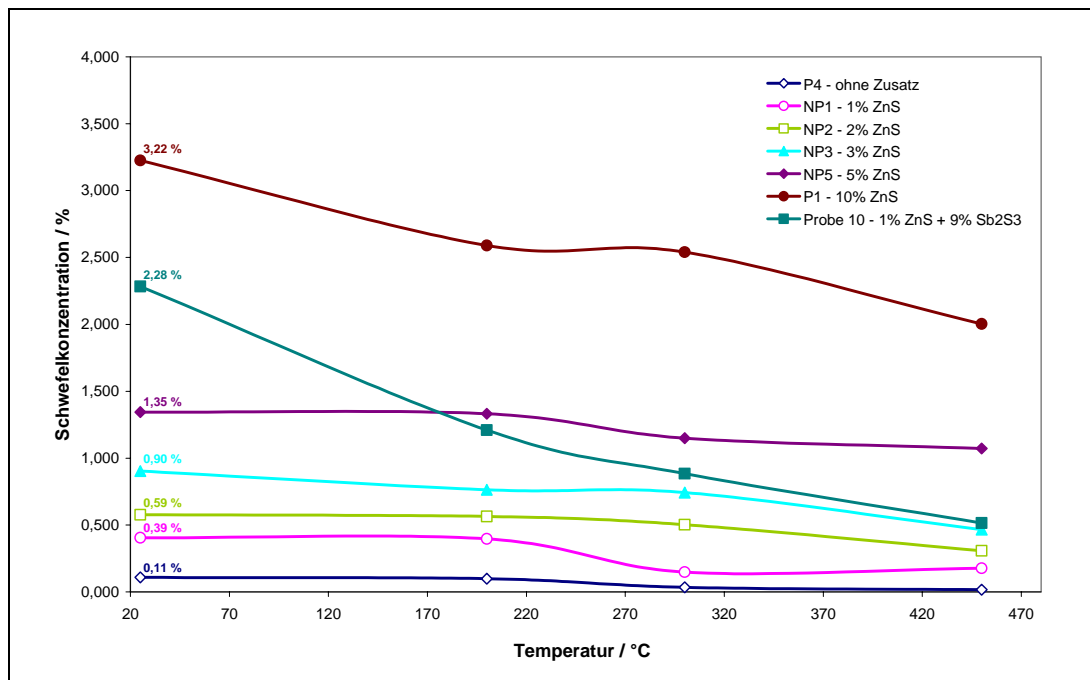


Abbildung 5.10 Schwefelgehalte von PVC-Proben mit zugesetztem ZnS und Sb₂S₃ nach der Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen

Die berechneten theoretischen Schwefelkonzentrationen der unzersetzten Proben stimmen mit den coulometrisch bestimmten Werten überein. Kleine Abweichungen lassen sich auf Inhomogenitäten in den Mischungszusammensetzungen zurückführen. Lediglich Probe 10 besitzt mit tatsächlichen 2,28 % eine relativ große Differenz zum theoretischen Schwefelgehalt von 2,88 %. Eine mögliche Ursache könnte mit der Probenherstellung (Absatz 5.1) zusammenhängen. Die thermische Belastung beim Walzen der PVC/Additiv-Mischungen könnte bereits zu Verlusten von Sb₂S₃ geführt haben. Interessanterweise besitzt P4 eine Schwefelkonzentration von 0,1 %, obwohl ihr keine Additive zugesetzt wurden. Da die genaue Zusammensetzung des zugrunde liegenden PVC-Batches nicht bekannt ist, kann dieses Ergebnis richtig sein. Ein Schwefelgehalt in einer nicht bekannten Form ist offensichtlich im PVC enthalten.

Vergleicht man die in Abbildung 5.10 dargestellten Schwefelgehalte aller Proben und Probenrückstände miteinander, so stellt man fest, dass alle Proben im Verlauf der Thermolyse Schwefel verlieren, einige jedoch sehr wenig (z.B. NP5). Probe 10 weist dabei bei jeder Thermolysetemperatur prozentual die größten Verluste auf. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass der Schwefel aus Sb_2S_3 sich in größerem Ausmaß an gasbildenden Reaktionen beteiligt als der Schwefel aus ZnS . Erklärbar wird dieses Verhalten damit, dass sich das Additiv Sb_2S_3 im Verlauf der Dehydrochlorierung ähnlich verhält wie Sb_2O_3 . Es bilden sich flüchtige Antimonchloride, die den Reaktionsraum verlassen. Der sulfidische Schwefel sucht sich einen Bindungspartner und reagiert ebenfalls unter Bildung von gasförmigen Verbindungen, was den relativ hohen Schwefelverlust bei der thermischen Zersetzung von Probe 10 im Vergleich zu den übrigen Proben erklärt. Es kann angenommen werden, dass Sb_2S_3 in PVC in der Lage ist, einen ähnlichen Flammschutz-Mechanismus auszuüben wie Sb_2O_3 . Dies wird durch die hohen LOI-Werte in Tabelle 5.2 untermauert.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der übrigen Proben fällt auf, dass bis auf einige Schwankungen die Schwefel-Konzentrationskurven in Abbildung 5.10 mit leicht negativer Steigung ungefähr parallel zueinander verlaufen. Bemerkenswert ist, dass bis zur höchsten Zersetzungstemperatur von 450 °C ein großer Schwefelanteil im PVC-Rückstand verbleibt. Der Schwefel wird also über einen weiten Temperaturbereich der PVC-Zersetzung nicht komplett oxidiert und entfernt. Ein Trend, der auf eine Einflussnahme des sulfidischen Schwefels bei den PVC-Abbaureaktionen hindeutet, ist mit diesen Ergebnissen nicht erkennbar.

5.2.3 Zusammenfassung

Bezieht man die Analysenergebnisse auf die unbehandelten Ursprungsproben, so lässt sich bei den Zinkanalysen bis 450 °C keine Abnahme der Zinkkonzentration feststellen, die auf eine Verflüchtigung durch gebildete Gase hindeutet. In Anbetracht der hohen Siedepunkte von Zinkverbindungen war dieses Ergebnis zu erwarten. Der Massenverlust der Proben bei einer Thermolysetemperatur von 450 °C ist jedoch bereits beachtlich und beträgt beispielsweise bei P1 78,9 %. Gleichzeitig beträgt der Schwefelverlust der ZnS-haltigen Proben zwischen 20 und 56 %, im Fall von P1 beispielsweise 37,9 %. Es wird deutlich, dass trotz beständiger Zinkgehalte der Proben und der Thermolyserückstände eine Reaktion von ZnS stattfinden muss. Wahrscheinlich findet eine Teilchlorierung des ZnS statt, wobei das formal entstandene Sulfid flüchtige Verbindungen bilden kann. Weiterhin ist die Oxidation des Schwefels mit anschließender Verflüchtigung der Oxide möglich.

Bei den Antimonanalysen aus den Rückständen von P2 und P3 fällt auf, dass bereits bei der thermischen Zersetzung bei 300 °C nur noch Restkonzentrationen von Antimon gefunden werden. Bei gleicher Ofentemperatur ist die Schwefelkonzentration in Probe 10 aber noch nicht auf einen Restgehalt abgesunken, sondern besitzt noch ungefähr 39 % seines Ursprungswertes. Nimmt man ebenfalls eine vollständige Chlorierung des Antimons aus Probe 10 an, so führt diese offensichtlich nicht gleichzeitig auch zum vollständigen Verlust des Schwefels. Obwohl die Verbindung Sb_2S_3 für die Vulkanisation von Kautschuk verwendet wird [107], kann mit der coulometrischen Schwefelbestimmung kein Hinweis darauf gefunden werden, dass der Schwefel aus Probe 10 oder aus dem ZnS einer anderen Probe einen ähnlichen oder einen anderen Einfluss bei der PVC-Zersetzung ausübt.

Trotz Schwankungen in den Analysenergebnissen kann man davon ausgehen, dass sich der Calciumgehalt bezogen auf die unzersetzten Proben bis 600 °C nicht ändert. Ob der Zusatz von $CaCO_3$ sich bei der thermischen Zersetzung von PVC auswirkt, kann in dieser Arbeit nicht untersucht werden, da alle Proben auf das gleich Basispolymer aufsetzen, das in jeder Probe den gleichen Calciumgehalt besitzt.

5.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die bisherigen Experimente zur Untersuchung des Verhaltens der anorganischen Zusätze bei der thermischen Zersetzung von PVC haben gezeigt, dass Zinkverbindungen die kondensierte Phase bis 600 °C nicht verlassen, während Antimonverbindungen fast vollständig flüchtige Verbindungen bilden. Diese verlassen das System bis 300 °C. Da beide Additive in der Lage sind Änderungen des LOI zu bewirken, kann man davon ausgehen, dass eine Beeinflussung auf den thermischen Zersetzungsmechanismus vor allem von den nicht flüchtigen Verbindungen ausgeübt wird. Die Vermutung ist, dass ZnS in die Zersetzung eingreift, indem es gegen Ende der HCl-Eliminierung die Vernetzung des Polyenrestes unterstützt. Dies könnte zu einer dichteren Polymerstruktur führen, die speziell an der Oberfläche die Vermischung der flüchtigen, brennbaren Gase mit Atmosphärensauerstoff vermindert. Die im Folgenden beschriebenen rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sollen klären, ob es möglich ist, mit dieser Methode Hinweise über die Zersetzungsmechanismen der PVC-Basisproben (Reihe 1 bis 4 in Tabelle 5.1) zu erhalten. Speziell soll die Frage untersucht werden, ob die Gegenwart von ZnS in den PVC-Proben zu einer stärkeren Vernetzung und damit zu einem geschlosseneren PVC-Molekülgerüst führt.

5.3.1 Probenvorbereitung

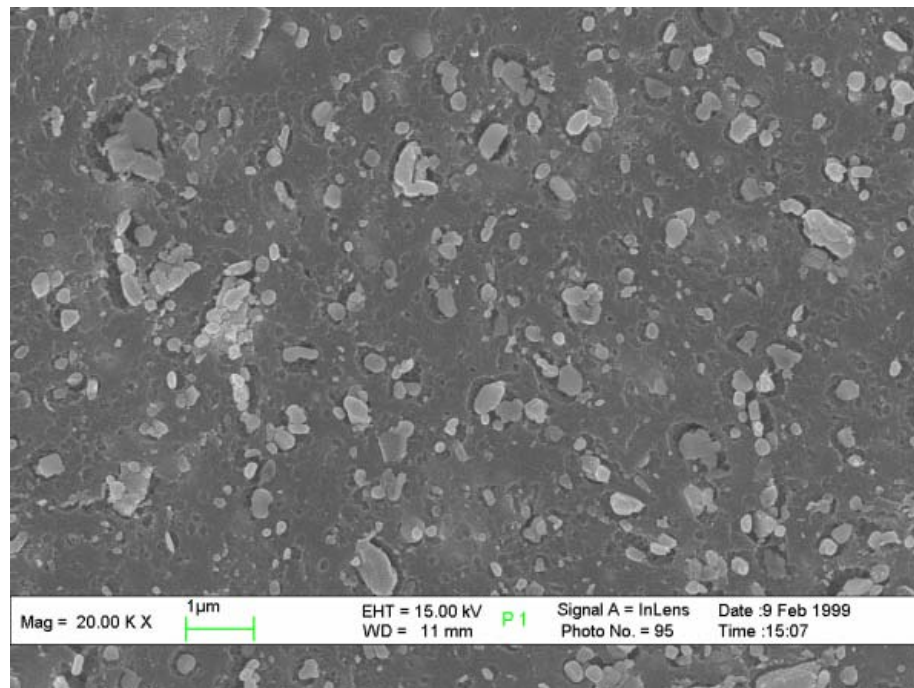
Für die Probenvorbereitung werden die Proben in kleine rechteckige Stücke mit den Abmessungen 10 x 20 x 3 mm geschnitten. Ein zugeschnittenes Stück von jeder Probe wird 20 Minuten lang bei einer Temperatur von 300 °C thermisch behandelt. Es wird der in Absatz 4.1.4.1 beschriebene Aufbau ohne Waschflaschen und Absorptionslösungen verwendet. Sowohl die unbehandelten als auch die temperaturbehandelten Proben werden im Vakuum in Caldofix[®] eingebettet. Dabei handelt es sich um Epoxidharz der Firma Struers, das als Zweikomponentensystem verkauft wird und bei 70 bis 80 °C aushärtet. Es hat die Aufgabe die Probe zu fixieren und die im Verlauf der Temperaturbehandlung entstandenen Hohlräume auszufüllen. Die Oberflächen der eingebetteten Proben werden abgeschliffen, um eine ausreichende Fläche der Probe freizulegen. Auf diese Weise werden Schnitte durch die porösen Thermolyserückstände möglich, die bei der Temperaturbehandlung der Proben entstanden sind.

Die freigelegten Probenflächen werden mit dem „Plasmaätz-Verfahren“ behandelt. Dabei wird eine topographische Struktur bei völlig planen Oberflächen erzeugt, indem ein diffuser Angriff von energiereichen Argonplasmateilchen für eine Ablation von Teilchen der freigelegten Fläche sorgt. Im Verlauf des Verfahrens werden zunächst diejenigen Teile der Oberfläche abgetragen, welche die geringste Ablationsenergie haben. Teile mit einem günstigeren Energiezustand, wie zum Beispiel kristalline Bereiche oder anorganische Einlagerungen in einem amorphen Polymer (z.B. ZnS-, Sb₂O₃- oder CaCO₃-Pigmente) werden erst spät abgetragen und stehen somit als Erhebungen aus der Ebene heraus. Das verursacht im SEM-Bild eine gut darstellbare Oberflächentopographie.

Im letzten Schritt der Probenvorbereitung wird die Oberfläche der eingebetteten Probe im Vakuum mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Die mehrere hundert Nanometer dicke Schicht auf der Oberfläche der nicht leitenden Probe sorgt für eine ausreichende elektrische Oberflächenleitung und macht nichtleitende Proben für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zugänglich. Nicht ausreichend leitende Oberflächen neigen zu lokalen Aufladungen, die sich als wechselnd helle und dunkle Flecke auf der Probe bemerkbar machen. Eine interpretierbare Bildgebung wird damit unmöglich.

5.3.2 Auswertung der SEM-Bilder

Abbildung 5.11 zeigt das SEM-Bild der unzersetzten Probe P1 mit einem ZnS-Gehalt von 10 % bei einer Vergrößerung von 20.000. Es ist deutlich erkennbar, dass die Probe nicht homogen ist, sondern eine große Anzahl von Einlagerungen in ihrer freigeschliffenen Fläche besitzt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Topographie im Wesentlichen durch das Plasmaätzverfahren entstanden ist. Darauf deuten auch die kraterähnlichen Vertiefungen in den dunkleren Bereichen des Bildes hin, die einen ungefähren Durchmesser von 100 nm besitzen und durch Stöße mit Argonatomen oder -ionen entstanden sein können. Die helleren, kornartigen Strukturen im Bild sind anorganische Einlagerungen, die nach der Probenvorbereitung aus der Oberfläche herausstehen. Sie werden aus zwei Gründen heller dargestellt als die sie umgebenden Bereiche:



**Abbildung 5.11 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P1.
Vergrößerungsfaktor 20.000**

Erstens besitzen sie eine gewölbte Form und damit einen von 90° abweichenden Winkel zum Elektronenstrahl. Mit zunehmend spitzeren Winkeln steigt die Ausbeute an unelastisch gestreuten Sekundärelektronen (SE) und elastisch zurückgestreuten Elektronen (BSE), die ihrerseits beim Durchtritt durch die Probenoberfläche eine Entstehung weiterer Sekundärelektronen (SE2) bewirken. Sämtliche Sekundärelektronen werden vom Detektor erfasst und zeigen eine von der Oberflächenneigung abhängige Helligkeit an. Es entsteht ein **Topographiekontrast**.

Zweitens steigt mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente des bestrahlten Probenanteils die Ausbeute an BSE. Erneut entstehen damit auch mehr SE2. Diese Bildteile erscheinen mit zunehmender Ordnungszahl Z der bestrahlten Atome heller. Es entsteht ein **Materialkontrast**.

Bei der Betrachtung der kornangrenzenden Bereiche fällt auf, dass viele, insbesondere der großen Körner, nur lose in die Oberfläche eingebettet erscheinen. An den Grenzflächen der Körner zum PVC existieren sehr große und tiefe Lücken, deren Entstehung eventuell auf die Plasmaätzung zurückgeführt werden kann. Die Ablationsenergie an diesen Stellen ist offensichtlich kleiner als an der übrigen Fläche des Polymers. Man kann daher annehmen,

dass die Mechanismen der thermischen Zersetzung von PVC mit anorganischen Festkörperadditiven sehr stark von den Reaktionen an den Phasengrenzflächen der eingearbeiteten Substanzen abhängig sind. Flammschutzmittel, die im Verlauf des thermischen Abbaus als Feststoff vorliegen, werden umso wirkungsvoller sein, je größer ihre Oberfläche ist. ZnS besitzt, laut Herstellerangaben, mittlere Korngrößen im Bereich der Wellenlänge von sichtbarem Licht. Es sollte daher die ablaufenden Zersetzungsreaktionen stark beeinflussen können.

Um einen Eindruck über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche in Abbildung 5.11 zu bekommen, wird ein so genannter „Linescan“ entlang der in Abbildung 5.12 dargestellten Linie durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine röntgenemissionspektrometrische Untersuchung, wobei der anregende Elektronenstrahl entlang einer Linie auf einem Ausschnitt der Probenoberfläche geführt wird. Für jeden der auf der Linie liegenden Rasterpunkte lassen sich die Intensitäten der Emissionslinien von den zu untersuchenden Elementen akkumulieren, was zu den in Abbildung 5.12 rechts dargestellten Niveaukurven führt.

Beginnt man links und bewegt sich entlang der Linie, dann ergeben sich zwei Bereiche am Beginn (roter Pfeil) und am Ende (blauer Pfeil), die einen Intensitätsanstieg der Zn- $L_{\alpha 1}$ -Linie zeigen. Die Intensität tritt sichtlich aus dem Rauschen hervor, so dass von einer Zn-Anhäufung an dieser Stelle gesprochen werden kann.

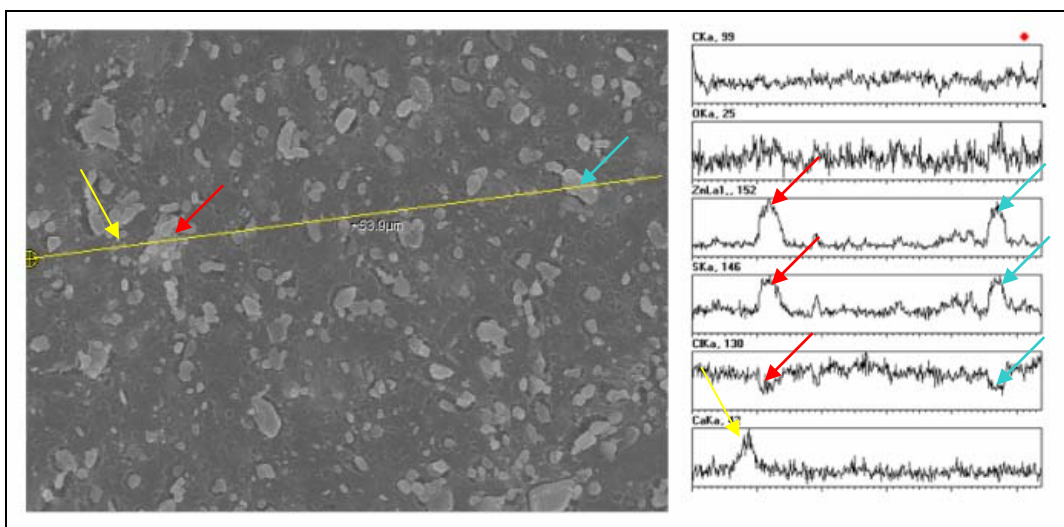
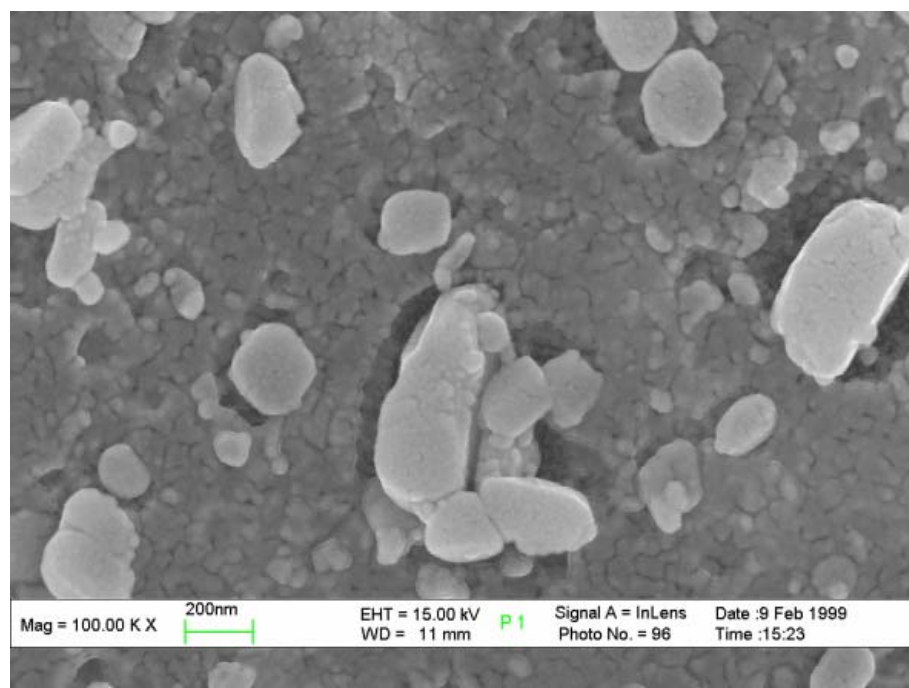


Abbildung 5.12 Energiedispersive Röntgenanalyse entlang einer Linie („Linescan“) auf P1. Akkumulation 2.500 Frames

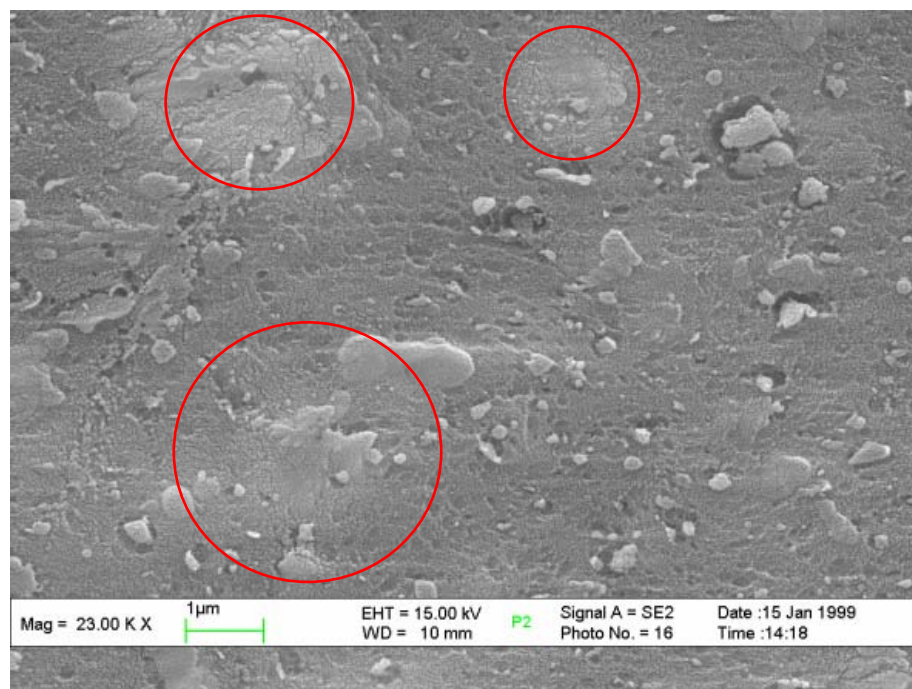
An derselben Position weist der K_{α} -Trend von Schwefel ebenfalls eine deutlich erhöhte Intensität auf. Bei den beiden Partikeln handelt es sich also um ZnS. Weitere, kleine ZnS-Körner sind zwischen den Markierungen entlang der gelben Linie erkennbar. Links an der Position des gelben Pfeiles wird eine Ca-Anhäufung angezeigt, die keine Entsprechung mit eingebetteten Strukturen im Bild hat. Wahrscheinlich befindet sich dort ein CaCO_3 oder ein Calciumstearat-Korn, das aufgrund seiner Lage in den Schichten unter der Oberfläche nicht sichtbar ist. Dies ist möglich, da mit Hilfe der EDX-Analyse Bereiche zugänglich sind, die tiefer liegen als die Schichten, in denen die bildgebenden Elektronen-Materie-Wechselwirkungen ablaufen [167-168].

Abbildung 5.13 zeigt einen Oberflächenausschnitt von P1 mit 100.000 facher Vergrößerung. Sehr schön sind die anorganischen Pigmente zu erkennen, die zum großen Teil aus ZnS bestehen und meistens eine ovale Form besitzen. Erneut ist bei sehr vielen Teilchen ein im Verhältnis zur Teilchengröße relativ großer Spalt an der Phasengrenzfläche zum Polymer erkennbar. Die Partikel selbst weisen eine körnige Feinstruktur auf, was auf eine polykristalline Zusammensetzung hindeutet. Das Polymer zeigt eine relativ geschlossene Struktur. Bei 100.000 facher Vergrößerung sieht man, dass es sich in Übereinstimmung mit der Literatur [7] aus einer Vielzahl an kugelförmigen Domänen zusammensetzt, die jede einen Durchmesser zwischen 10 und 50 nm haben.



**Abbildung 5.13 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P1.
Vergrößerungsfaktor 100.000**

Die der Plasmaätzung unterzogene Probe P2 (Abbildung 5.14) unterscheidet sich stark von P1 in Abbildung 5.11. Während P1 eine relativ geschlossene Struktur mit einer Vielzahl eingelagerter Pigmente aufweist, sind in der 23.000 fachen Vergrößerung von P2 nur wenige Einlagerungen erkennbar. Die auf ZnS zurückgeführten ovalen Pigmente fehlen völlig. Die Abbildung weist mehrere helle, schuppige Areale mit einem Durchmesser von 1 bis 4 μm auf (rote Kreise), die auf einen größeren Materialkontrast hinweisen. Wahrscheinlich liegt an diesen Stellen, direkt unter der Probenoberfläche eingelagertes Sb_2O_3 . Da Sb-Atome eine Ordnungszahl von $Z=51$ haben, entsteht an diesen Stellen eine größere Aufladung. Bestätigt wird die Vermutung durch den röntgenemissionsspektrometrischen „Linescan“ in Abbildung 5.15. Man kann deutlich an dem Trend der Sb- $L_{\beta 1}$ -Linie erkennen, dass innerhalb des hellen Flecks eine Anhäufung von Sb-Atomen (roter Pfeil) vorliegt. Diese Anhäufung korreliert mit einem Intensitätsmaximum der K_{α} -Linie von O_2 (gelber Pfeil) und einem Intensitätsminimum der K_{α} -Linie von Cl_2 (blauer Pfeil).



**Abbildung 5.14 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P2.
Vergrößerungsfaktor 23.000**

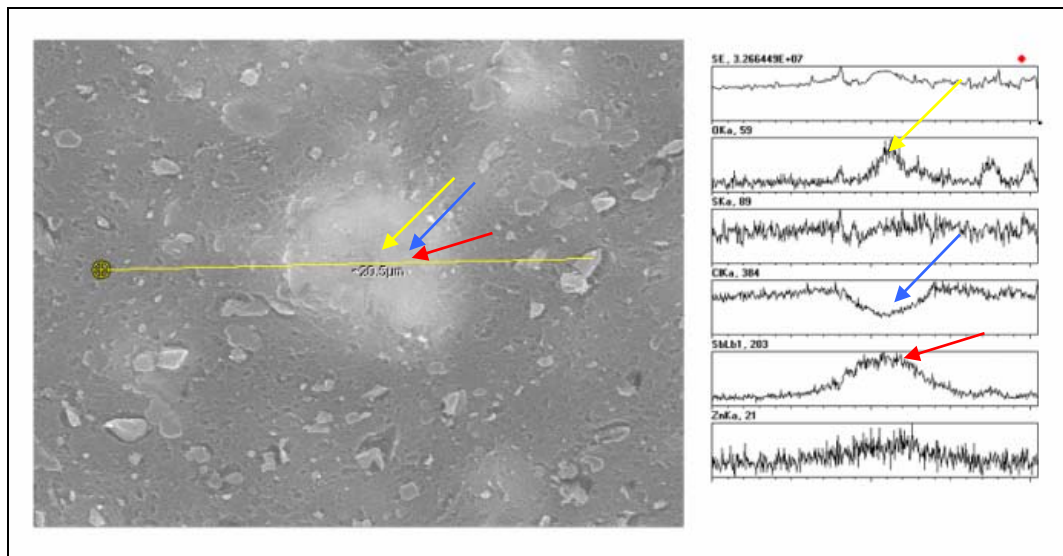
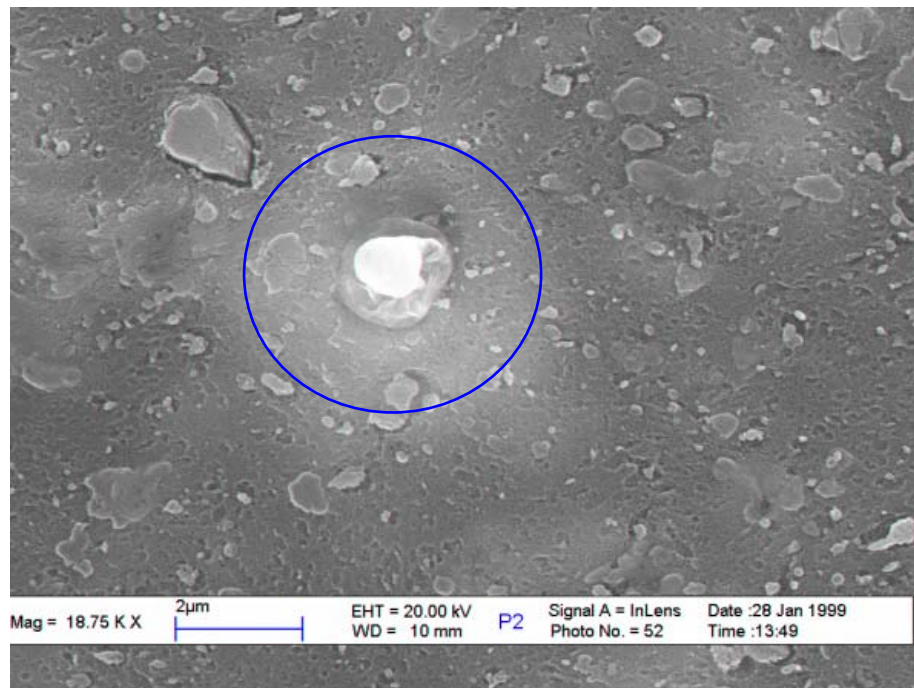


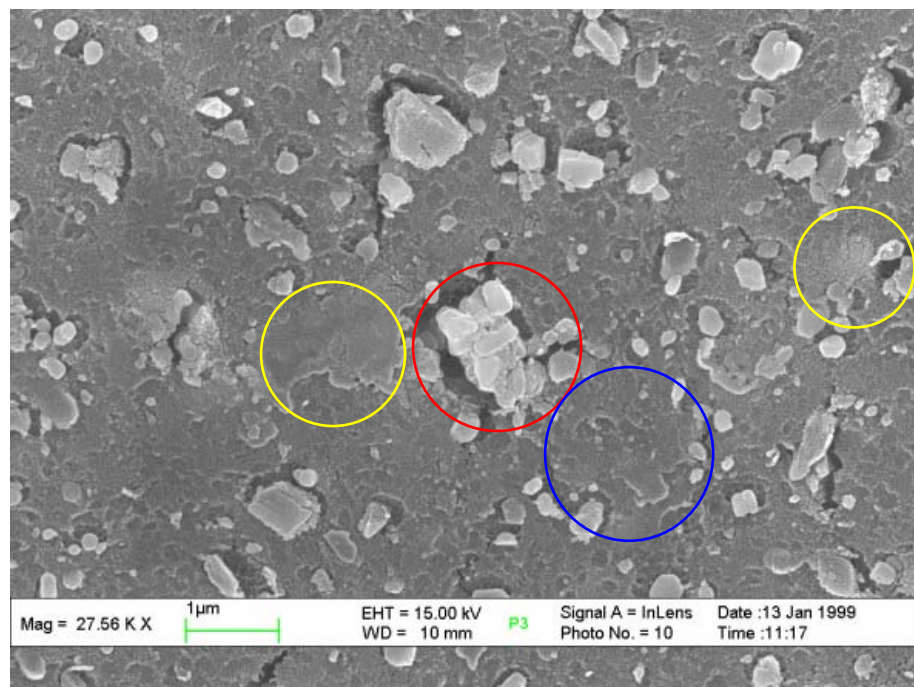
Abbildung 5.15 Energiedispersive Röntgenanalyse entlang einer Linie („Linescan“) auf P2. Akkumulation 2.550 Frames

Es wird deutlich, dass es mit dem Verfahren der Plasmaätzung nicht gelingt, die in die Probenoberfläche eingebetteten Sb_2O_3 -Pigmente freizulegen. Im Gegensatz dazu sind CaCO_3 -Pigmente in der Oberfläche deutlich erkennbar und weisen den von P1 bekannten Spalt zwischen Pigment und Polymer auf. Der größte Teil der Oberfläche erscheint, bis auf sehr feine Risse mit Breiten im Bereich weniger Nanometer, geschlossen. Es ist möglich, dass durch die thermische Belastung bei der Plasmaätzung eine Reaktion zwischen dem reaktiven Sb_2O_3 in der Oberfläche und dem PVC seiner Umgebung stattfindet. Einen weiteren Hinweis für diesen Erklärungsansatz gibt der Inhalt des blauen Kreises in Abbildung 5.16.

Die Abbildung zeigt eine 18.750 fache Vergrößerung der Probe P2 bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Es ist erkennbar, dass die Probe aufgrund der thermischen Belastung durch den Elektronenstrahl reagiert. Die Veränderung der Probe beginnt im Zentrum eines hellen Sb_2O_3 -Fleckes, da dort die Reaktivität offenbar am größten ist. Es beginnt sich ein Gas zu bilden, das in Form einer kleinen Blase an der Beobachtungssfläche aufsteigt. Dieses Phänomen ist im Verlauf der Untersuchung nur einmal aufgetreten. Um die Hardware des Mikroskops nicht zu belasten und zu kontaminieren wurde die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls bei den folgenden Untersuchungen auf maximal 15 kV begrenzt.



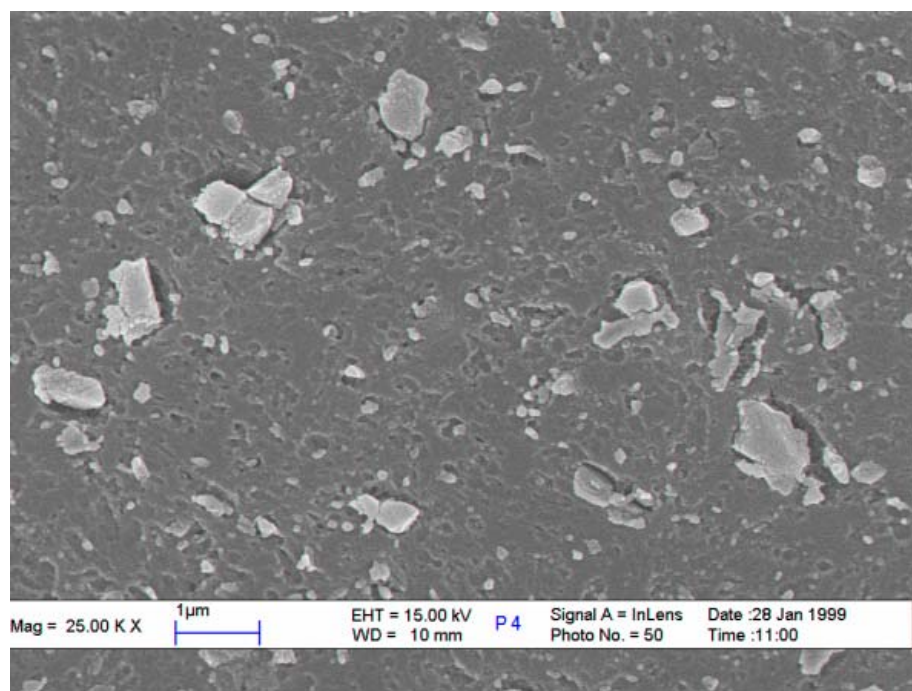
**Abbildung 5.16 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P2.
Vergrößerungsfaktor 18.750**



**Abbildung 5.17 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P3.
Vergrößerungsfaktor 27.560**

Abbildung 5.17 zeigt eine Vergrößerung von P3. Da P3 5 % ZnS und 5 % Sb₂O₃ enthält, weist es die mikroskopischen Merkmale beider Proben, P1 und P2, auf. Es sind sowohl die ovalen ZnS-Partikel (roter Kreis), wie auch die schuppigen Strukturen (blauer Kreis) und hellen Flecken (gelber Kreis) zu erkennen, die auf die Einlagerung von Sb₂O₃ hindeuten.

Die Oberfläche von P4 (Abbildung 5.18) zeigt in 25.000 facher Vergrößerung erneut die durch Ätzen entstandenen, kraterförmigen Vertiefungen und eine relativ große Anzahl freigelegter Partikel. Da bekannt ist, dass das industriell einsetzbare PVC CaCO₃ als Füllstoff beinhaltet, ist anzunehmen, dass es sich bei den sichtbaren Partikeln an der Oberfläche von P4 um CaCO₃ handelt. Weitere Substanzen wurden P4 nicht zugesetzt.



**Abbildung 5.18 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von P4.
Vergrößerungsfaktor 25.000**

Nach zwanzigminütiger Temperaturbehandlung sehen die Proben schwarz aus. Im Rasterelektronenmikroskop bei 30.000 facher Vergrößerung besitzt P1_300 (P1 nach Temperung bei 300 °C) das in Abbildung 5.19 gezeigte Aussehen. Erneut handelt es sich um einen Anschliff der Probe, die mit dem Plasmaätzverfahren und anschließender Goldbedampfung vorbereitet wurde. Die dargestellte Probenfläche sieht relativ intakt und

geschlossen aus, obwohl bei näherem Hinsehen auffällt, dass die gesamte Fläche mit mikrofeinen Vertiefungen oder Rissen überzogen ist. Ein solches Aussehen des Thermolyserückstandes unter dem Elektronenmikroskop wird von S. K. Brauman [177] als semiporös beschrieben.

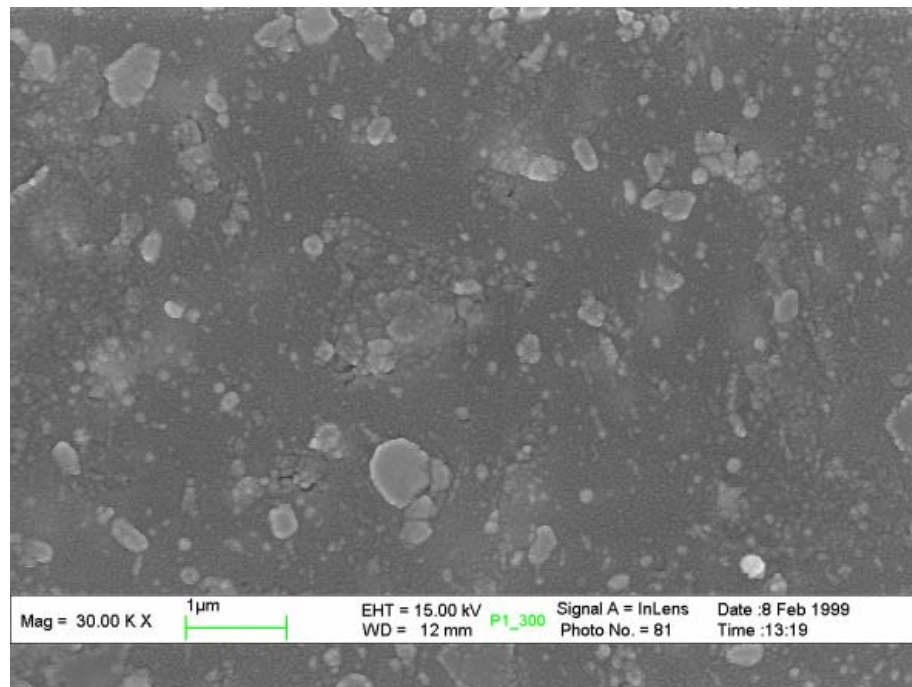


Abbildung 5.19 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von temperaturbehandeltem P1; Vergrößerungsfaktor 30.000; Vorbehandlungstemperatur 300 °C → P1_300

Einen Eindruck über die Elementverteilung von P1_300 gibt die energiedispersive Röntgenanalyse entlang der in Abbildung 5.20 dargestellten Linie („Linescan“). Die Darstellung des Ausschnittes in der Abbildung erfolgt mit 25.000 facher Vergrößerung. Von ihr werden zwei große Partikel (roter Pfeil und blauer Pfeil) überstrichen, die durch einen größeren Materialkontrast heller erscheinen als der Rest der dargestellten Fläche. Rechts im Bild zeigt der Intensitätstrend der Zn- $L_{\alpha 1}$ -Linie und der K_{α} -Linie einen übereinstimmenden Anstieg an den Positionen der beiden Partikel (farbige Pfeile). Es handelt sich bei den Körnern um ZnS, das bei den Bedingungen der Temperaturvorbehandlungen nicht reagiert hat. Es fällt auf, dass im Gegensatz zu den „Linescans“ in Abbildung 5.12 und Abbildung 5.15 an den Stellen anorganischer Pigmente keine Absenkung der Cl-Intensität zu erkennen ist. Man kann daher annehmen, dass der Chlorgehalt der Probe bei der Thermolyse bis 300 °C sehr stark abgesunken ist.

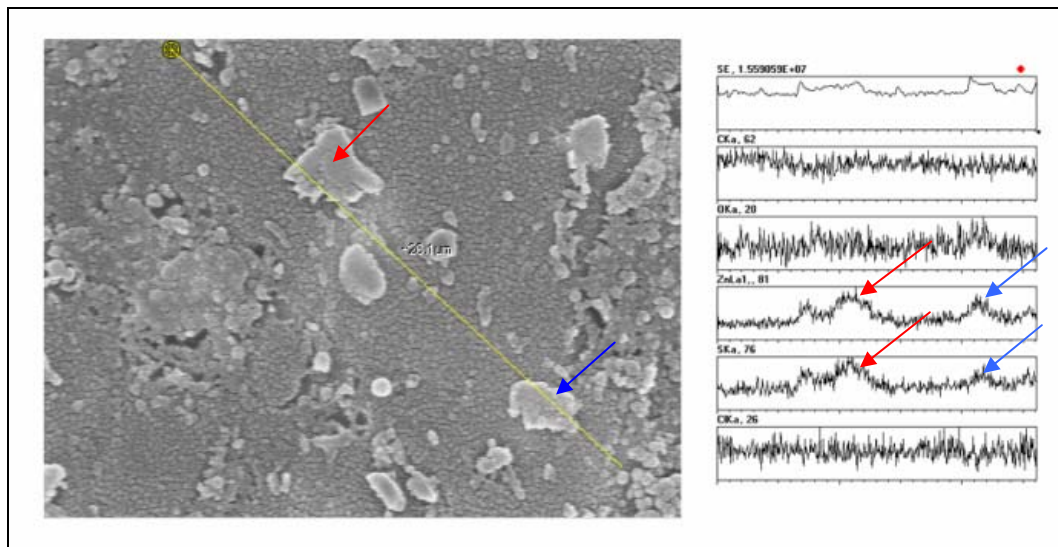


Abbildung 5.20 Energiedispersive Röntgenanalyse entlang einer Linie („Linescan“) auf P1_300. Akkumulation 1563 Frames

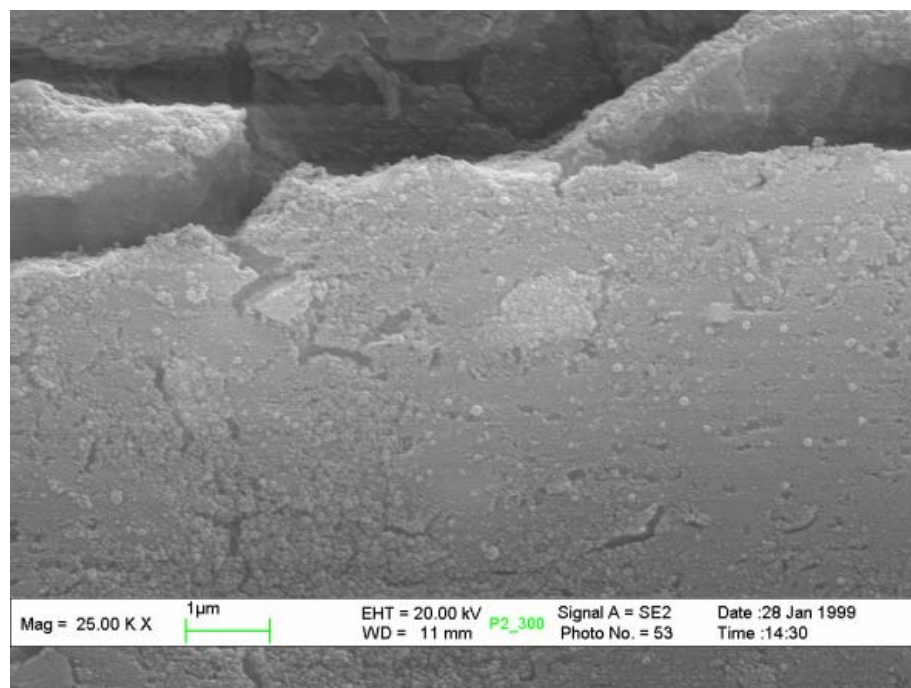


Abbildung 5.21 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von temperaturbehandeltem P2; Vergrößerungsfaktor 25.000; Vorbehandlungstemperatur 300 °C → P2_300

Einen Eindruck der Probenoberfläche von P2_300 vermittelt Abbildung 5.21. Der dargestellte Ausschnitt zeigt bei 25.000facher Vergrößerung eine poröse und offene, mit vielen Rissen durchzogene Probe. Als Folge einer solch offenen Struktur könnten sich entstehende Gase sehr frei bewegen, ohne durch Diffusionsbarrieren behindert zu werden. Ohne eine Aussage

über die Polymermatrix zwischen den Rissen treffen zu können, lässt sich annehmen, dass bei der Dehydrochlorierung dieser Probe ein ausgedehnter Gasaustausch über die große Oberfläche der offenen Spalte stattgefunden hat.

Einen repräsentativen Ausschnitt von P3_300 zeigt Abbildung 5.22. Auch diese Probe, die vor der Temperaturbehandlung 5 % ZnS und 5 % Sb₂O₃ enthielt, erscheint im SEM-Bild bei 30.000 facher Vergrößerung porös und teilweise weit geöffnet. Sehr gut sichtbar ist die Ausbildung kugelförmiger Strukturen speziell in den Randbereichen der Risse und Einschnitte. Eine Erklärung für diese Strukturen kann nicht gegeben werden. Mit durchgeführten „Linescans“ können interessanterweise bei P3 keine Sb₂O₃-Gehalte mehr festgestellt werden. Abbildung 5.23 zeigt einen „Linescan“ an einem Probenausschnitt von P3 mit 30.000 facher Vergrößerung. Trotz 20minütiger Thermolyse bei 300 °C können noch ZnS-Pigmente in P3 nachgewiesen werden (rote Pfeile)

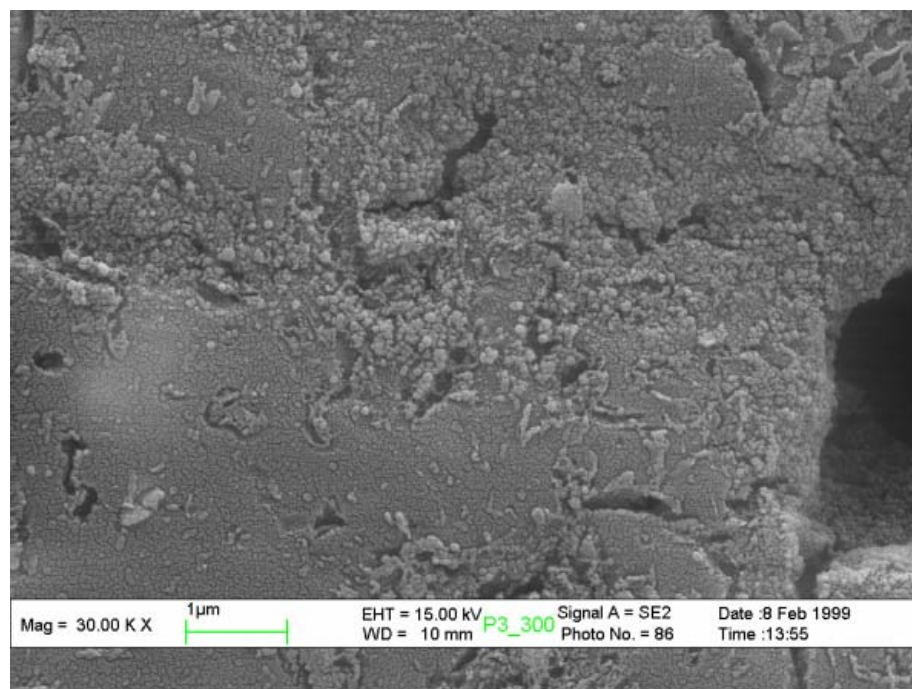


Abbildung 5.22 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von temperaturbehandeltem P3; Vergrößerungsfaktor 30.000; Vorbehandlungstemperatur 300 °C → P3_300

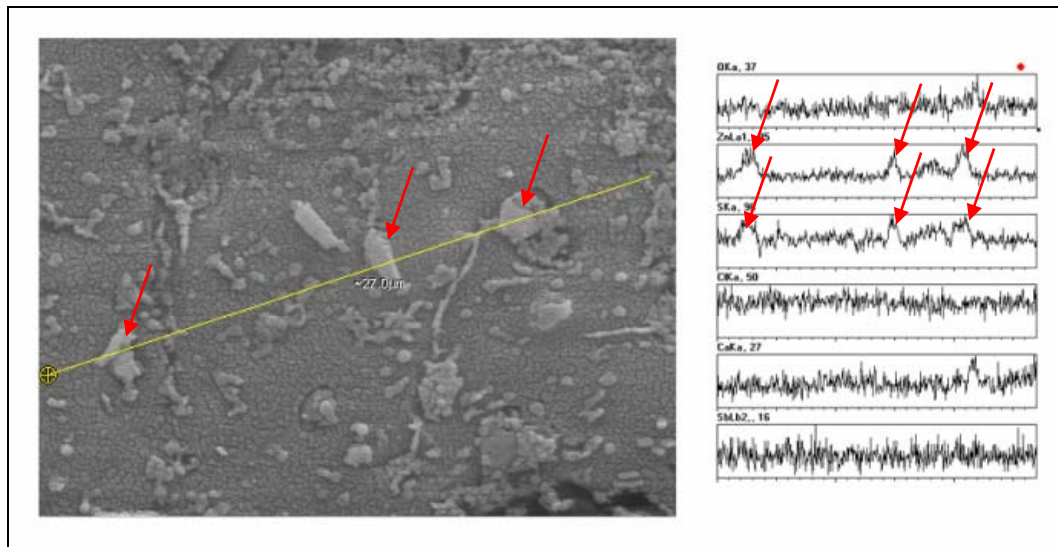


Abbildung 5.23 Energiedispersive Röntgenanalyse entlang einer Linie („Linescan“) auf P3_300. Akkumulation 3332 Frames

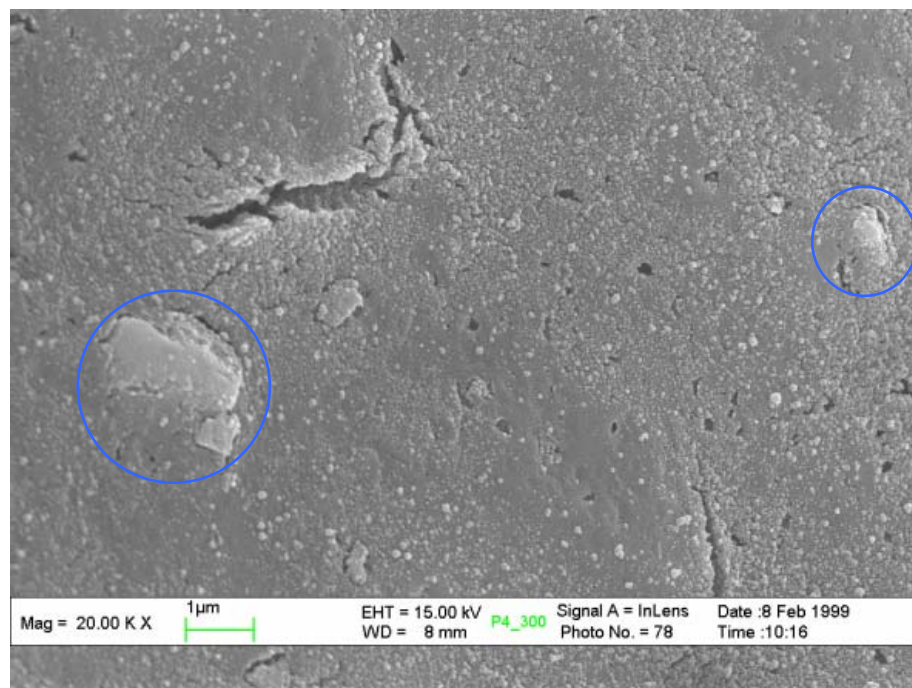


Abbildung 5.24 Rasterelektronenmikroskopische Vergrößerung von temperaturbehandeltem P4; Vergrößerungsfaktor 20.000; Vorbehandlungstemperatur 300 °C → P4_300

Die Vergrößerung der Probe P4_300 in Abbildung 5.24 bringt keine wesentlichen neuen Erkenntnisse. Obwohl der größte Teil der dargestellten Fläche eine relativ dichte und geschlossene Struktur zu besitzen scheint, sind zwei Risse mit den ungefähren Längen 2 und

5 μm erkennbar. Bei den blau umkreisten und aus der Fläche herausstehenden Partikeln handelt es sich um CaCO_3 , das unter den Bedingungen der Probenvorbereitung nicht reagiert hat. Erneut ist die Ausbildung von kugelförmigen Strukturen hauptsächlich in der Nähe der beiden Risse zu beobachten, aus denen bei der Dehydrochlorierung Gas ausgetreten sein könnte. Auch hier könnte die Vergrößerung dieser Fläche in Anlehnung an die Literatur als semiporös beschrieben werden [177].

5.3.3 Zusammenfassung

Die Proben P1 bis P4 und ihre Thermolyserückstände nach 20 minütiger Temperaturbehandlung bei 300 °C wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Zur Ergebnisabsicherung wurden während der Analysen jeweils größere Probenoberflächen abgerastert. Die Bilder, welche die Proben am besten repräsentieren, wurden archiviert.

Es muss berücksichtigt werden, dass mit der oben beschriebenen Probenvorbereitung lediglich Anschliffe des Probeninneren betrachtet werden. Strukturelle Aussagen sind daher nur zum Polymerkörper aber nicht zur Probenoberfläche möglich.

Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere das Plasmaätzverfahren sehr großen Einfluss auf die Proben hat. P1 weist ein dichtes Erscheinungsbild mit einer Vielzahl an CaCO_3 - und ZnS -Einlagerungen auf, die gut sichtbar aus der Probe herausstehen. P2 und P3 zeigen aufgrund von Stößen mit energiereichen Argonteilchen eine große Zahl kleiner „pits“, ähnlich der Oberfläche einer Compact Disk. Während die CaCO_3 -Körner sowie bei P1 und P3 die ZnS -Körner gut sichtbar in der angeschliffenen Fläche liegen, können keine Sb_2O_3 -Pigmente nachgewiesen werden. Mit Hilfe eines ausgezeichneten Materialkontrastes und der EDX-Analyse können jedoch Bereiche ausgemacht werden, bei denen in einer Schicht unter der Oberfläche Sb_2O_3 vorkommt. Die Reaktivität einer Mischung dieses anorganischen Additivs mit PVC ist offensichtlich so gut, dass es bereits beim Plasmaätzen zu Reaktionen an den Schliffflächen und zum Ausgasen des Antimons in Form seiner Chloride kommt. Die Reaktionsgebiete sind in der elektronenmikroskopischen Vergrößerung anschließend nicht mehr zu erkennen. In einem Fall konnte jedoch eine Reaktion im Zentrum eines hellen Sb_2O_3 -Arealis in Form einer Blase sichtbar gemacht werden. Die Ursache dieser Reaktion ist eine mit der Elektroneneinstrahlung verbundene Aufheizung der Probe im Vakuum.

Nach der Temperaturbehandlung besitzen alle vier Proben eine semiporöse Struktur an ihrer sichtbaren Fläche. Dabei erscheint P1 jedoch außerordentlich dicht und geschlossen. ZnS und CaCO₃ können weiterhin als Oberflächeneinschlüsse in P1 und den anderen Proben nachgewiesen werden. Die Anzahl der Einlagerungen erscheint ähnlich zahlreich, wie vor der Temperaturbehandlung. Bei durchgeführten „Linescans“ (EDX-Analysen) sind lokale Sb-Anhäufungen bei P2 und P3 nicht mehr zu erkennen. Die Strukturen von P2_300 und P3_300 weisen große und sehr tiefe Risse auf, die auf relativ weite, freie Gaswege schließen lassen. Die Struktur von P4 ist damit verglichen relativ dicht und nur von kleineren Rissen und Löchern gestört. Diese Proben erscheinen nach der Temperaturbehandlung im Mikroskop als wären sie von wesentlich dichter Struktur. Es ist jedoch nicht möglich, allein mit diesen Ergebnissen einen höheren Vernetzungsgrad des Polymers als gesichert anzunehmen.

5.4 Makroskopische visuelle Analyse der PVC-Zersetzung

Die LOI-Werte, die Ergebnisse der elementanalytischen und der elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in eine PVC-Matrix eingebettete Metalle und Metallverbindungen sich bei der thermischen Zersetzung des Polymers unterschiedlich verhalten. In manchen Fällen kann dies für die Entwicklung von Flammenschutzmitteln ausgenutzt werden. Im Folgenden soll untersucht werden, auf welche Weise die thermischen Abbaureaktionen zu makroskopisch voneinander abweichendem Aussehen der Proben führen können. Die Beobachtungen sollen unter Berücksichtigung der Additiveinflüsse auf den Mechanismus der thermischen Zersetzung diskutiert werden.

Die Untersuchung des makroskopischen Zersetzungsverhaltens erfolgt visuell mit dem in Absatz 4.1.6 vorgestellten Versuchsaufbau. Da es sich um ein vergleichendes Verfahren handelt, werden keine absoluten Messwerte aufgezeichnet. Es ist daher sinnvoll, auf die vier Probenplätze unterschiedliche Proben zu positionieren, um aufgrund der aufgenommenen Bilder Unterschiede im thermischen Verhalten herauszufinden.

Da das Zersetzungsverhalten von PVC abhängig von der Atmosphäre ist (Absatz 2.6.1), werden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In einer Versuchsreihe wird unter Sauerstoffatmosphäre gearbeitet, in der anderen unter Argon. Um entstehende flüchtige Zersetzungsprodukte von der Probe zu entfernen und den Raum hinter der Sichtscheibe von Rauch zu befreien wird das jeweilige Atmosphärgas mit einer Flussrate von 0,5 l/min durch den Ofen geleitet. Das für die Durchführung aller hier beschriebenen Versuche benutzte Temperaturprogramm ist in Abbildung 5.25 graphisch dargestellt. Um eine optimale Zuordnung der einzelnen Videobilder zu den Temperaturen machen zu können, werden alle 5 °C die Ofentemperatur und die zugehörige Bandlaufzeit am Videorekorder notiert. Die Bandlaufzeit zu Beginn des jeweiligen Versuchs wird auf Null eingestellt.

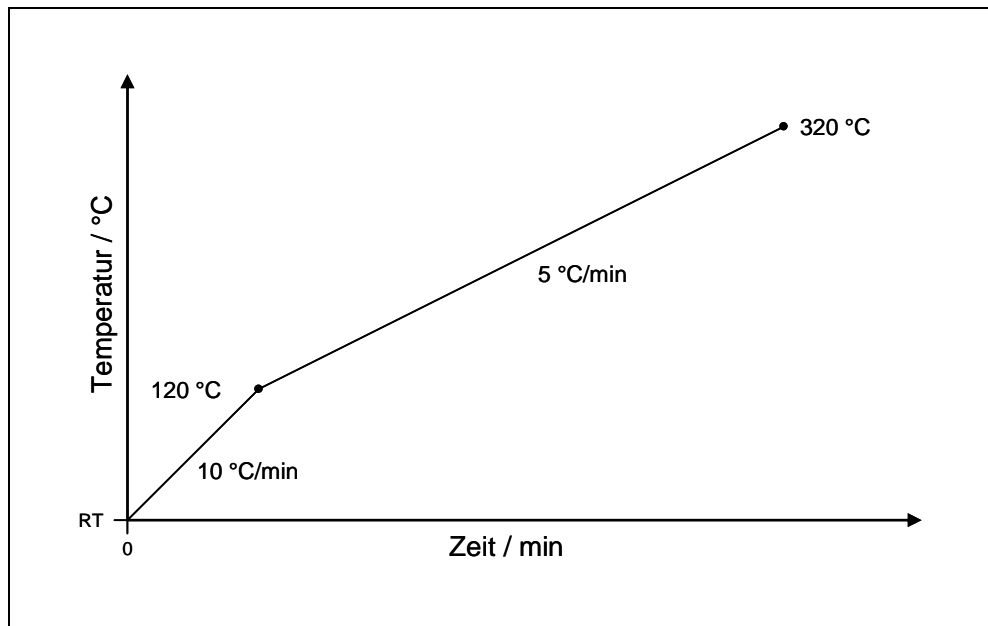


Abbildung 5.25 Temperaturprogramm für die visuelle Untersuchung der thermischen PVC-Zersetzung

5.4.1 Vergleichende thermische Zersetzung von P1, P2, P3 und P4

5.4.1.1 Thermische Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter Argon

Nach der Bestückung des Probenellers weisen die Proben P1 (10 % ZnS), P2 (10 % Sb₂O₃), P3 (5 % Sb₂O₃ + 5 % ZnS) und P4 (ohne Zusatz) in dem von oben per Halogenlampe eingestrahlt Licht alle eine ähnliche Farbe auf. Abbildung 5.26 enthält Bilder der Thermolyse bei sechs verschiedenen Temperaturen. Das erste Foto zeigt das Videobild der vier Proben bei einer Temperatur von 120 °C. Das Aussehen der Proben bei dieser Temperatur entspricht dem Aussehen zu Versuchsbeginn bei Raumtemperatur. Die Proben haben sich bis zu dieser Temperatur nicht verändert. Die in Schritten von 10 °C zwischen 120 °C und 310 °C digitalisierten Videobilder sind komplett im Anhang dargestellt. Die Probenbezeichnungen in dem Bild bei 120 °C wurden mit einem Bildbearbeitungsprogramm nachträglich eingefügt.



Abbildung 5.26 Videobilder der thermischen Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter Argon

In Übereinstimmung mit der Literatur ist der Schmelzbereich der PVC-Proben sehr breit [7]. Eine sichtbare Veränderung beginnt bei 150 °C mit einer leichten Verformung des Probenkörpers. Diese wird schnell größer und führt zu dem Aussehen bei der Ofentemperatur von 190 °C, bei der P4 die stärkste Verformung aller dargestellten Proben zeigt. Bei P4 hat sich bis 190 °C die Oberfläche stärker als bei den übrigen drei Proben verkleinert. Außerdem zeigen sich bereits erste sichtbare Verfärbungen, die auf beginnende Zersetzungsprozesse mit einhergehender Bildung von Polyketten zurückzuführen sind. Bei 230 °C ist P4 bereits sehr dunkel, fast schwarz, während die drei übrigen Proben nur eine sehr schwache bis mittlere Färbung zeigen. Da P4 keine zugesetzten Substanzen enthält, lässt sich das als Hinweis darauf deuten, dass die in der Probenanfertigung zugesetzten Stoffe auf PVC insgesamt eine stabilisierende Wirkung haben. Die sichtbaren Folgen der Pyrolyse werden bei dem gewählten Temperaturprogramm um 10 bis 20 °C verzögert. Bereits bei einer Temperatur von 250 °C hat die Probe P4 ihr endgültiges Aussehen erreicht. Die anderen Proben wirken bei dieser Temperatur deutlich heller. Als Zweites wird P2 und zuletzt werden die ZnS

enthaltenden Proben P1 und P3 schwarz. Die Reihenfolge der Verfärbung bei P1 und P3 entspricht der Reihenfolge aufsteigender ZnS-Konzentrationen.

Neben der unterschiedlichen Färbung bei einer betrachteten Temperatur gibt es zusätzliche Unterschiede im Zersetzungsverhalten der Proben. Sichtbar werden diese ab ca. 210 °C bei P4 und ab 230 °C bis 240 °C bei den anderen drei Proben. Das bei der Dehydrochlorierung freiwerdende Gas führt bei P4 zur Ausbildung sehr vieler kleiner Bläschen an der Oberfläche der bei dieser Temperatur geschmolzenen Probe. Die Oberflächenspannung und die Gasundurchlässigkeit sind offenbar so groß, dass ein Gasaustausch mit der Umgebung nur verzögert stattfinden kann. P1 bildet ebenfalls Blasen. Durch den Zusatz von ZnS werden diese größer, was auf einen noch stärker behinderten Gasaustausch hindeutet. Die Sb₂O₃ enthaltenden Proben P2 und P3 zeigen fast keine Blasenbildung. Die Oberflächen erscheinen fast glatt und haben ein fettig glänzendes Aussehen. Die Verfärbung dieser beiden Proben setzt früher ein und der Schwärzungsgrad ist am Ende des Temperaturprogrammes stärker.

5.4.1.2 Thermooxidative Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter synthetischer Luft

Die thermooxidative Zersetzung der Proben unter synthetischer Luft verläuft ähnlich und mit den für Argon als Ofenatmosphäre beschriebenen Charakteristika. Wie in Abbildung 5.27 ersichtlich, beginnen die farblichen Veränderungen der Proben jedoch bei etwas höheren Temperaturen. Während in Abbildung 5.26 bei 190 °C bereits eine leichte Verfärbung von P4 erkennbar ist, erscheinen die Kunststoffplättchen bei gleicher Temperatur in Abbildung 5.27 noch farblich unverändert. Dieses Verhalten in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wird als „Bleicheffekt“ beschrieben und mit der Oxidation entstehender Polyketten und der damit verbundenen Verkürzung der Konjugation erklärt (Absatz 2.6.1). Die dort gleichfalls beschriebene oxidative Beschleunigung der Dehydrochlorierung mit steigendem Sauerstoffpartialdruck wird in Abbildung 5.27 mit einer schnelleren Verfärbung der Proben sichtbar. Die Farben bei 250 °C sind in beiden Abbildungen wieder vergleichbar. Vollständig dunkle Proben sind unter synthetischer Luft bereits ab 280 °C erkennbar. Der gleiche Zustand liegt unter Argon erst bei 290 bis 300 °C vor. Als Folge der höheren Zersetzungsgeschwindigkeit sind Unterschiede im Volumen und in der Form sichtbar. Zum einen sind wegen der höheren Gasbildungsgeschwindigkeiten durch die Sauerstoffkatalyse (Absatz 2.6.1) die Volumina der Proben unter synthetischer Luft etwas größer. Dies wird besonders beim Vergleich der Fotos bei einer Ofentemperatur von 250 °C deutlich. Zum

anderen sind, insbesondere bei P1, größere Chlorwasserstoffblasen auf der Oberfläche erkennbar. Dies deutet ebenfalls auf eine Steigerung der Dehydrochlorierungsgeschwindigkeit in sauerstoffhaltiger Umgebung hin.

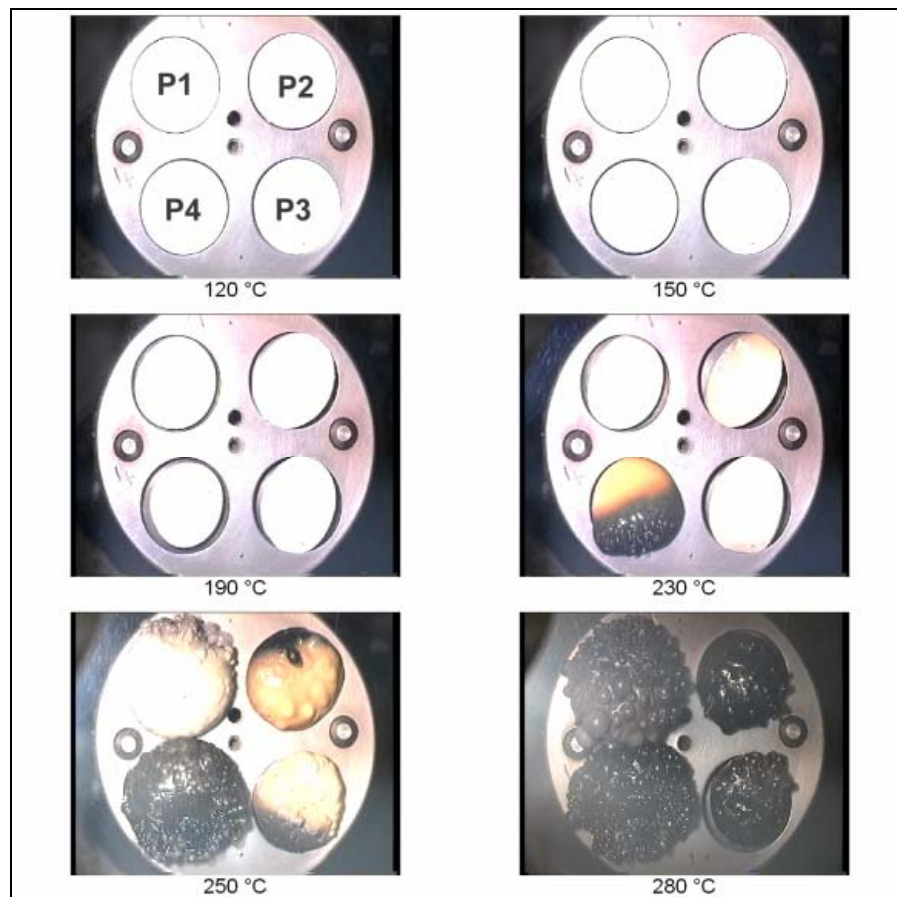


Abbildung 5.27 Videobilder der thermooxidativen Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter synthetischer Luft

5.4.2 Vergleichende thermische Zersetzung von P1, NP2, NP3 und P4

Der visuelle Vergleich der thermischen Zersetzung von P1 (10 % ZnS), NP2 (2 % ZnS), NP3 (3 % ZnS) und P4 (ohne Zusätze) soll konzentrationsabhängige Effekte bei der Zugabe von ZnS zu PVC aufzeigen.

5.4.2.1 Thermische Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter Argon

Abbildung 5.28 enthält Bilder der thermischen Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 120 und 310 °C. Weitere Bilder, die im 10 °C-Abstand digitalisiert wurden, können dem Anhang (Absatz 8.3) entnommen werden. Die Proben ähneln den in Absatz 5.4.1 untersuchten Proben oder sind mit ihnen identisch. Daher gelten die bereits besprochenen Beobachtungen auch für diese Proben.

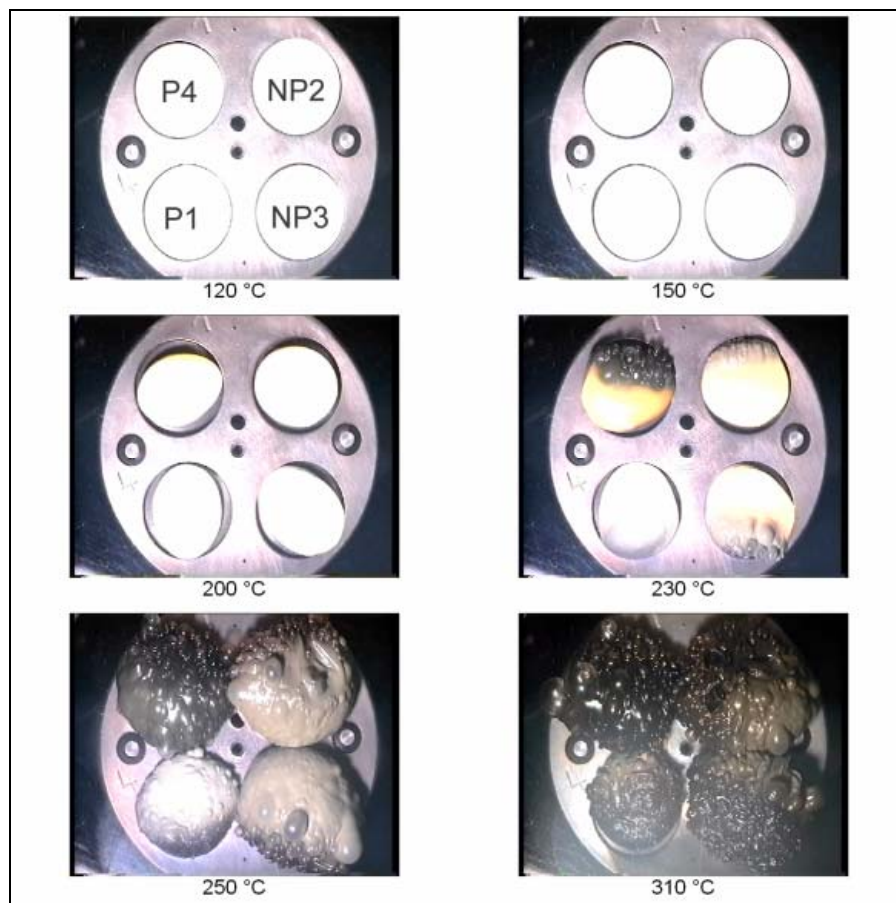


Abbildung 5.28 Videobilder der thermischen Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter Argon

So treten die ersten farblichen Veränderungen erneut bei P4 ab einer Temperatur von 190 bis 200 °C auf. Zu diesem Zeitpunkt sind die anderen PVC-Proben stark verformt, weisen aber keine zusätzlichen Zersetzungsmerkmale auf. Das bei 230 °C aufgenommene Foto zeigt eine andere Situation. P4 hat bereits eine starke schwärzliche Färbung erreicht, die sich von außen zur Probentischmitte hin ausdehnt. Auch die anderen Proben weisen inzwischen deutliche Veränderungen auf. NP2 und NP3, die im Vergleich zu P1 geringere ZnS-Konzentrationen

haben, sind dabei stärker betroffen. P1 weist hingegen die kleinsten Veränderungen auf. Die Probe besitzt eine sehr große Blase, die durch die Reaktion der Dehydrochlorierung entstanden ist. Im weiteren Verlauf des Experimentes haben NP2 und NP3 die stärkste Volumenzunahme. P1 ist während dieses Versuches relativ volumenstabil und bleibt am längsten weiß. Mit Abschluss der sichtbaren Veränderungen bei 310 °C ist P4 tiefschwarz, während die anderen Proben noch eine braun-graue Resthelligkeit besitzen.

5.4.2.2 Thermooxidative Zersetzung von P1, NP1, NP2 und P4 unter synthetischer Luft

Auch bei dieser Probenauswahl ist, verglichen mit der Thermolyse unter Argon, eine verlängerte Initiierungszeit zu beobachten. Dann beginnt sich erneut P4 als erstes zu verfärben. Die Proben zersetzen sich in der gleichen Reihenfolge und mit den gleichen Veränderungen wie in Absatz 5.4.2.1 bei der Thermolyse unter Argon beschrieben.

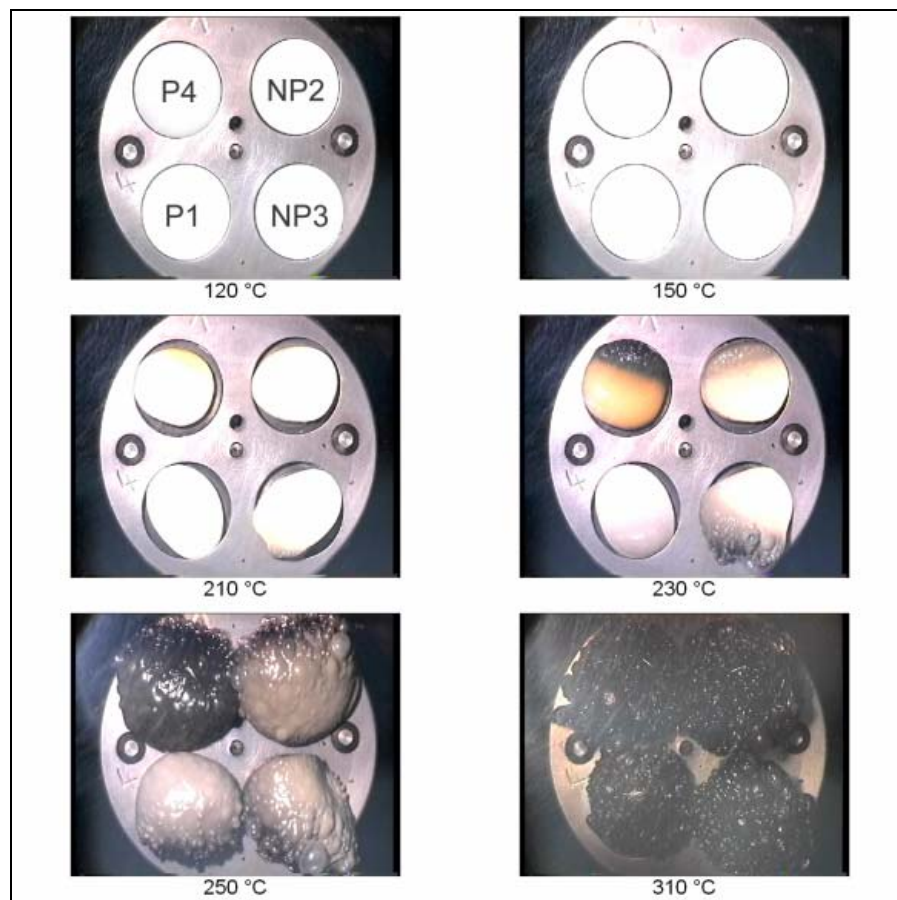


Abbildung 5.29 Videobilder der thermooxidativen Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter synthetischer Luft

Wieder ist nach dem Beginn der Zersetzung eine Beschleunigung durch den enthaltenen Sauerstoff festzustellen. Die Ermittlung von Unterschieden bei der thermischen Zersetzung in Abhängigkeit von der ZnS-Konzentration ist jedoch schwierig, da sich alle Proben sehr ähnlich verhalten. So ist bei allen Proben eine Volumenzunahme und die Neigung zur Ausbildung großer Oberflächenblasen erkennbar. Jedoch verfärbt sich P4 oberhalb von 200 °C sehr schnell, wohingegen die ZnS-haltigen Proben länger weiß bleiben und auch weniger stark abgebaut aussehen. Während NP2 und NP3 sich zeitgleich und mit ähnlicher Volumenzunahme zersetzen, zeigt P1 erst ab ca. 230 °C eine sichtbare Farbänderung und behält auch bei höheren Temperaturen bis 280 °C noch helle Probenbereiche auf der Oberfläche. Die Volumenzunahme ist verglichen mit den anderen Proben geringer.

5.4.3 Vergleichende thermische Zersetzung von P4, P1 und Probe 3

Die erneute Berücksichtigung der Proben P1 und P4 bei diesem Experiment ist sinnvoll, um den thermischen Abbau von Probe 3 vergleichend beschreiben zu können. Der vierte Probenplatz in den Abbildungen 5.30 und 5.31 ist mit einer Probe besetzt, die im Rahmen dieser Arbeit nicht besprochen wird.

5.4.3.1 Thermische Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter Argon

Aufgrund seiner Zusammensetzung (PVC + 10 % elementares Zink) besitzt Probe 3 eine graue Farbe, ist also nicht weiß wie die bisher besprochenen Proben. Interessanterweise unterscheidet sich die thermische Zersetzung von Probe 3 bis 310 °C auch stark von den Zersetzungen der bisher besprochenen Proben. Obwohl bereits bei 210 °C eine Verformung stattfindet, beginnt Probe 3 erst ab 220 °C seine Farbe zu verändern. An der Außenseite angefangen wird die Probe sofort tiefschwarz und scheint zu verkohlen. Im Verlauf ihrer Zersetzung ist an der Probe fast keine Gasentwicklung feststellbar. Es bilden sich lediglich kleine Bläschen auf der Probenoberfläche. Im Unterschied dazu weisen P1 und P4 eine starke Blasenbildung mit der Entstehung großer Hohlräume auf. Da Probe 3 elementares, reaktives Zink enthält ist eine Reaktion mit entstandenem Chlorwasserstoff „in-situ“ zu $ZnCl_2$ sehr wahrscheinlich. Bereits ab 270 °C scheint die Zersetzung abgeschlossen zu sein. Probe 3 ist

tiefschwarz und verändert sich bis 310 °C nicht mehr. Im Vergleich zu den anderen Proben hat Probe 3 nur geringfügig seine Form verändert.

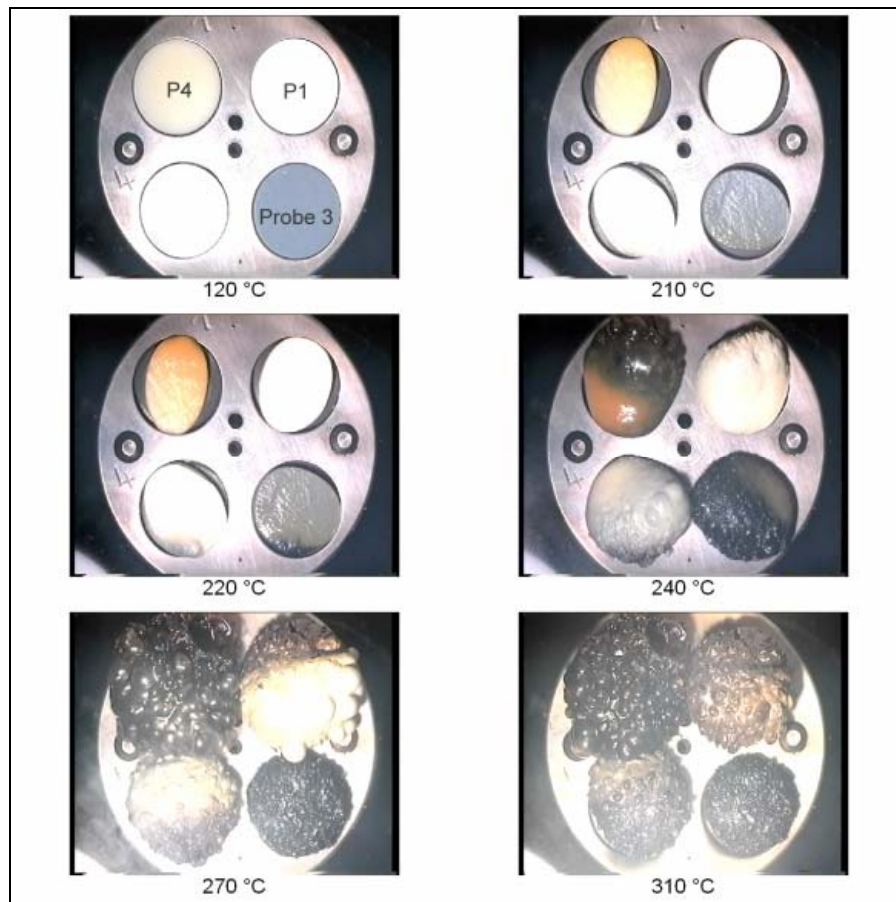


Abbildung 5.30 Videobilder der thermischen Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter Argon

5.4.3.2 Thermooxidative Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter synthetischer Luft

Die thermische Zersetzung unter Luft verläuft wie bei allen bisher besprochenen Experimenten mit einer oxidativen Beschleunigung der HCl-Eliminierung. Probe 3 fällt auf, da bei ihr keine Verlängerung der Initialzeit bis zum beginnenden Abbau beobachtet werden kann. Während die Proben P1 und P4 wegen der oxidativen Verkürzung der Polyensegmente bei gleicher Temperatur heller erscheinen als unter Argon, weist Probe 3 subjektiv eine identische Schwärzung auf. Bei dieser Probe kann visuell nicht zwischen inerter und oxidativer Zersetzung unterschieden werden.



Abbildung 5.31 Videobilder der thermooxidativen Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter synthetischer Luft

5.4.4 Thermische Zersetzung von Probe 6

Probe 6 enthält 10 % elementares Zinnpulver. Ein Vergleich der thermischen Zersetzung mit anderen Proben existiert in den archivierten Bildern leider nicht.

5.4.4.1 Thermische Zersetzung von Probe 6 unter Argon

Bilder des thermischen Abbaus von Probe 6 unter Argon sind in Abbildung 5.32 enthalten. Wie das Bild der unzersetzten Probe bei 120 °C zeigt, besitzt Probe 6 analog zu Probe 3 eine graue Färbung. Die ersten Anzeichen der thermischen Zersetzung beginnen bei einer Ofentemperatur von 200 °C, wobei auch hier eine sofortige Schwarzfärbung der PVC-Tablette beobachtet werden kann. Interessanterweise ist auch bei Probe 6 nur eine äußerst geringe Volumenzunahme und keine Blasenbildung erkennbar. Für eine detaillierte

mechanistische Deutung dieser Beobachtung reichen die Informationen der visuellen Analyse nicht aus. Entweder wird durch die Bildung von Zinnchloriden die Entstehung von freiem Chlorwasserstoff unterdrückt oder die Oberfläche der Probe ist derart porös, dass eine Blasenbildung und Volumenzunahme beim Ausgasen nicht stattfindet. Würde die zweite Annahme zutreffen, dann wäre bei der Probe 6 wahrscheinlich einer der kleinsten Vernetzungsgrade aller untersuchten Proben zu erwarten.

Die thermooxidative Zersetzung von Probe 6 bringt keine neuen Erkenntnisse, weshalb auf die Darstellung der Bilder zu diesem Experiment verzichtet wird.

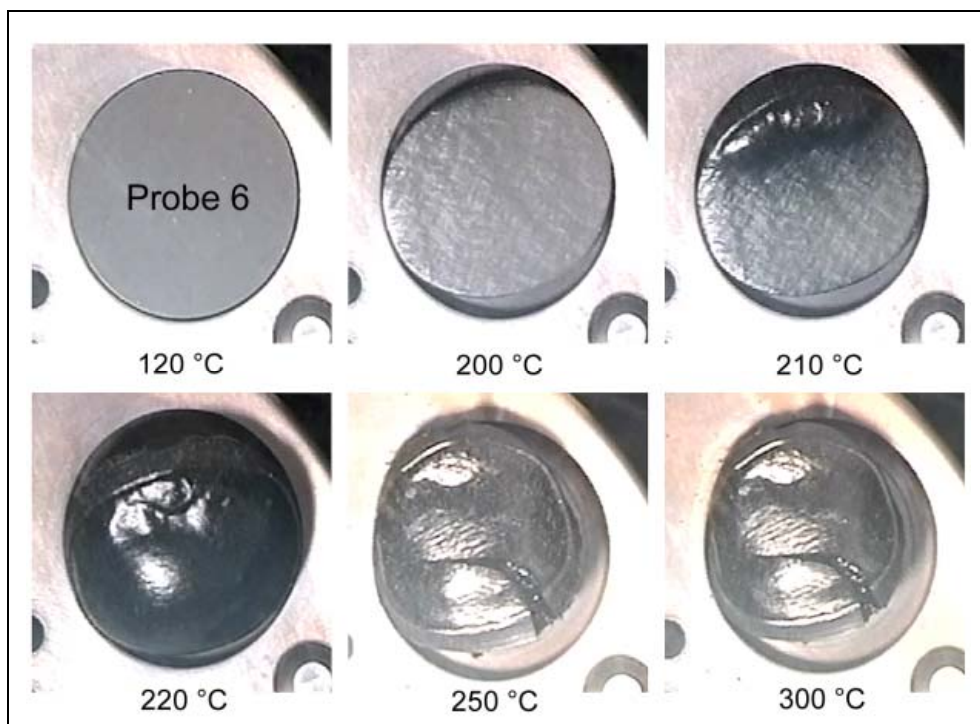


Abbildung 5.32 Videobilder der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon

5.4.5 Thermische Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10

Um weitere Informationen über die Auswirkung von Antimonverbindungen und sulfidischem Schwefel bei der thermischen Zersetzung der untersuchten Proben zu bekommen, wird der Abbau von Probe 9 und Probe 10 ebenfalls visuell untersucht. Den beiden Proben wurde ein Gemisch von Sb_2S_3 und ZnS zugesetzt, das durch eine gemeinsame Fällung der Sulfide hergestellt wurde. Probe 9 enthält 0,5 % Sb_2S_3 und 9,5 % ZnS , während Probe 10 1 % Sb_2S_3 und 9 % ZnS enthält.

5.4.5.1 Thermooxidative Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft

Bilder, welche die thermische Zersetzung von Probe 9 und Probe 10 unter Argon vergleichend mit P1 und P4 dokumentieren, können der Abbildung 5.33 entnommen werden.



Abbildung 5.33 Videobilder der thermooxidativen Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft

Der sichtbare thermische Abbau von Probe 10 beginnt bei 200 °C. Probe 9 zeigt die ersten Anzeichen der Dehydrochlorierung nur geringfügig später, hat aber im übrigen Zersetzungsverlauf, verglichen mit Probe 10, ein ähnliches Aussehen. Eine Ausnahme bildet die Farbe, die bei Probe 9 etwas heller erscheint. Die Grundfarben beider Proben sind aber identisch und ändern sich bei Temperaturen über 200 °C schnell von orange-braun zu grau und bei ca. 260 °C schließlich zu schwarz. Die übrigen Eigenschaften wie Volumen und Oberfläche des PVC, die mit Hilfe dieses visuellen Verfahrens festgehalten werden können, liegen zwischen denen der Proben mit ZnS und mit Sb₂O₃. Es ist nur eine kleine

Volumenzunahme der Probenkörper und eine geringe Tendenz zur Blasenbildung zu beobachten.

Der Anhang enthält weitere Bilder dieses Experimentes, die in Abständen von 10 °C digitalisiert wurden. Da die thermische Zersetzung unter Argon analog verläuft, wird hier auf die Dokumentation von Bildern verzichtet.

5.4.6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der visuellen makroskopischen Untersuchungen beweisen, dass der Zusatz von verschiedenen anorganischen Additiven zu stark unterschiedlichem thermischem Zersetzungsverhalten von PVC-Proben führen kann. Die Unterschiede sind mit bloßem Auge erkennbar und können daher mittels Videoaufzeichnungen archiviert und phänomenologisch ausgewertet werden.

Es kann herausgestellt werden, dass die Proben aufgrund der gewonnenen visuellen Erkenntnisse in zwei Kategorien eingeteilt werden können.

Die erste Kategorie umfasst die Proben, die keine Zusätze (P4) oder als Additiv ZnS (P1, NP2, NP3) enthalten. Im Verlauf der Dehydrochlorierung nimmt ihr Volumen stark zu, sie blähen sich auf und bilden eine große Anzahl von teilweise großen Blasen an der Oberfläche. Offensichtlich besitzen diese Proben eine relativ gasundurchlässige Konsistenz mit einer großen Oberflächenspannung. Entstehen könnte sie durch Vernetzungsvorgänge, die während der HCl-Eliminierung an den entstandenen Polyenen einsetzen und durch den Zusatz von ZnS gefördert werden. So sind in der Literatur [37, 71, 117] Mechanismen beschrieben, die den Einfluss von Metallverbindungen damit beschreiben, dass sie als Katalysatoren bestimmte, vernetzungsfähige Polylenkonformationen fördern oder selbst als Katalysator zur Vernetzung beitragen (Absatz 2.5.2).

In der zweiten Kategorie werden die Proben zusammengefasst, die Sb_2O_3 (P2, P3), Sb_2S_3 , (Probe 9, Probe 10) oder Zinn (Probe 6) enthalten. Sie reagieren nur mit geringer Volumenzunahme und behalten, verglichen mit den Proben aus der ersten Kategorie, relativ gut ihre Form. Sie bilden wenig Blasen und haben während des thermischen Abbaus oft eine fettglänzende, schwarze Oberfläche. Sie werden schneller dunkel als die Proben, die ZnS enthalten. Es scheint als wären diese Rückstände so aufgebaut, dass sie einen ausgezeichneten Gasaustausch zwischen Probe und Atmosphäre ohne Barrieren gewährleisten könnten.

Eine Ausnahme bildet Probe 3, die elementares Zinn enthält. Sie fällt aus der Kategorisierung insofern heraus, da sie auf der einen Seite eine Tendenz zur Ausbildung kleiner Blasen zeigt und auf der anderen Seite sehr schnell schwarz wird und durch eine sehr geringe Volumenzunahme nur wenig ihre Form verändert.

Ein möglicher, theoretischer Erklärungsansatz für die Unterschiede im makroskopischen Verhalten der untersuchten PVC-Mischungen findet sich mit der Lewis-Säure-Theorie von Starnes et al. [37, 71, 51, 117], unter Berücksichtigung des erweiterten Erklärungsansatzes von Müller [6, 121] (Absatz 2.5.2). So reagieren von den hier betrachteten Proben hauptsächlich diejenigen mit Volumenzunahme und Blasenbildung, denen Additive oder Metalle und Metallverbindungen zugesetzt wurden, welche im Verlauf des PVC-Schmelzvorganges hoch siedende Metallchloride bilden. Zum Beispiel hat ZnCl_2 , das wahrscheinlich zum Teil aus ZnS und Zn entsteht, einen Siedepunkt von 732 °C und einen Schmelzpunkt von 283 °C [174]. SbCl_3 hat einen Siedepunkt von 223 °C und einen Schmelzpunkt von 73 °C [174]. Bei der Zinnchemie können mehrere unterschiedliche Verbindungen mit Chlor und Kristallwasser in der PVC-Schmelze entstehen. Sie schmelzen jedoch alle weit unter 100 °C und haben relativ niedrige Siedepunkte [174]. Es fällt auf, dass die Unterteilung der Proben in zwei Kategorien sich mit der Höhe der Schmelzpunkte und/oder der Siedepunkte deckt. Die meisten PVC-Proben mit ZnS sind in Kategorie 1 beschrieben, wohingegen den Proben in der zweiten Kategorie hauptsächlich Antimon- und Zinnverbindungen zugesetzt wurden.

Gegen diesen Erklärungsansatz spricht, dass sich die meisten Proben bis 240 °C schon so weit verändert haben, dass bereits feststeht, ob sie der ersten oder der zweiten Kategorie zugeteilt werden können. Zu diesem Zeitpunkt sind die Ausgasungsreaktionen der flüchtigen Verbindungen sicherlich noch nicht abgeschlossen. Ein weiterer Erklärungsansatz, der dies berücksichtigt, geht davon aus, dass das entstehende Metallchlorid während seines Schmelzvorganges eine im Vergleich zum Feststoff größere Mobilität und eine größere reaktive Oberfläche bekommt. Vielleicht läuft aus diesem Grund die Reaktion der HCl -Abspaltung durch verstärkte lewissaure Katalyse schneller ab. Das könnte an der Probenoberfläche zu einer verstärkten Gasabgabe bei den Proben führen, deren Metallchloride geringe Schmelz- oder Siedepunkte haben. Dies führt zu einer porösen Oberfläche, die sehr gasdurchlässig ist. Hinzu kommt der Effekt, dass beim Ausgasen von Reaktionsprodukten, wie zum Beispiel SbCl_3 , eine Rückreaktion unmöglich wird. In diesem Fall wird der

Reaktionsfortschritt außen an der Probe am größten sein. Die Reaktion wird sich zum Probenmittelpunkt hin fortpflanzen. Dabei bleibt die Oberfläche durch ständiges Ausgasen porös.

Bilden sich zu Beginn der HCl-Abspaltung aber bevorzugt nichtflüchtige Chloride, wie beispielsweise ZnCl_2 , so beginnt die Ausgasung bei der HCl-Abspaltung zu einem späteren Zeitpunkt. Dieser Effekt wird durch mögliche Rückreaktionen gefördert. Die Oberfläche besteht in diesem Fall lange aus zäher Schmelze, die einem Gasaustausch der Probe mit der Umgebung entgegenwirkt. Zusätzlich steht das ZnCl_2 für katalysierte Vernetzungsreaktionen (zum Beispiel Friedel-Crafts) der Polyene voll zur Verfügung. Eine diffusionshemmende Gasbarriere könnte durch diese Vernetzungsreaktionen ausgebildet werden.

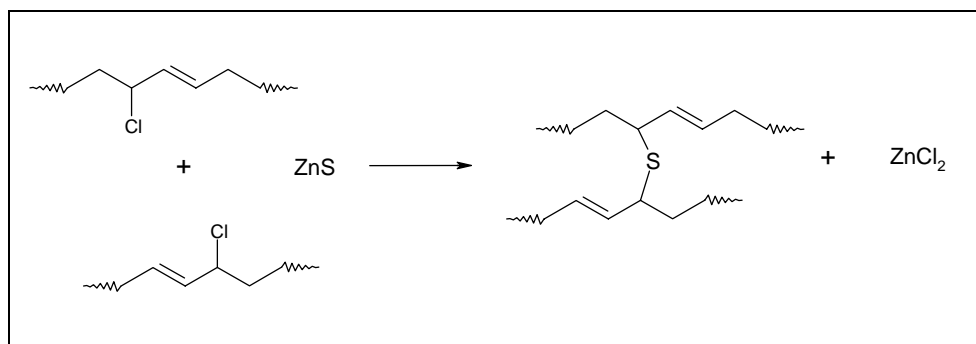


Abbildung 5.34 Mögliche Vernetzungsreaktion von PVC mit ZnS als Vulkanisationsmittel

In der Untersuchung konnte beobachtet werden, dass die Proben mit ZnS-Gehalt, besonders Probe P1 mit 10 % ZnS, einen leicht stabilisierenden Effekt auf PVC ausüben. So können bei P1 erst ab 230 °C erste sichtbare Anzeichen einer Abbaureaktion festgestellt werden. Auf welchem Weg ZnS als Stabilisator wirkt, wird durch die visuellen Untersuchungen nicht beantwortet. Grundsätzlich darf aber die Frage diskutiert werden, ob eine Substitution von Chloratomen der Polymerketten mit sulfidischem Schwefel zustande kommen kann. Die Folge wäre eine Art Vulkanisation von PVC, die möglicherweise bereits vor der beginnenden Dehydrochlorierung stattfindet (Abbildung 5.34). Selbst wenn auf diese Weise nur wenige Schwefelbrücken gebildet würden, könnte ihre Konzentration vielleicht für eine verlängerte Initialzeit ausreichen.

5.5 „In-situ“-Infrarotspektroskopie der thermischen Zersetzung von PVC

Die Infrarotspektroskopie eignet sich gut als Hilfsmittel zur Aufklärung von Vorgängen, die während der thermischen Zersetzung von Polymeren ablaufen [178]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Technologie der „in-situ“-Spektroskopie handelt es sich um IR-Transmissionsmessungen von Polymerfilmen in einer selbst entwickelten, beheizbaren IR-Zelle (Absatz 4.1.7). Mit Hilfe dieser Messungen sollen die Einflüsse der anorganischen Additive auf die Zersetzung von PVC festgestellt werden. Dazu wird die beheizte Zelle im Strahlengang des IR-Spektrometers montiert und die Probe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min auf eine Temperatur von 320 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird diese 15 Minuten lang isotherm gehalten. Alle 10 °C und ab 320 °C nach jeweils 5 Minuten wird ein IR-Spektrum aufgenommen. Als Kompromiss zwischen Analysenzeit und Auflösung der Spektren werden 4 cm⁻¹ im Bereich zwischen 4000 und 400 cm⁻¹ gewählt. Pro Messung werden 5 Spektren akkumuliert. Vor jedem Experiment wird ein Untergrundspektrum mit gleichen Parametern aufgenommen. Der durch die Analysenzeit bedingte Fehler in der Temperatur beträgt maximal ±4 °C. Als Beispiele sind in Abbildung 5.35 die IR-Transmissionsspektren der unzersetzten Proben P1 und P2 dargestellt.

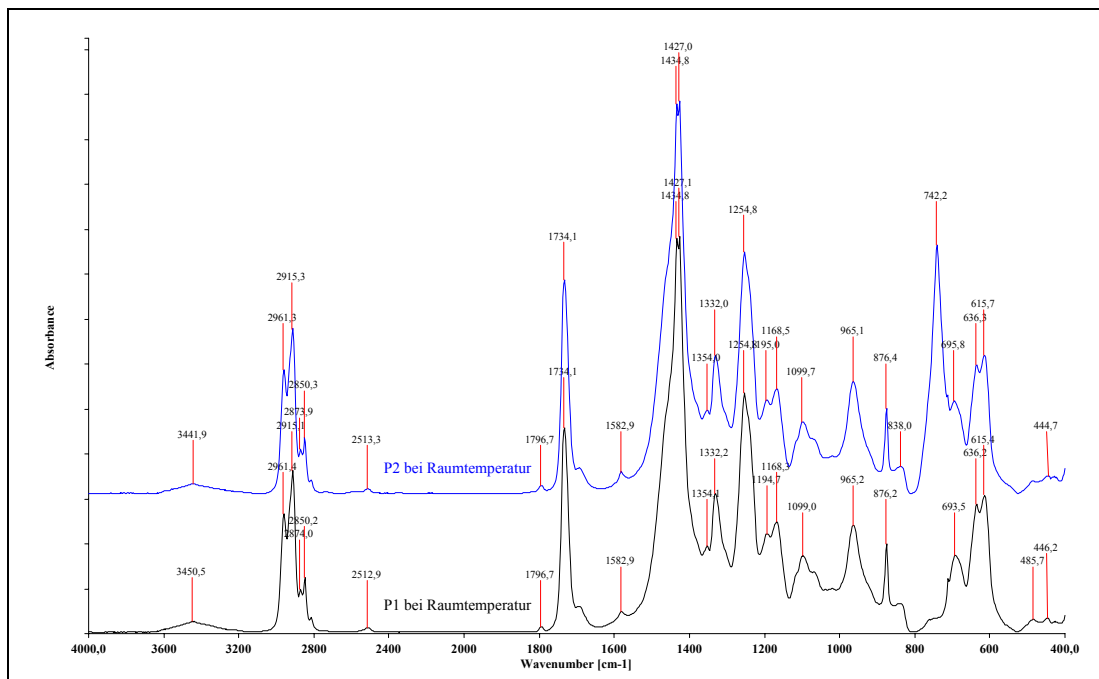


Abbildung 5.35 IR-Transmissionsspektren der Proben P1 und P2 bei Raumtemperatur. Filmdicke 20 µm

5.5.1 Spektrenbeschreibung

Es kann festgestellt werden, dass die Infrarotspektren der untersuchten Proben vor der thermischen Belastung im spektralen Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} qualitativ identisch sind. Der einzige erkennbare Unterschied betrifft eine Bande bei 742 cm^{-1} , die auf enthaltenes Sb_2O_3 zurückzuführen ist und ausschließlich bei den Proben P2 und P3 auftritt. Die Lage der Sb_2O_3 -Schwingung wurde durch Messung der Reinsubstanz mit Hilfe eines KBr-Presslings bestätigt. Die Zuordnungen einzelner Schwingungsbanden des verwendeten Polymers können Tabelle 5.6 entnommen werden.

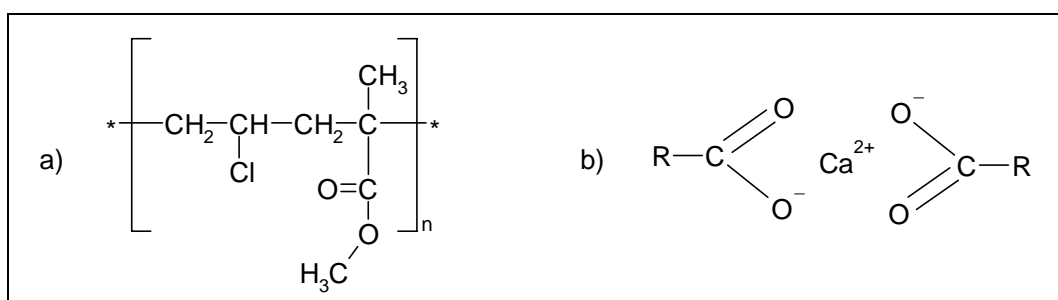
Tabelle 5.6 Zuordnung einzelner Schwingungen zu den Banden im IR-Spektrum [7, 170, 178-181]

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungsart	Zuordnung
2961	$\nu(\text{CIC} - \text{H})$	
2930 (Schulter)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	
2915	$\nu_s(\text{CH}_2)$	
1734	$\nu(\text{C} = \text{O})$	Estergruppen
1694	$\nu(\text{C} = \text{O})$	α , β -ungesättigte Ketone
1583	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	Calciumstearat
1435	$\delta(\text{CH}_2)$	Amorphe Phase
1427	$\delta(\text{CH}_2)$	Kristalline Phase
1354	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	
1332	$\delta(\text{CIC} - \text{H})$	
1255	$\delta(\text{CIC} - \text{H})$	Kristalline Phase
1243 (Schulter)	$\delta(\text{CIC} - \text{H})$	Amorphe Phase
1194	$\nu(\text{C} - \text{C})$	Kristalline Phase
1168 - 1164	$\nu(\text{C} - \text{O})$	Estergruppen
1099	$\nu(\text{C} - \text{C})$	Amorphe Phase
965	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	
875	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	nicht zugeordnet
838 (weak)	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	
751	$\delta(\text{C} - \text{H})$	out-of-plane von cyclischen Alkenen oder Aromaten
742	Sb_2O_3	
680 - 695	$\nu(\text{C} - \text{Cl})$	Isotaktische und instabile syndiotaktische Sequenzen der amorphen Phase [7]
636	$\nu(\text{C} - \text{Cl})$	lange syndiotaktische Sequenzen der kristallinen Phase [7]
615	$\nu(\text{C} - \text{Cl})$	Kurze, nicht kristallisationsfähige, syndiotaktische Sequenzen der amorphen Phase [7]

ν - Streckschwingung; ν_s - Symmetrische Streckschwingung; ν_{as} - Antisymmetrische Streckschwingung δ - Deformationsschwingung; γ_w - wagging; γ_r - rocking

Die Absorptionsbanden im Wellenzahlbereich $2961\text{--}2817\text{ cm}^{-1}$ gehören zu (C-H)-Streckschwingungen unterschiedlicher Herkunft. Die Banden bei 2961 cm^{-1} und 2915 cm^{-1} können mit Streckschwingungen der (ClC-H)- und der (CH₂)-Gruppierungen von PVC identifiziert werden [170, 182-184]. Die Schulter bei 2930 cm^{-1} wird durch asymmetrische Streckschwingungen von Methylengruppen verursacht [180].

Der scharfe Peak bei 1734 cm^{-1} hat seinen Ursprung in Carbonylschwingungen des Co-Polymeren. Wie bereits erläutert handelt es sich bei dem verwendeten PVC um ein Dryblend, welches geringe Mengen Acrylat als Co-Polymer enthält (Absatz 5.1). Ein Beispiel eines möglicherweise im Polymer enthaltenen Strukturelementes zeigt Abbildung 5.36 a). Eine Schulter bei 1695 cm^{-1} ist nicht eindeutig zuzuordnen, könnte aber auf α, β -ungesättigte Ketone, also auf Ketoallylgruppen, im Polymer hindeuten [185].



**Abbildung 5.36 a) Mögliche Formel eines Co-Polymeren von PVC und Methylmetacrylat
b) Vereinfachtes Modell von Calciumstearat – Ionische Form**

Der schwach ausgeprägte Peak bei 1583 cm^{-1} kann mit den enthaltenen Stearat-Stabilisatoren erklärt werden und entsteht durch antisymmetrische COO⁻-Streckschwingungen des am Calcium gebundenen Stearatanions (Abbildung 5.36 b) [186-188]. Neben dieser ionischen Form existiert noch eine so genannte „Chelatform“, welche Komplexeigenschaften besitzt und im Spektrum nur als sehr schwache Erhöhung bei 1540 cm^{-1} ausgemacht werden kann. Die breite Bande bei 3442 und 3451 cm^{-1} gehört wahrscheinlich zu OH-Streckschwingungen der Hydroxygruppen aus Calciumstearat mit der Form Ca(OH)Stearat, bei der ein Stearatanion gegen eine Hydroxygruppe ausgetauscht ist [186].

Der Fingerprintbereich reicht von ungefähr 1450 bis 1000 cm^{-1} und enthält Absorptionsbanden, die aus (CH₂)- und (ClC-H)-Deformations-, Wagging-Schwingungen sowie aus (C-C)-Streckschwingungen bestehen. Die Infrarot-Absorptionen in diesem Bereich und in dem Bereich der (C-Cl)-Streckschwingungen zwischen 760 bis 600 cm^{-1} werden unter

anderem durch molekulare Konformationen von PVC, beispielsweise durch seine Taktizität, beeinflusst [182-183, 189] und können zu amorphen oder kristallinen Molekülbereichen gehören. So können die beiden nicht aufgelösten Peaks bei 1435 und 1427 cm^{-1} (CH_2)-Beugungsschwingungen der amorphen und der kristallinen Polymerphase zugeordnet werden. [181-183] Das schwache Signal bei 1354 cm^{-1} ist auf eine (CH_2)-Waggingschwingung zurückzuführen, während die Absorption bei 1332 cm^{-1} von einer (ClC-H)-Deformationsschwingung stammt [182-183]. Die Bande bei 1255 cm^{-1} und die Schulter bei 1243 cm^{-1} haben ihren Ursprung in (ClC-H)-Deformationsschwingungen von syndiotaktischen Strukturen der kristallinen und amorphen Phase [182-183]. Der Wellenzahlbereich zwischen 1195 und 1099 cm^{-1} enthält die Absorptionen von (C-C)-Streckschwingungen. Dabei entstammen die schwache Bande bei 1195 cm^{-1} der kristallinen Phase und die breite Bande bei 1099 cm^{-1} aus Streckschwingungen der amorphen Polymerphase [182-183].

Bei ca. 1000 cm^{-1} beginnt der Wellenzahlbereich der (C-H)-Rocking-Schwingungen. Er endet bei ca. 800 cm^{-1} . Sichtbar sind bei den untersuchten Proben Absorptionsbanden bei 965, 876 und 838 cm^{-1} .

Zwischen 700 und 600 cm^{-1} sind weitere drei (C-Cl)-Streckschwingungen sichtbar. Die Bande von mittlerer Intensität bei ca. 694 cm^{-1} hat dabei ihren Ursprung in isotaktischen und instabilen, syndiotaktischen Struktureinheiten der amorphen Phase. Der Absorptionspeak bei 615 cm^{-1} ist auf kurze, nicht kristallisationsfähige syndiotaktische Sequenzen in der amorphen Phase zurückzuführen. Die dritte Bande bei 636 cm^{-1} beruht auf langen syndiotaktischen und kristallisationsfähigen Struktureinheiten in der kristallinen Phase des Polymers [7, 183].

5.5.2 Thermolyse der Proben bis 200 °C

Bei der thermischen Belastung der Proben bis 200 °C lassen sich die beobachtbaren Veränderungen in den IR-Spektren hauptsächlich mit Modifikationen in den kristallinen und amorphen Regionen des Polymers sowie mit Reaktionen der Stabilisatoren erklären. Abbildung 5.37 enthält Spektren der Probe P2, die zwischen Raumtemperatur und 200 °C aufgenommen wurden. Um eine klare Darstellung zu erzielen, sind die Spektren mit auf der Ordinate verschobenen Nulllinien dargestellt. Die ersten Änderungen im Spektrum treten

zwischen der Glasübergangstemperatur und 100 °C auf und werden in einem leichten Intensitätsabfall sämtlicher Absorptionspeaks im Spektrum sichtbar.

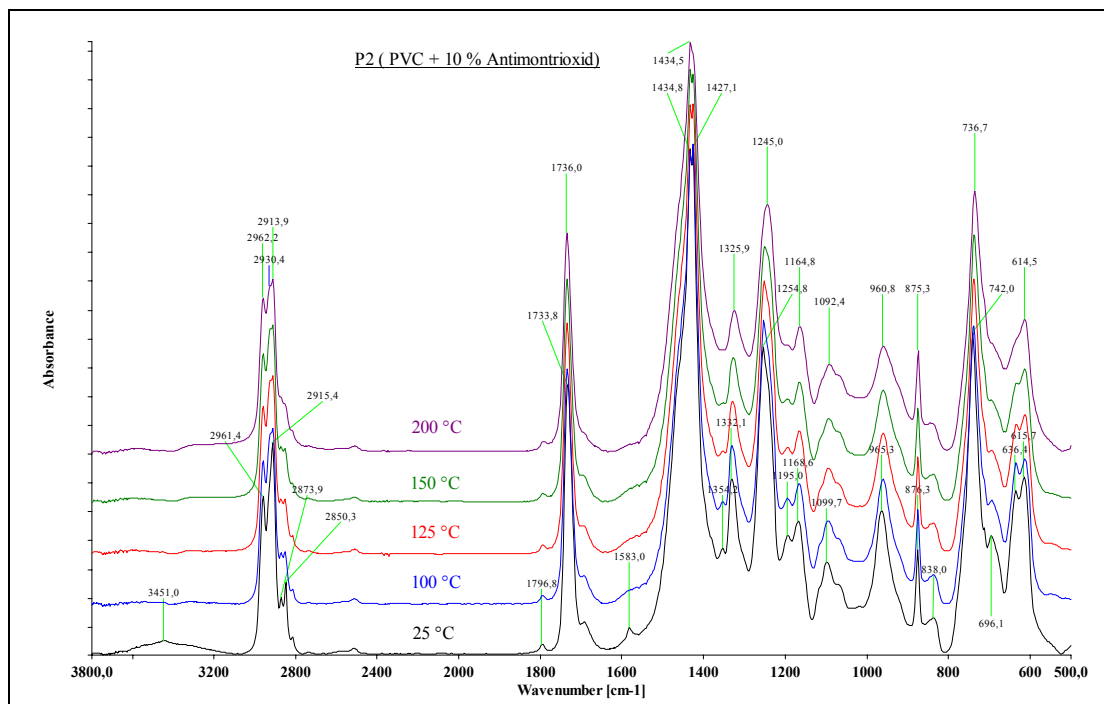


Abbildung 5.37 IR-Spektren von P2 bei Thermolysetemperaturen zwischen 25 und 200 °C unter Luftatmosphäre

Gleichzeitig kommt es zur stärkeren Abnahme der Bandenintensität bei 1583 cm⁻¹ durch die Abnahme der Konzentration von Calciumstearat mit der in (5.1) angeführten Reaktion. Ihr voraus geht die Reaktion von (R-COO⁻)₂Zn (Zinkstearat) mit instabilen (R₁R₂HC-Cl)-Bindungen, bei denen die Chloratome durch die schlechtere Austrittsgruppe, das Stearatanion, ersetzt werden. Es bildet sich ZnCl₂. Das Verschwinden der breiten Bande bei 3451 cm⁻¹ bis 100 °C lässt ebenfalls eine Reaktion des Calciumstearates, etwa mit der in (5.1) dargestellten Reaktion vermuten [186].



Im Verlauf der Temperaturerhöhung kommt es zu einer Verschiebung der Intensitätsverhältnisse beider Maxima bei 2930 und 2915 cm⁻¹ zugunsten der Absorption bei höherer Wellenzahl. Diese Entwicklung ist die Folge des Einsetzens der Brownschen

Molekularbewegung, die einen Rückgang der kristallinen Polymerbereiche verursacht und asymmetrische Absorptionsschwingungen von amorphen Polymeranteilen verstärkt [7].

Oberhalb der Glasübergangstemperatur ändert sich zunächst vor allem die Kristallinität des Polymers. Diese hängt ganz stark von der Größe des syndiotaktischen Anteils aufeinander folgender Monomereinheiten im Makromolekül ab. Häufig wird PVC daher auch vereinfachend als Co-Polymeres von kristallisationsfähigen syndiotaktischen Sequenzen und nicht zur Kristallisation neigenden isotaktischen Sequenzen beschrieben [7]. Die Taktizität und damit der Anteil kristalliner und amorpher Polymerbereiche kann abgeschätzt werden, indem man zwei Banden gleichen Bindungsursprungs, also beispielsweise (C-H)-Streckschwingungen, vergleicht, wobei eine dieser Banden sensibel auf kristalline, syndiotaktische Strukturen und die andere auf amorphe Polymeranteile reagiert. Im Falle von PVC werden häufig die Absorbance-Verhältnisse A_{636}/A_{616} und A_{1427}/A_{1435} als Maß für den Gehalt an syndiotaktischen Struktureinheiten verwendet [47, 182-183, 189-190]. Die Banden bei $1427/1435\text{ cm}^{-1}$ gehören zu Deformationsschwingungen von Methylengruppen, während die Banden bei $636/616\text{ cm}^{-1}$ zu Streckschwingungen von (C-Cl)-Bindungen gehören. Berechnet man die Absorbance-Verhältnisse aus den Peakflächen für unterschiedliche Temperaturen, so ergibt sich am Beispiel von P2 das in Abbildung 5.38 dargestellte Diagramm.

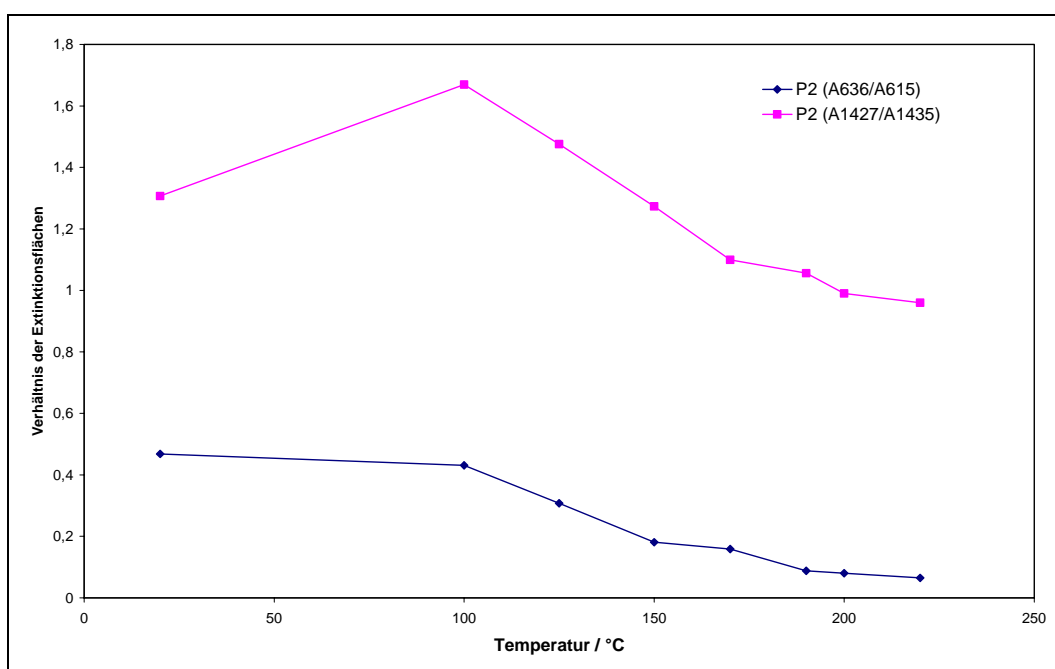


Abbildung 5.38 Temperaturverhalten der Kristallinität von PVC, dargestellt durch das Verhältnis zweier Extinktionsflächen

Der Verlauf der eingezeichneten Graphen ist typisch für die Bandenverhältnisse aller untersuchten Proben und beschreibt oberhalb der Glasübergangstemperatur eine Zunahme der kristallinen Bereiche im PVC. Dieses in der Literatur bestätigte Verhalten [7] erreicht schnell ein Maximum bei ungefähr 100 °C. Anschließend beginnt der im Fall von PVC sehr breite Schmelzbereich, der eine Unterscheidung von kristallinen und amorphen Absorptionsbanden bis ungefähr 260 °C ermöglicht. Bei dieser Temperatur, die weit über der Temperatur der beginnenden Zersetzung liegt, ist der Schmelzvorgang des Polymers abgeschlossen.

5.5.3 Thermolyse der Proben zwischen 200 und 320 °C

Die ersten Veränderungen in den IR-Spektren, die auf die thermische Zersetzung des Polymers hindeuten, sind ab einer Temperatur von 210 bis 220 °C erkennbar. Ab dieser Temperatur zeigt das Verschwinden alter und die Entstehung neuer Schwingungsbanden, dass tief greifende Veränderungen im Polymergerüst ablaufen. Dabei ist zu beachten, dass in der Initialphase des thermischen Abbaus die strukturellen Änderungen an den reaktiveren Bindungen des Makromoleküls beginnen. Dies betrifft hauptsächlich Bindungen mit beteiligten Chloratomen, die beginnend an instabilen Fehlstellen (Absatz 2.4.1) mit dem so genannten „Zipper“-Mechanismus gespalten werden. Bei der verwendeten Heizrate von 10 °C/min ist die Dehydrochlorierung der PVC-Moleküle ab einer Temperatur von 230 °C so weit fortgeschritten, dass man bei ca. 1592 cm⁻¹ die Entstehung von Polyketten beobachten kann. (Abbildung 5.39 bei 250 °C) Etwas früher, bereits ab ca. 210 °C, verlieren die Absorptionsbanden der (C-Cl)-Streckschwingungen zwischen 700 und 600 cm⁻¹ an Intensität.

Abbildung 5.39 zeigt vier IR-Spektren der Probe P2 bei Temperaturen zwischen 200 und 320 °C.

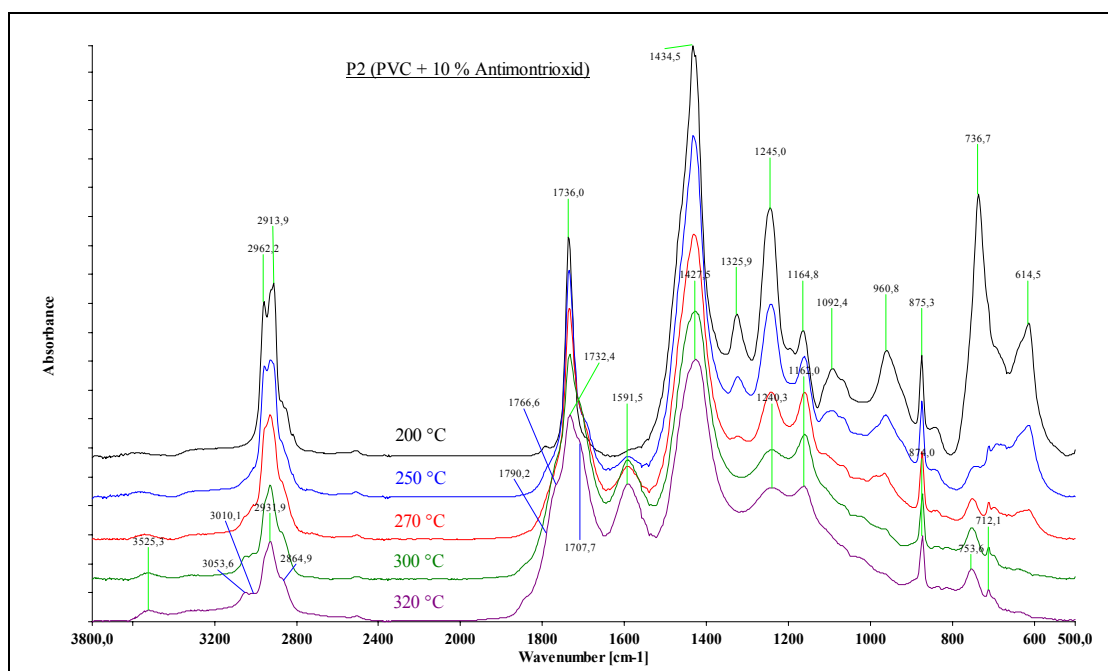


Abbildung 5.39 IR-Spektren von P2 zwischen 200 und 320 °C während der Thermolyse unter synthetischer Luft

Sehr gut erkennbar sind die Veränderungen in der Region $3200\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$, die (C-H)-Streckschwingungen unterschiedlicher Herkunft enthält. Bereits bei einer Temperatur von 250 °C kommt es zum Rückgang der Bandenintensitäten bei 2914 cm^{-1} und 2960 cm^{-1} , was auf eine Abnahme der (CH_2) - und (ClC-H) -Gruppen im Verlauf der Dehydrochlorierung hindeutet. Gleichzeitig nehmen die Extinktionswerte bei 3010 cm^{-1} zu. Im Verlauf der Thermolyse steigen die Flächen der Absorptionsbande bei 3100 bis 3000 cm^{-1} weiter an, bis sich bei 320 °C schließlich eine breite Bande zwischen 3100 und 2750 cm^{-1} beobachten lässt. Sie ist das Resultat von (C-H)-Streckschwingungen verschiedenster Herkunft, hat ein Hauptmaximum bei 2932 cm^{-1} und Nebenmaxima bei 3010 und 3053 cm^{-1} . Die Intensität des Hauptmaximums nimmt mit steigender Temperatur ab, während die Intensitäten der Nebenmaxima mit der Temperatur zunehmen.

Zwischen 3000 und 3030 cm^{-1} liegen die (C-H)-Streckschwingungen von vinylicen Alkenen (R-CH=CH_2) und von konjugierten polyenischen (C-H)-Bindungen. Cyclische Alkene mit internen Doppelbindungen können sich hingegen bis zu 3110 cm^{-1} erstrecken. (C-H)-Streckschwingungen von Aromaten haben ebenfalls Absorptionsbanden im Wellenzahlbereich von 3010 bis 3080 cm^{-1} [185]. Für die Infrarotspektroskopie der PVC-Thermolyse sollten diese jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen, da das Hauptprodukt

Benzen flüchtig ist und das System mit dem Spülgasstrom verlässt. Der Ursprung der Bande bei 3010 cm^{-1} kann daher mit (C-H)-Schwingungen von gestreckten Polyketten erklärt werden. Sie werden in Gegenwart von Sauerstoff relativ schnell oxidiert. (Absatz 2.6.1) Die benachbarten Absorptionen mit einem Maximum bei 3053 cm^{-1} haben ihren Ursprung wahrscheinlich in cyclischen Alkenen und aromatischen Substituenten der Polyketten. Diese Strukturen sind stabiler als lineare Polyketten und werden wahrscheinlich erst bei höheren Temperaturen oxidiert.

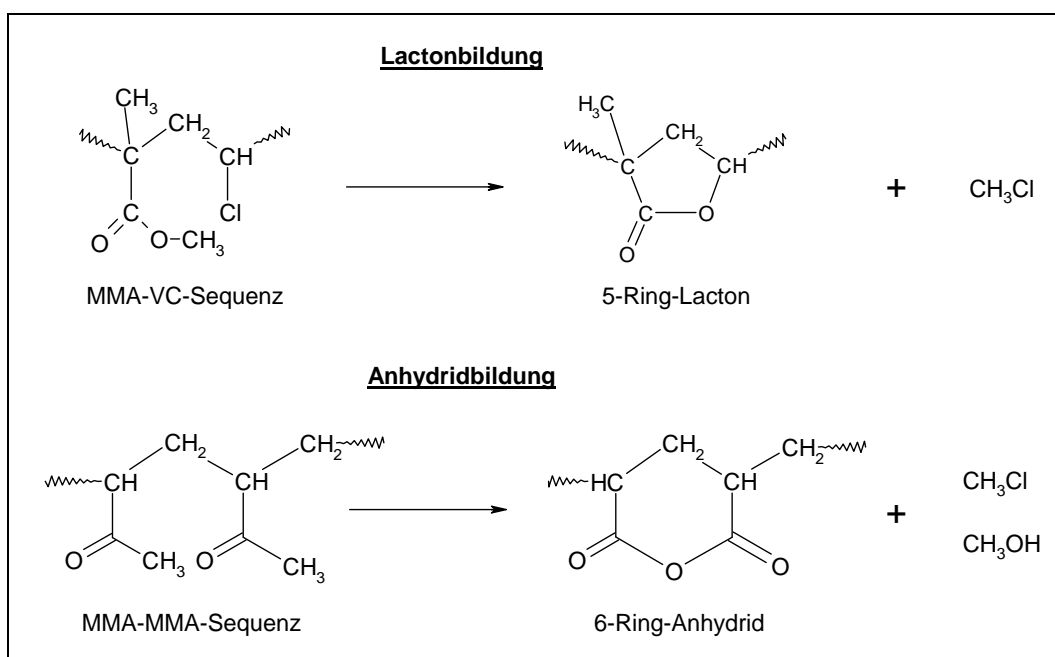


Abbildung 5.40 Bildung von Lacton- und Anhydridstrukturen im Vinylchlorid-Methylmethacrylat-Copolymer (VC-MMA) bei Temperaturen über 200 °C [191]

Besonders fällt in den IR-Spektren die scharfe Carbonylbande bei 1735 cm^{-1} auf, die aus dem copolymeren Acrylatbestandteil resultiert. Die genaue Struktur des Acrylsäureesters kann aufgrund der IR-Spektren leider nur grob vorhergesagt werden. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch um einen einfachen, niedermolekularen Ester, wie beispielsweise Methyl- oder Ethylmethacrylat mit einer Carbonylstreckschwingung bei ca. 1730 cm^{-1} [191]. Die zugehörige (C-O)-Streckschwingung findet sich im Spektrum bei 1164 cm^{-1} . Das Verhalten der Carbonylschwingung während des thermischen Polymerabbaus kann besonders gut in inerter Argonatmosphäre beobachtet werden. Bereits ab ca. 200 °C verliert die Carbonylbande an Intensität (Abbildung 5.41). Stattdessen kann man bei höheren Temperaturen Verbreiterungen in beide Richtungen feststellen, die mit steigender Temperatur rasch an Intensität gewinnen. Bei ca. 270 °C bis 280 °C bildet sich bei 1707 bis 1700 cm^{-1} ein Maximum heraus, das auf verschiedene oxidierte Strukturen, besonders auf α -Diketone, α - , β -

ungesättigte Aldehyde und Carbonsäuren zurückgeführt werden dürfte [178, 185]. Bei höheren Wellenzahlen entstehen bis 320 °C weitere Banden um 1797 und 1830 cm^{-1} . Sie gehören wahrscheinlich zu 5-Ring-Lactonen und 6-Ring-Anhydriden, die sich, wie in Abbildung 5.40 am Beispiel des Vinylchlorid-Methylmethacrylat-Copolymeren dargestellt, aus copolymeren Strukturen bilden können [191]. Insgesamt bleibt die Fläche unter der Carbonyl-Absorptionsbande unter inerter Atmosphäre relativ konstant. Das bedeutet, dass die Vielfaltigkeit der Carbonylstrukturen bei 320 °C aus den Estergruppen bei Raumtemperatur entsteht. Unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre, zum Beispiel Luft, gilt diese Aussage nicht mehr. Zwar findet ebenfalls eine Verbreiterung der Carbonylbande statt, aber der bei der Oxidation benötigte Sauerstoff wird zu einem großen Teil aus der sauerstoffhaltigen Atmosphäre geliefert. Die gesamte Bande reicht unter Luft daher auch zu höheren Wellenzahlen von bis zu 1855 cm^{-1} (Abbildung 5.39), was auf höher oxidierte Spezies (eventuell Anhydride und andere) hinweist.

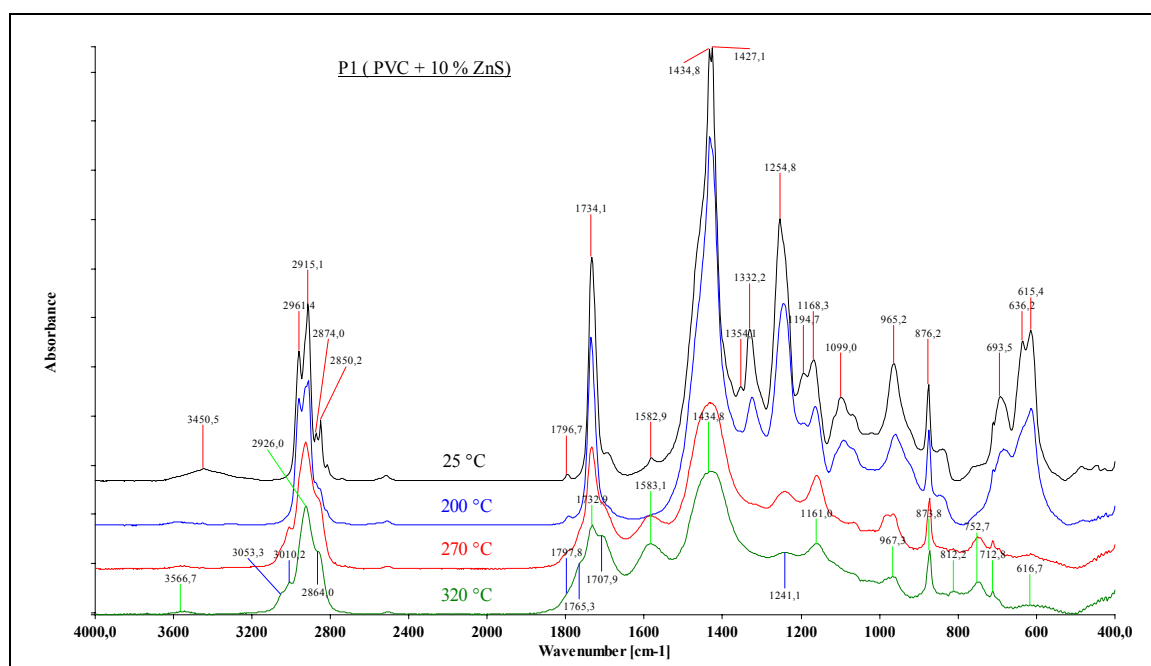


Abbildung 5.41 IR-Spektren von P1 zwischen 25 und 320 °C während der Thermolyse unter Argon

Konjugierte Doppelbindungen, die beim thermischen Abbau der Proben entstehen, können in den Infrarotspektren des thermischen PVC-Abbaus unter Argon ab ungefähr 220 °C in einer breiten Absorptionsbande bei ca. 1583 cm^{-1} beobachtet werden. (Abbildung 5.41) Bei der Thermolyse unter Luft verschiebt sich diese Bande zu ca. 1592 cm^{-1} . (Abbildung 5.39) Diese Verschiebung kann auf die in Absatz 2.6.1 beschriebene Verkürzung der Polyketten zurückgeführt werden. Die (C=C)-Streckschwingungen von kürzeren Polyketten haben ihre

Absorptionsmaxima bei größeren Wellenzahlen. Gleichzeitig beweisen die größeren Flächen unter der Absorptionsbande bei verschiedenen Temperaturen unter Luft, dass die Gesamtzahl entstehender konjugierter Doppelbindungen unter Luft offensichtlich größer ist. Grund ist die beschriebene, katalytische Wirkung von Sauerstoff bei der Dehydrochlorierung. (Absatz 2.6.1)

Der Doppelpeak bei $1435\text{ cm}^{-1}/1427\text{ cm}^{-1}$, der (CH_2) -Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann, verliert ab 250 bis 260 °C die Auflösung der Doppelspitze und nimmt weiterhin bis 320 °C stark an Intensität ab, verschwindet aber nicht vollständig. Die beiden übrigen Absorptionsbanden bei 1332 und 1255 cm^{-1} verlieren im Verlauf der Dehydrochlorierung stark an Intensität. Die Absorptionsschwingungen bei 1255 cm^{-1} erfahren bereits unter 200 °C eine Verschiebung zur Wellenzahl 1246 cm^{-1} und wandern im Verlauf der Thermolyse noch weiter zu niedrigen Wellenzahlen. Die beiden diskutierten Banden verschwinden bis 300 °C fast vollständig, was die Folge eines fast vollständigen Chloridverlustes ist.

Die Region $1150\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ enthält unter anderem eine Absorptionsbande, die am Zersetzungsanfang bei 1099 cm^{-1} ihr Maximum hat, sich aber im Verlauf des PVC-Abbaus auf 1093 cm^{-1} verschiebt. Sie hat ihren Ursprung in (ClC-C) -Streckschwingungen und verschwindet während der thermischen Zersetzung vollständig.

Zwischen 1000 und 700 cm^{-1} befinden sich (CH_2) -rocking Schwingungen von isolierten, konjugierten und aromatischen Doppelbindungen [169, 170, 185]. So kann bei den untersuchten Proben ab ca. 220 °C beobachtet werden, dass eine Bande bei 753 cm^{-1} gebildet wird. Lediglich bei P2 und P3 ist sie erst ab ungefähr 270 °C zu beobachten, da die Proben Sb_2O_3 enthalten, dessen Molekülschwingungen eine scharfe Bande bei 742 cm^{-1} besitzen. Diese verdeckt den diskutierten Absorptionspeak. Erst nachdem bei 270 °C das Sb_2O_3 die Probe verlassen hat, erkennt man die Bande bei 753 cm^{-1} . Sie kann mit (C-H) -out-of-plane Deformationsschwingungen erklärt werden [185]. Zwei weitere, sehr kleine Absorptionsbanden bei 836 und 812 cm^{-1} können auf die Bildung von weiteren, unterschiedlich substituierten Doppelbindungen wie zum Beispiel $(\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3)$ zurückgeführt werden. Sie treten erst ab Temperaturen von 260 °C und höher auf. Das scharfe Signal bei 874 cm^{-1} verliert während der gesamten Thermolyse nur wenig an Intensität. Wahrscheinlich ist der Ursprung dieser Bande in Teilgruppen des co-polymeren Acrylates im PVC-Batch zu suchen.

Bereits vor Beginn der thermischen Zersetzung, bis 200 °C, hat eine Verschiebung der Bande bei 965 cm⁻¹ auf die Wellenzahl 962 cm⁻¹ stattgefunden. Sie verschwindet zwischen 250 °C und 300 °C vollständig und wird mit (CH₂)-wagging Schwingungen von (CH₂)-Gruppen erklärt, die bei der Thermolyse abgebaut werden. Manche Autoren sprechen ebenfalls von einer Überlagerung der Bande durch (C-H)-Deformationsschwingungen von trans-Polyengruppen, die bei der Dehydrochlorierung entstehen und den Peakshift zu 962 cm⁻¹ bewirken [170]. Dies kann aber angezweifelt werden, da im Fall der verwendeten Proben die Verschiebung bei 200 °C bereits abgeschlossen ist, bei dieser Temperatur jedoch noch keine Polyene gebildet wurden.

Zwischen 700 und 600 cm⁻¹ liegt der Bereich der (C-Cl)-stretching Schwingungen aller möglichen (C-Cl)-Bindungen. Da die PVC-Zersetzung mit der Abspaltung von HCl beginnt, werden oberhalb von 200 °C auch die Intensitäten der entsprechenden Banden bei 694, 636 und 615 cm⁻¹ kleiner. Bei 300 °C sind bei keiner der Banden Restintensitäten erkennbar.

5.5.4 Vergleich von IR-Extinktionsintegrale bei der Thermolyse unter Argon

Mit der „in-situ“-Spektroskopie der untersuchten Proben in einem beheizten Ofen im Strahlengang eines FT/IR-Spektrometers gelingt es, zahlreiche Veränderungen der polymeren Struktur im Verlauf eines Thermolyseexperimentes zu verfolgen. Dabei kann festgestellt werden, dass in der Regel breite und strukturlose Absorptionsbanden die IR-Spektren des Polymers bestimmen. Die Einzelverfolgung bestimmter chemischer Gruppen, wie zum Beispiel die Verfolgung des Esteranteils an der Carbonylschwingungsbande wird dadurch unmöglich. Darüber hinaus kann man feststellen, dass eine direkte IR-spektrometrische Beobachtung von Vernetzungsvorgängen bei der thermischen Zersetzung von PVC aufgrund der zu geringen Dipolmomente der (R₁R₂R₃C-CR₄R₅R₆)-Bindungen nicht gelingt. Das so genannte „crosslinking“ wird für den Einfluss von ZnS und anderer Metallverbindungen auf die thermische Zersetzung von PVC jedoch als wichtig angenommen. Es soll daher versucht werden, über die temperaturabhängige Auswertung von Bandenflächen Unterschiede in den Konzentrationsverläufen von chemischen Gruppen und Strukturen herauszustellen, die im Verlauf der Thermolyseexperimente in den untersuchten Proben entstehen oder verbraucht werden. Es sollen hauptsächlich Absorptionsbanden einbezogen werden, die aufgrund der vorgestellten, theoretischen Grundlagen (Absatz 2.4) an Vernetzungsreaktionen beteiligt sein

können. Die Flächenauswertungen als Funktion der Thermolysetemperatur besitzen nicht den Anspruch einer quantitativen Auswertung. Sie sollen lediglich Konzentrationsvergleiche ermöglichen und werden in Zukunft als halbquantitative Auswertung bezeichnet. Aus unterschiedlichen Trendverläufen der Funktionen sollen Differenzen oder verschieden starke Ausprägungen ablaufender Reaktionen in den Mechanismen abgeleitet werden.

2950 – 2775 cm^{-1} :

Die Region 2950 – 2775 cm^{-1} enthält Absorptionsbanden von (C-H)-Streckschwingungen aus gesättigten Molekülteilen. In den IR-Spektren der untersuchten Proben sind dies hauptsächlich (CH₂)-, (RCH)- und (CH₃)-Gruppen, die ein schlecht aufgelöstes Signal mit mehreren Absorptionsmaxima ergeben (Abbildung 5.35). Abbildung 5.43 a) enthält ein Diagramm, das die Bandenflächen (Extinktionsintegrale) der Region 2950 – 2775 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur zeigt. Die Ordinate besitzt die Einheit cm^{-1} , während die Abszissenwerte die Einheit $^{\circ}\text{C}$ tragen. Die letzten drei Datenpunkte beschreiben die Extinktionsflächen der Proben nach 5, 10 und 15 Minuten bei 320 $^{\circ}\text{C}$.

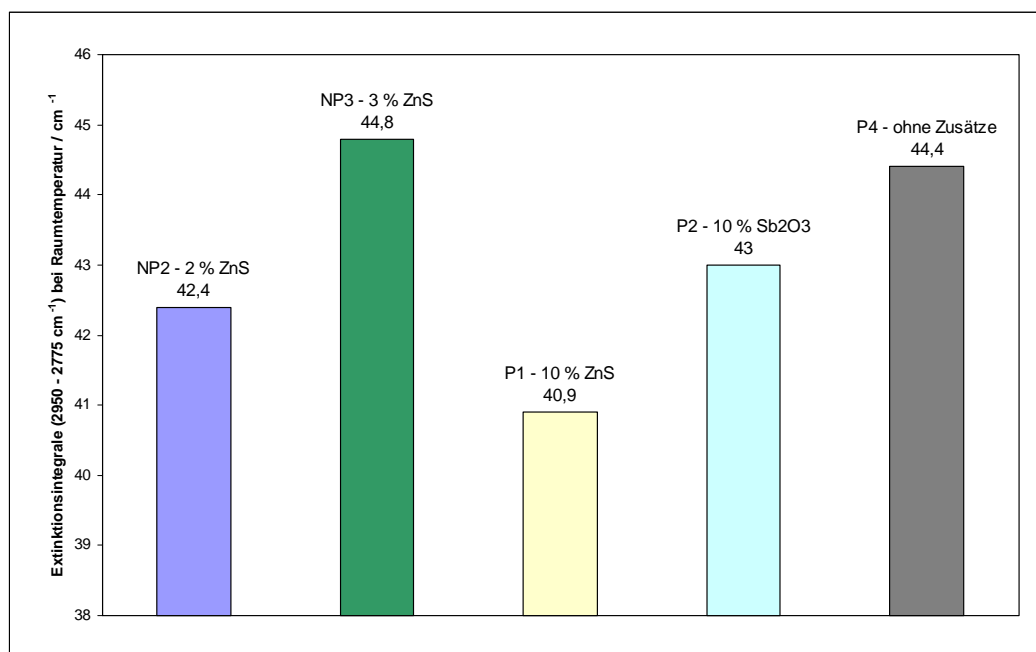


Abbildung 5.42 Extinktionsintegrale (2950 - 2775 cm^{-1}) von NP2, NP3, P1, P2 und P4 bei 20 $^{\circ}\text{C}$

Zu Beginn des Experimentes sind die Kurvenverläufe der Flächentrends sehr ähnlich. Auffällig sind leichte Differenzen zwischen den Flächen der Absorptionsbanden bereits vor der Onset-Temperatur der thermischen Zersetzung. Bei Raumtemperatur beträgt die Differenz zwischen der kleinsten und der größten Fläche der gleichartig vorbereiteten Proben

beispielsweise 8,6 %. Die Unterschiede der Extinktionen können teilweise mit Konzentrationsunterschieden der verschiedenen Proben erklärt werden. So enthält P1 zum Beispiel 10 %, NP5 jedoch nur 5 % ZnS. Dass diese Erklärung jedoch nur unzureichend ist, wird deutlich, wenn man zum Beispiel die Extinktionsintegrale der Proben P1, P2, NP2, NP3 und P4 in Abbildung 5.42 bei Raumtemperatur miteinander vergleicht.

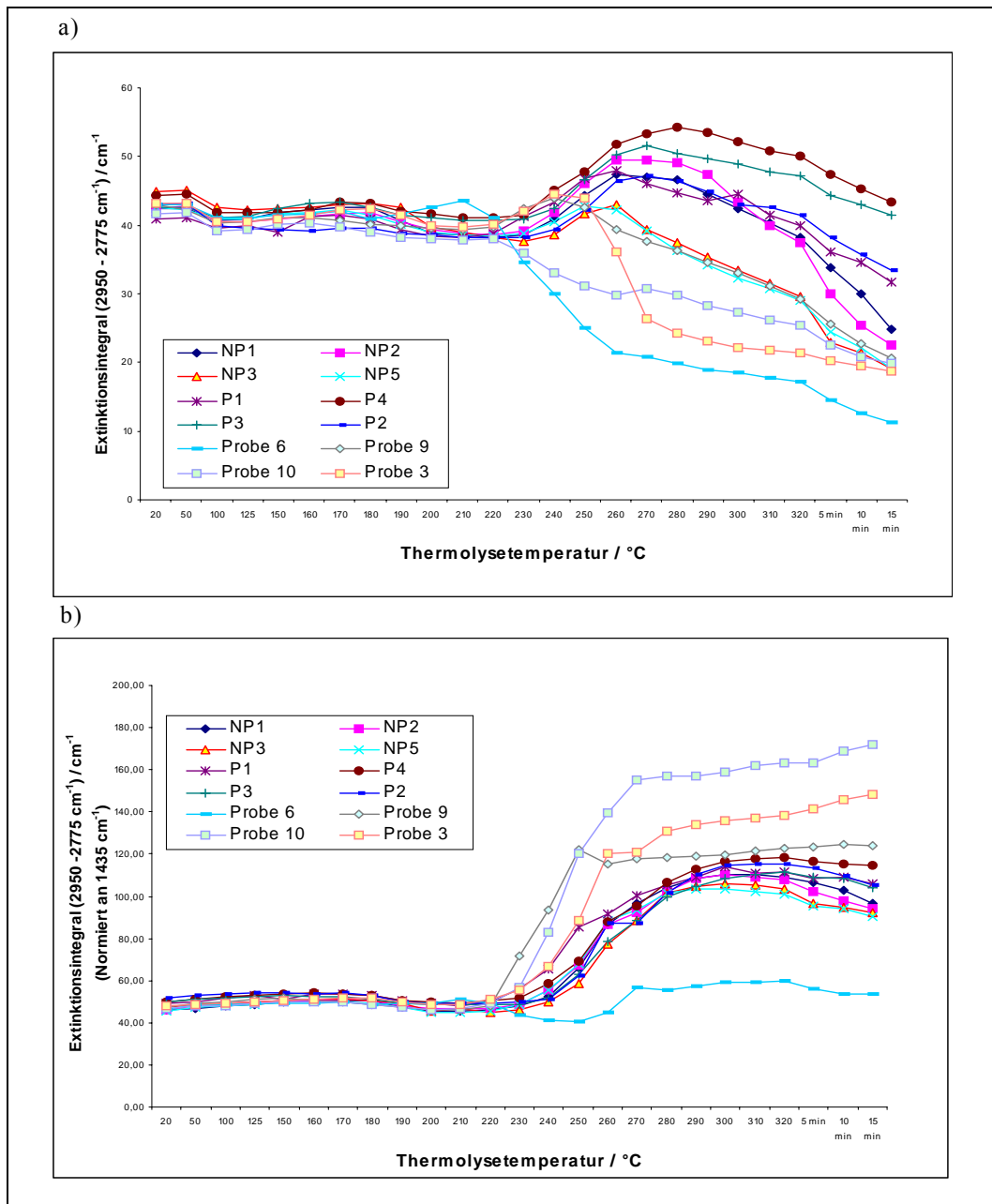


Abbildung 5.43 (C-H)-Extinktionsflächen (2950 - 2775 cm⁻¹) als Funktion der Thermolysetemperatur
a) Extinktionsflächen der nicht normierten Originalspektren. b) Extinktionsflächen normiert an
Bandenfläche bei 1435 cm⁻¹

Dabei wird deutlich, dass die Größen der Bandenflächen von Proben unterschiedlicher Polymerkonzentration nicht der Reihenfolge entsprechen, die bei der quantitativen

Auswertung erwartet wird. Weitere Gründe für voneinander abweichende Extinktionsflächen sind Differenzen in den Stärken der mittels Mikrotom geschnittenen Polymerfilme, Inhomogenitäten der Proben sowie Reflexions- und Interferenzeffekte. Dass die Proben eine gewisse Inhomogenität besitzen, konnte bereits in Absatz 5.2 gezeigt werden. Streueffekte können ebenfalls auftreten und werden durch Teilchengrößen der anorganischen Additive (ZnS, Sb₂O₃, CaCO₃ und andere) im infraroten Wellenlängenbereich, begünstigt.

Um den Einfluss der Probenfilmdicke und der Probenzusammensetzung auf die Bestimmung der Bandenflächen auszuschalten, ist es sinnvoll eine Absorptionsbande aus den IR-Spektren des Vinylchlorid-Acrylat-Polymeren als interne Referenzbande zur Normierung der IR-Spektren festzulegen. In der Literatur wird als interne Referenz häufig die Bande bei 1435 cm⁻¹ benutzt [170, 179]. Leider nehmen die (CH₂)-Gruppen, deren Deformationsschwingungen für die starke Absorptionsbande bei 1435 cm⁻¹ verantwortlich sind, an der thermischen Zersetzung teil. Zwar verändert sich das Extinktionsintegral bei 1435 cm⁻¹ nicht im gleichen Ausmaß wie die der anderen Banden, dennoch sollen für Diskussionen im Hinblick auf Bildungs- oder Abbaugeschwindigkeiten von Bindungen die nicht normierten Extinktionsintegrale verwendet werden. Für den Konzentrationsvergleich von Gruppen und Bindungen im Thermolyserest stehen die Extinktionsintegrale der normierten IR-Spektren zur Verfügung. Als interne Referenz wird die Bande bei 1435 cm⁻¹ benutzt. Alle Absorptionsbanden werden dabei auf die Referenzbande extrapoliert, deren Extinktionsintegral mit 100 cm⁻¹ festgesetzt wird. Der relative Bezug zur Fläche der internen Referenzbande bietet den Vorteil, dass Konzentrationsunterschiede und Differenzen der Probenfilmdicke schon vor der vergleichenden Auswertung herausgekürzt werden.

Betrachtet man zur Analyse des Reaktionsfortschrittes das Diagramm der nicht normierten Flächen in Abbildung 5.43 a), so erkennt man, dass die Extinktionsintegrale aller Proben zunächst einen sehr ähnlichen, weitgehend horizontalen Verlauf besitzen. Nach dem Beginn der Polymerzersetzung beobachtet man ab ca. 230 °C, außer bei Probe 6 und Probe 10, einen unerwarteten Anstieg der Extinktionsintegrale in der Region 2950 – 2775 cm⁻¹, was auf eine Zunahme von gesättigten (CH₂)- und (CH₃)-Gruppen hinweist. Diese Entwicklung deutet auf den Ablauf von Umkehrreaktionen zur Dehydrochlorierung hin. Diese sind elektrophile Additionsreaktionen von Chlorwasserstoff an entstandene konjugierte (C=C)-Doppelbindungen. Als Beispiel einer solchen Reaktion ist in Abbildung 5.44 die 1,4-Addition von HCl an eine konjugierte Diengruppe formuliert.

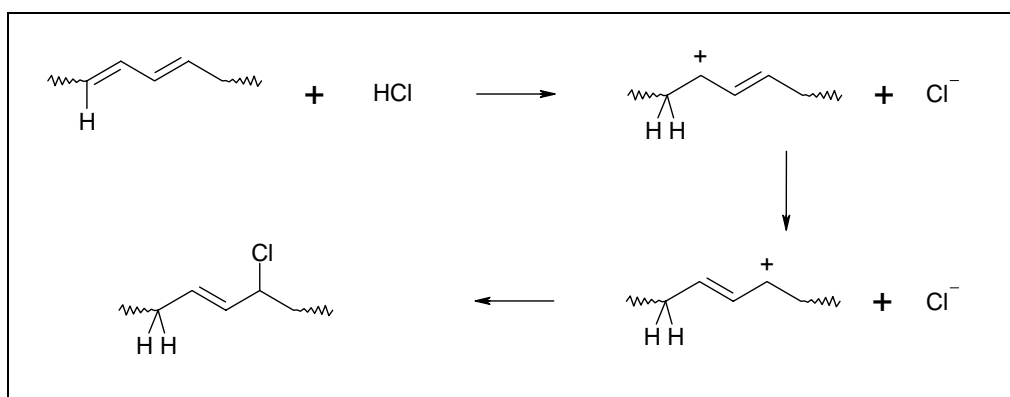


Abbildung 5.44 Elektrophile 1,4-Addition von HCl an konjugierten Dienen

Solche Additionsreaktionen verlaufen entsprechend der Markownikow-Regel [192-193]. Umlagerungen durch Hydridverschiebungen werden sehr häufig beobachtet. An konjugierten Polyenen sind nichtlokale Reaktionen, wie die 1,4-Addition an einem Dien typisch. In den untersuchten Polymerfilmen ist daher wahrscheinlich nicht ausschließlich die einfache Rückreaktion zu beobachten. Durch die Addition des entstehenden Chlorwasserstoffs mit den konjugierten Polyenen des Thermolyserestes können auch entsprechend hohe Konzentrationen von Kohlenstoffketten mit Polyethylenstruktur entstehen. Auf diese Weise wird ein Anstieg der Extinktion von gesättigten (C-H)-Streckschwingungen verständlich. Gestützt wird diese Vermutung durch die relativ starke Extinktionszunahme einer Schulter bei 2864 cm^{-1} . (Abbildung 5.41) Reines Polyethylen besitzt eine scharfe Absorptionsbande bei 2855 cm^{-1} [180].

Mit abnehmender Konzentration an Chlorwasserstoff in der gespülten Reaktionszelle kommt die elektrophile Addition zum Erliegen. Die Extinktionsintegrale der gesättigten (C-H)-Streckschwingungen erreichen ein Maximum bei 270 bis 280 °C und nehmen anschließend, wahrscheinlich bedingt durch Fragmentierungsreaktionen und Abspaltungen von wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen, ab. Der Wasserstoffgehalt des zurückbleibenden Thermolyserestes kann als Hinweis auf den Vernetzungsgrad gewertet werden. Dabei wird angenommen, dass bei gleicher Anzahl von (C-C)-Einfachbindungen der Grad der Vernetzung mit sinkender Anzahl an gesättigten (C-H)-Bindungen größer wird. Die gesättigten (C-H)-Bindungen mehrerer Proben lassen sich näherungsweise vergleichen, indem die auf eine Referenzbande bezogene Flächen in Abbildung 5.43 b) verglichen werden. Dabei sind geringere Extinktionsintegrale bei den ZnS-haltigen Proben zu beobachten. Mit steigender ZnS-Konzentration nehmen die Extinktionen der gesättigten (C-H)-

Streckschwingungen ab. Probe P1 bildet jedoch eine Ausnahme. Der Wert ihres Flächenintegrals ist höher als der aller anderen ZnS-haltigen Proben. Auch die Extinktionen von P2, P3 und Probe 6 werden überschritten. In Abbildung 5.45 sind die IR-Spektren einiger Proben bei einer Thermolysetemperatur von 320 °C dargestellt. Die Spektren sind auf die Höhe des Extinktionsmaximums der Bande bei 1435 cm⁻¹ normiert worden. Deutlich sind die unterschiedlichen Bandenflächen in der Region 2950 – 2775 cm⁻¹ erkennbar. Bei einer Normierung auf das gesamte Extinktionsintegral der Absorptionsbande bei 1435 cm⁻¹ nehmen die Flächen der gesättigten (C-H)-Streckschwingungsbanden die in Abbildung 5.43 b) dargestellten Werte an.

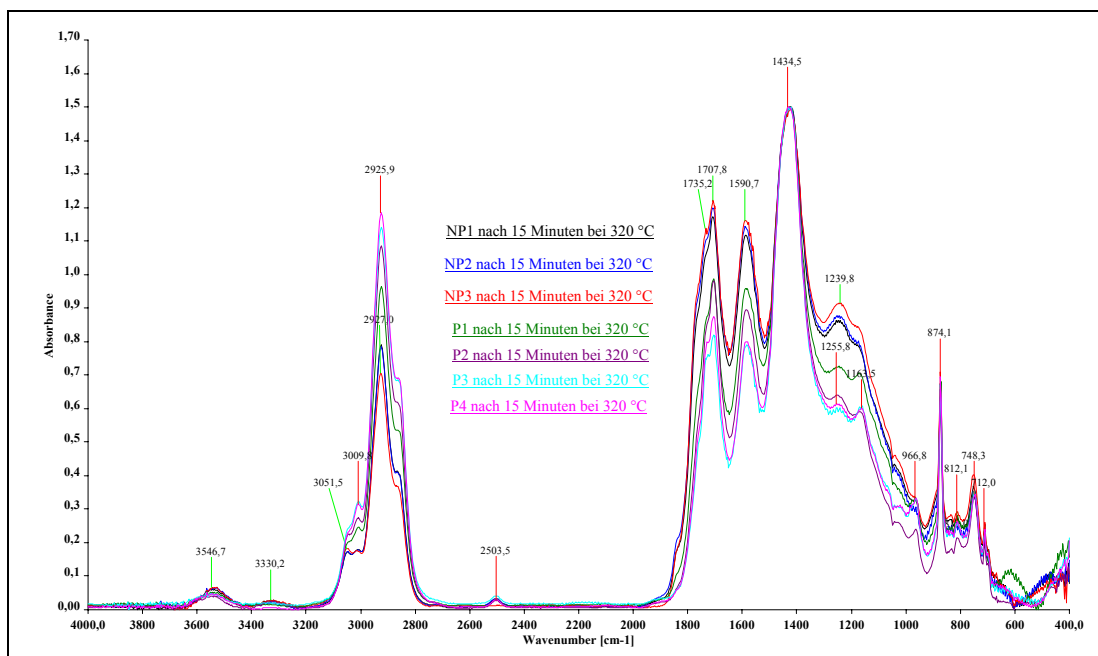


Abbildung 5.45 IR-Spektren von NP1, NP2, NP3, P1, P2, P3 und P4 bei 320 °C, normiert auf die Extinktionshöhe bei 1435 cm⁻¹

Nachdem unterschiedliche Extinktionsintegrale der untersuchten Proben in der Region 2950 – 2775 cm⁻¹ als Hinweis auf unterschiedliche Vernetzungsgrade erklärt wurden, kann leider keine Begründung für die großen Extinktionen bei P1 gegeben werden. Denkbar wäre, dass durch die hohe Konzentration an zugesetzten nichtflüchtigen, anorganischen Pigmenten eine so große Verdünnung der Makromoleküle erreicht wurde, dass die intermolekularen Reaktionen wie Vernetzungen zum Teil verhindert werden. Es muss jedoch an dieser Stelle explizit gesagt werden, dass die Deutung der Region 2950 – 2775 cm⁻¹ unbedingt als Hinweis verstanden wird, da außer Vernetzungen auch andere Strukturen gesättigte C-H-Bindungen

besitzen können. Die Entstehung großer normierter Extinktionsintegrale bei Probe 9, Probe 10 und Probe 3 am Ende der Temperaturprogramme und der steile Anstieg der Flächenfunktion ab ungefähr 230 °C sind ebenfalls auffällig (Abbildung 5.43 b). Das Verhalten der Proben resultiert in diesem Fall aber nicht aus einer Zunahme von gesättigten Methylen- und Methylgruppen, sondern wahrscheinlich aus einer starken Abnahme der (CH₂)-Deformationsschwingungen im Verlauf der Dehydrochlorierung. Diese Abnahme erscheint bei den normierten Daten als unverhältnismäßig starke Zunahme der Extinktion. Warum diese schnelle Abnahme stattfindet kann den infrarotspektrometrischen Ergebnissen nicht entnommen werden. Reines Zinkpulver hat beispielsweise jedoch eine höhere Reaktivität gegenüber Chlorwasserstoff als ZnS. Die Chloridbildung bei Probe 3 könnte einen Teil der benötigten Energie zur Dehydrochlorierung am Ort des Geschehens erzeugen. Die Folge wäre eine Beschleunigung des thermischen Abbaus mit einem Rückgang von (CH₂)-Gruppen, dem keine Additionsreaktionen entgegenwirken. Ähnliche Reaktionen sind für Sb₂S₃ und für metallisches Zinn denkbar.

1650 – 1525 cm⁻¹:

Die in Abbildung 5.46 enthaltenen Graphen stellen die Flächen unter den (C=C)-Absorptionsbanden bei 1650 - 1525 cm⁻¹ als Funktion der Ofentemperatur dar. Die einzelnen Punkte der verschiedenfarbigen Trendlinien sind dabei die graphische Umsetzung der Extinktionsintegrale verschiedener Proben bei den jeweiligen Temperaturen. Erneut enthält Abbildung 5.46 a) eine Darstellung der Funktionen von nicht normierten Extinktionsintegralen während die Graphen in Abbildung 5.46 b) die Funktionen der normierten Extinktionsintegrale enthalten. Als interne Referenz wird erneut die Absorptionsbande mit einem Maximum bei 1435 cm⁻¹ verwendet.

In Übereinstimmung mit der Theorie (Absatz 2.4) ist die Bildung von Polyenen in den IR-Spektren ab einer Temperatur von 220 °C zu sehen. Sie resultiert in einer breiten Absorptionsbande mit einem Maximum bei ungefähr 1583 cm⁻¹ (Abbildung 5.41).

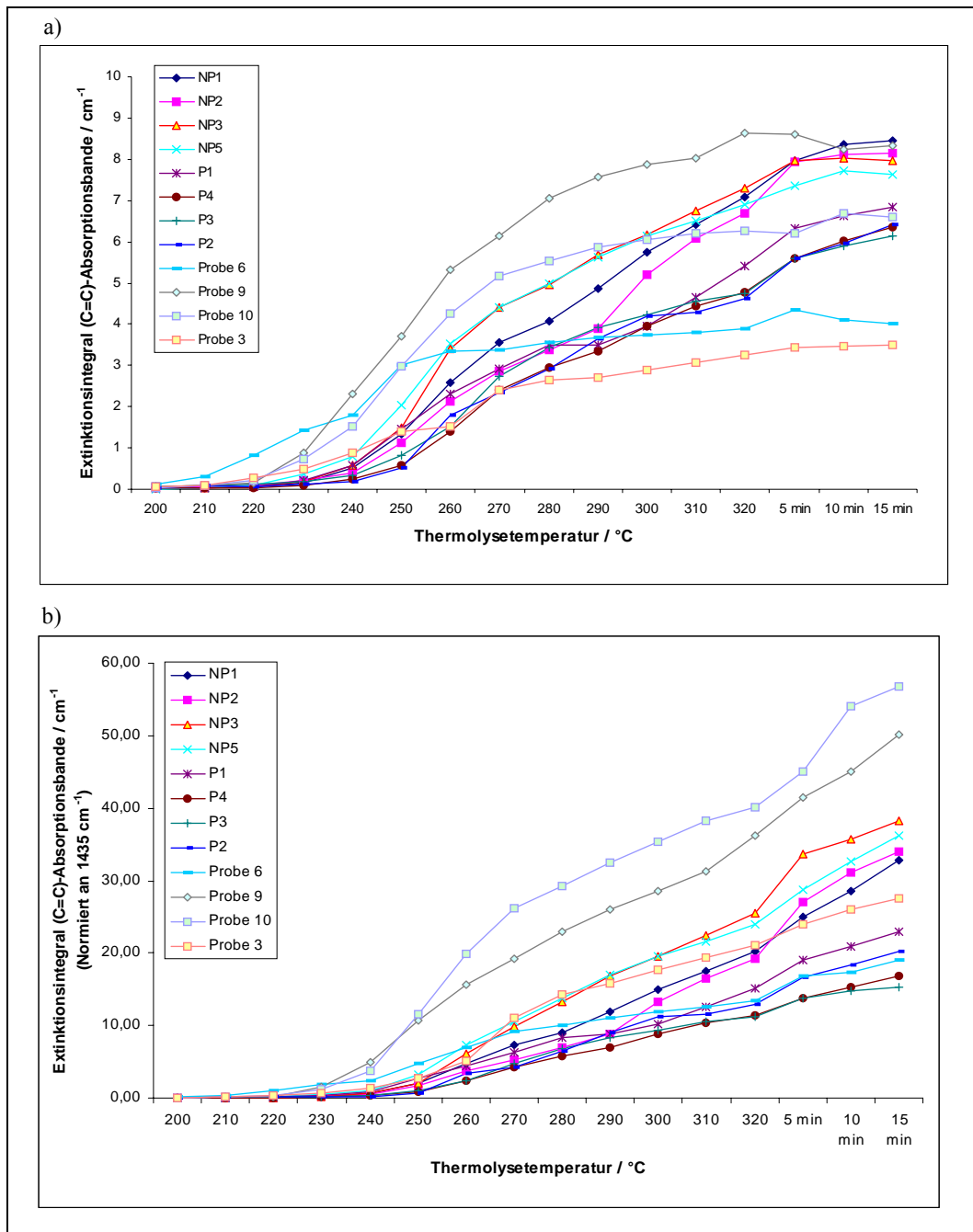


Abbildung 5.46 (C=C)-Extinktionsintegrale ($1650 - 1525 \text{ cm}^{-1}$) als Funktion der Thermolysetemperatur.
 a) Flächen der Originalspektren b) Flächen normiert an Bande bei 1435 cm^{-1}

Vergleicht man in Abbildung 5.46 a) den Kurvenverlauf der ZnS-haltigen Proben mit dem Trend von P4, so wird die katalytische Wirkung von Zn-Verbindungen und anderen metallhaltigen Zusätzen auf die Dehydrochlorierung von PVC deutlich. Während die Flächenfunktion von P4 eine nur geringe und relativ gleichmäßige Steigung besitzt, erfolgt die Bildung der (C=C)-Banden bei den ZnS-haltigen Verbindungen (z. B. NP1, NP2, NP3) ab 230 °C mit größerer Geschwindigkeit. Dieses Verhalten deutet auf eine katalytisch

beschleunigte Entstehung von Doppelbindungen durch den Zusatz von ZnS und anderen Metallen und Metallverbindungen hin. Ab ca. 260 bis 270 °C nimmt die Steigung der Kurven teilweise ab, was auf eine fast vollständige Chlorwasserstoff-Abspaltung zu diesem Zeitpunkt zurückzuführen ist. Die HCl-Konzentration der Atmosphäre nimmt stark ab und es entstehen weniger Doppelbindungen. Gleichzeitig können mit der IR-Spektroskopie keine (C-Cl)-Gruppen im PVC mehr nachgewiesen werden (Abbildung 5.41). Als weiterer Grund für den Steigungsrückgang kommen Sekundärreaktionen, wie Fragmentierungen und Vernetzungen in Frage, welche Doppelbindungen abbauen können. Bei 310 bis 320 °C ist nochmals ein stärkerer Anstieg der Kurven zu beobachten, der in der Haltephase bei 320 °C durch den fehlenden Temperaturanstieg erneut in eine flachere Funktion übergeht.

Wie aus einem Vergleich der normierten Flächen in Abbildung 5.46 b) hervorgeht, besitzen die ZnS-haltigen Polymerfilme, nach erfolgter Thermolyse bei 320 °C, insgesamt größere Polyenkonzentrationen als die übrigen Proben. Ausnahmen bilden Probe 9 und Probe 10. Erneut handelt es sich um drei Proben, bei denen eine verhältnismäßig starke Abnahme der Referenzbande bei 1435 cm^{-1} beobachtet werden kann. Das normierte Extinktionsintegral von P3 besitzt trotz ZnS-Gehalt nach 15 minütiger Haltezeit bei 320 °C den kleinsten Wert aller Proben. Offenbar bestimmt der Sb_2O_3 -Gehalt (5 % ZnS und 5 % Sb_2O_3) ihr thermisches Verhalten wesentlich mit. Wie in der Literatur beschrieben ist, sind ausreichende Polyenkonzentrationen als Voraussetzung für „crosslinking“-Reaktionen anzusehen [194]. Mögliche Reaktionen sind beispielsweise die in Absatz 2.5.2 beschriebenen Friedel-Crafts-Alkylierungen, Diels-Alder-Cycloadditionen oder radikalische Reaktionen an Doppelbindungen. Auf der Grundlage dieser Theorie ist es wahrscheinlich, dass ein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Polyensegmente und dem Grad der Polymernetzung besteht. So steigt beispielsweise mit zunehmender Zahl konjugierter Doppelbindungen die Wahrscheinlichkeit, dass zufällig Konformationen existieren, welche die für „crosslinking“-Reaktionen erforderlichen Eigenschaften besitzen (all-trans-Konformation – Absatz 2.5.2). Zusätzlich wird lewissauren Metallverbindungen (zum Beispiel ZnS, ZnCl_2 , etc.) die Eigenschaft nachgesagt, dass sie die Bildung der vernetzungsstarken Polyenkonzentrationen bei der Dehydrochlorierung verstärken und als Katalysatoren die Vernetzungsreaktionen von ungesättigten Polymerketten direkt beeinflussen.

Ein Hinweis auf vernetzende Sekundärreaktionen liefert Abbildung 5.46 a). Aus ihr geht hervor, dass speziell die (C=C)-Extinktionsflächen einiger ZnS-haltiger Proben (z. B. NP3 und NP5) nach einiger Haltezeit bei 320 °C leicht abnehmen. Als Grund kommen unter anderem die beschriebenen Vernetzungsreaktionen in Frage, die unter Verbrauch von Doppelbindungen ablaufen.

Als Folge der Vernetzung beim thermischen PVC-Abbau kann eine Verkürzung der Polylenlängen erwartet werden. Zwar ist bei der IR-Spektroskopie im Gegensatz zur UV/VIS-Spektroskopie keine quantitative Bestimmung der Längenverteilung konjugierter Doppelbindungen möglich, dennoch lässt sich eine Änderung der mittleren Polylenlänge qualitativ verfolgen. Abbildung 5.47 zeigt eine graphische Darstellung der Lage des (C=C)-Extinktionsmaximums der untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur. Wie zu erkennen ist, verschiebt sich bei einigen Proben (z. B. NP1, NP2, NP5) die Lage des Maximums beim Erreichen von 320 °C zu höheren Wellenzahlen. Dies ist ein Hinweis auf eine Verkürzung der mittleren Polylenlängen und kann als weiteres Indiz für das Stattfinden von Vernetzungsreaktionen angesehen werden.

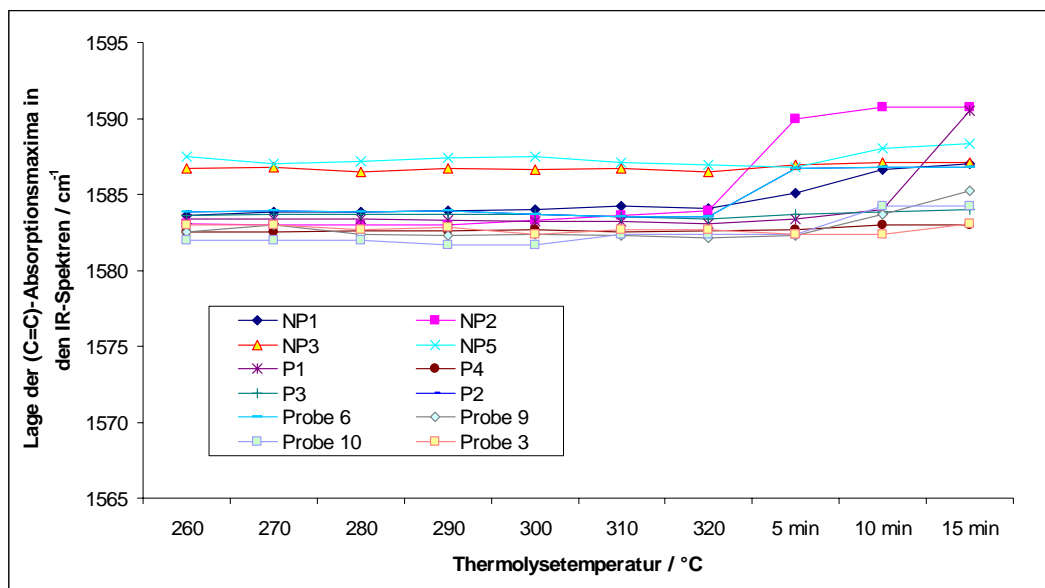


Abbildung 5.47 Abhängigkeit der Wellenzahl des (C=C)-Absorptionsmaximums von der Thermolysetemperatur

Korreliert man die normierten Flächenintegrale nach 15 minütiger Temperaturhaltezeit bei 320 °C (Abbildung 5.46 b) mit den ZnS-Konzentrationen, so stellt man einen Anstieg der Flächen mit steigender ZnS-Konzentration bis 3 % (NP3) fest. Die Extinktionsintegrale der

Proben mit Konzentrationen von 5 und 10 % (NP5 und P1) nehmen wieder ab. Insgesamt besitzt die Funktion der Extinktionsfläche von P1 einen flachen Verlauf.

Der flache Kurvenverlauf der Sb_2O_3 -haltigen Proben kann eventuell mit der Bildung von großen Mengen flüchtiger, aromatischer Verbindungen erklärt werden. Sie entstehen bevorzugt an Kettenenden in intramolekularen Reaktionen und sind als Konkurrenzreaktion zur Vernetzung zu betrachten. (Absatz 2.4.2) Die Folge ist eine Abnahme der absoluten Zahl konjugierter Doppelbindungen im frühen Stadium der Dehydrochlorierung. Die beobachtete und in der Literatur beschriebene stärkere Rauchentwicklung bei diesen Proben ist als Folge der Abspaltung kleiner Aromaten zu betrachten und steht im Einklang mit dem gegebenen Erklärungsansatz.

Die Trends von Probe 6 (10 % Sn) und Probe 3 (10 % Zn) verlaufen deutlich anders. Sie zeigen bereits ab 200 bis 210 °C eine deutliche Zunahme von Polyenen, die jedoch bei Probe 6 ab 250 °C und bei Probe 3 ab 270 °C fast stagniert. Bis zum Ende der Experimente werden bei diesen Proben in Summe nur noch wenige Doppelbindungen gebildet. Leider kann keine genaue Beschreibung des zugrunde liegenden Mechanismus gegeben werden. Fest steht aber, dass bei einer wahrscheinlich stattfindenden Chlorierung der in Probe 3 und Probe 6 eingearbeiteten Metalle durch Chlorwasserstoff ein beteiligter Reaktionspartner reduziert werden muss. Da bei den durchgeführten, visuellen Untersuchungen der beiden Proben in Absatz 5.4 nur wenig Gasentwicklung festgestellt werden konnte, wird eine Reaktionsfolge mit dem in Abbildung 5.48 am Beispiel von Probe 3 dargestellten Verlauf vorgeschlagen.

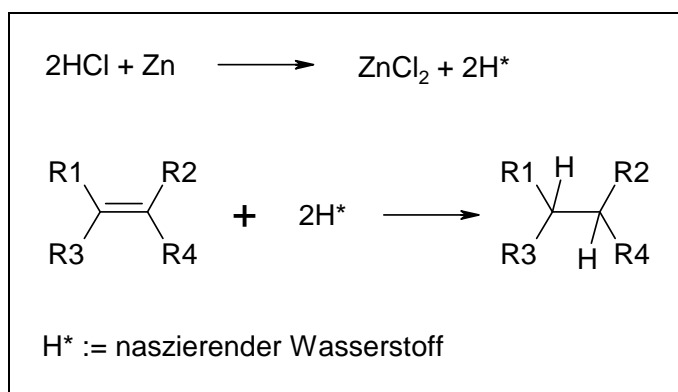


Abbildung 5.48 Dehydrochlorierung in Gegenwart von elementarem Zink (Probe 3); R1 bis R4 sind beliebige Substituenten

3150 bis 3000 cm^{-1} :

Absorptionsbanden über 3000 cm^{-1} werden ab 220 bis $230 \text{ }^\circ\text{C}$ gebildet und bestehen, wie die IR-Spektren in Abbildung 5.45 beweisen, aus zwei Banden mit Maxima bei 3052 und 3010 cm^{-1} .

Der Bereich $3000 - 3030 \text{ cm}^{-1}$ kann (C-H)-Streckschwingungen von linearen, vinylicischen (-RCH=CH-)Gruppen zugeordnet werden [185]. Die Bande mit einem Maximum bei 3052 cm^{-1} gehört zu Schwingungen von cyclischen Strukturen mit einer oder mehreren internen Doppelbindungen oder von aromatischen Strukturen, die in den entstehenden Thermolyserest eingebunden sind. Nach den vorgestellten Mechanismen von Montaudo et al (Absatz 2.4.2.2) entstehen diese Aromaten jedoch erst im zweiten Schritt der PVC-Zersetzung, was an der Freisetzung substituierter Aromaten erkannt werden kann.

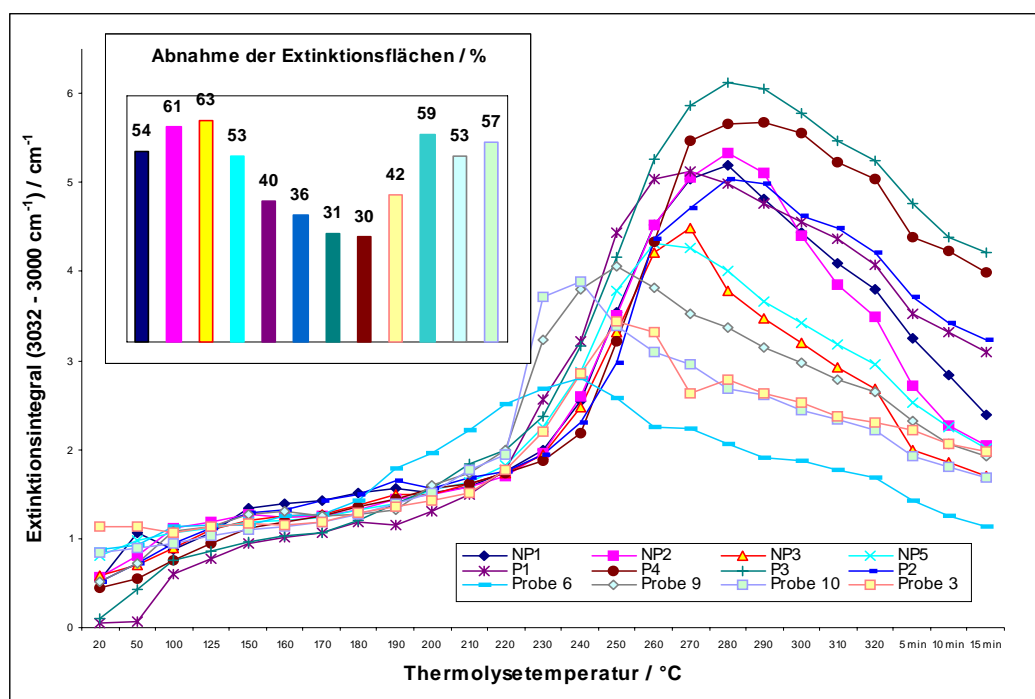


Abbildung 5.49 Nichtnormierte (C-H)-Extinktionsintegrale ($3032 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) als Funktion der Thermolysetemperatur

Die Abbildungen 5.49 und 5.50 zeigen die Entstehung und den Verlauf der Extinktionsflächen beider Banden über 3000 cm^{-1} als Funktion der Thermolysetemperatur. Beide Absorptionsbanden zeigen ab ca. $220 \text{ }^\circ\text{C}$ einen steilen Anstieg der zugehörigen Flächen. Dieser Anstieg entspricht einer Zunahme der Konzentration zugehöriger Bindungsstrukturen im Verlauf der Dehydrochlorierung. Wie Abbildung 5.49 zeigt, kommt

mit dem Abschluss der Chlorwasserstoffabspaltung die Bildung linearer Polyene mit (C-H)-Bindungen zum Erliegen. Die Verläufe der Flächendiagramme aller untersuchten Proben erreichen ein Maximum und bilden anschließend ein Gefälle, das für den Rückgang der Gesamtzahl aller (C-H)-Streckschwingungen dieser Strukturen steht. Als Mechanismus für den Abbau dieser Strukturen kommen zunächst die Fragmentierung unter Abspaltung kleiner, flüchtiger Verbindungen, wie beispielsweise Benzen, und die Vernetzung der Kohlenstoffketten in Frage. Betrachtet man in Abbildung 5.49 den prozentualen Flächenrückgang der Proben, so kann man feststellen, dass die ZnS-haltigen Proben im Vergleich zu P4 und P2 wesentlich größere Flächenrückgänge zwischen Maximum und Experiment-Ende aufweisen. Dies sind gleichzeitig diejenigen Proben, die verglichen mit P4 und den Sb_2O_3 -haltigen Polymerbatches die geringste Rauchentwicklung zeigen. Es handelt sich daher wahrscheinlich zum größten Teil um Vernetzungsreaktionen, die einen Abbau der linearen Polyene bewirken. Interessant ist auch, dass Probe 3, Probe 6, Probe 9 und Probe 10 ebenfalls einen starken Extinktionsverlust im besprochenen Wellenzahlbereich besitzen. Dabei wird bei allen vier Proben der Maximalwert bereits bei sehr viel niedrigeren Temperaturen um ca. 250 °C erreicht. Es scheint sich damit zu bestätigen, dass sowohl die reinen Metalle als auch die Gemische von Sb_2S_3 und ZnS gute Katalysatoren der Dehydrochlorierung sind.

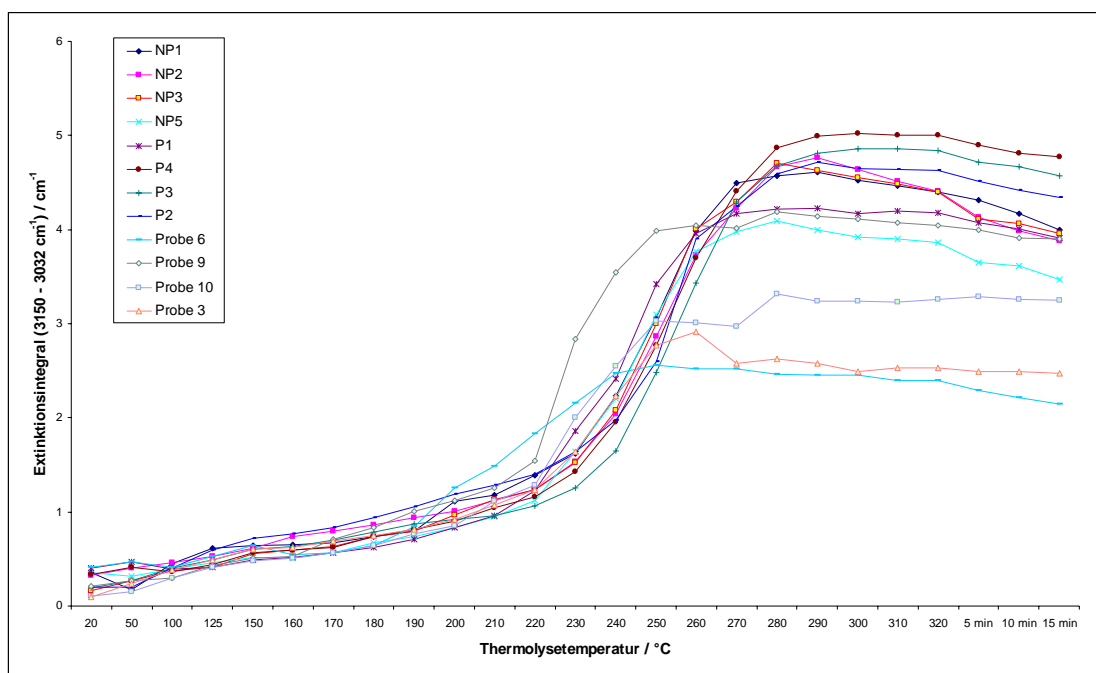


Abbildung 5.50 Nichtnormierte (C-H)-Extinktionsintegrale ($3150 - 3032 \text{ cm}^{-1}$)

Während mit abgeschlossener Dehydrochlorierung die (C-H)-Absorptionen linearer Polyene zurückgehen, steigen die Konzentrationen der (C-H)-Bindungen von cyclischen Alkenen noch bis zu ca. 10 °C höherer Temperatur an. Dann erreichen sie unter Argon stationäre Konzentrationen, in der die Flächen fast konstant bleiben. Ab 320 °C, bei den ZnS-haltigen Proben bereits ab 300 °C, ist aber auch in Abbildung 5.50 ein leichter Rückgang der Extinktionsflächen erkennbar.

Abbildung 5.51 stellt den Flächenquotienten ($A_{3150-3032} / A_{3032-3000}$), der aus den Extinktionsintegralen der Banden über 3000 cm^{-1} gebildet wird, als Funktion der Thermolysetemperatur dar. Der Verlauf dieses Quotienten über den betrachteten Temperaturbereich ist konzentrations- und filmdickenunabhängig. Weil er die Entstehung eines möglichen Produktes beschreibt, das aus Vernetzungsreaktionen entstehen kann, soll mit dem Quotienten näherungsweise eine Aussage über den Vernetzungsfortschritt gemacht werden. Dieses Verfahren ist sehr ungenau, da es keinen Nachweis gibt, dass es sich bei allen Gruppen mit (C-H)-Streckschwingungen von $3150 - 3032 \text{ cm}^{-1}$ um Vernetzungsprodukte handelt. Weiterhin ist es wahrscheinlich, dass eine Reihe weiterer Vernetzungsstrukturen existieren, die im IR-Spektrum nicht gesehen werden können [178].

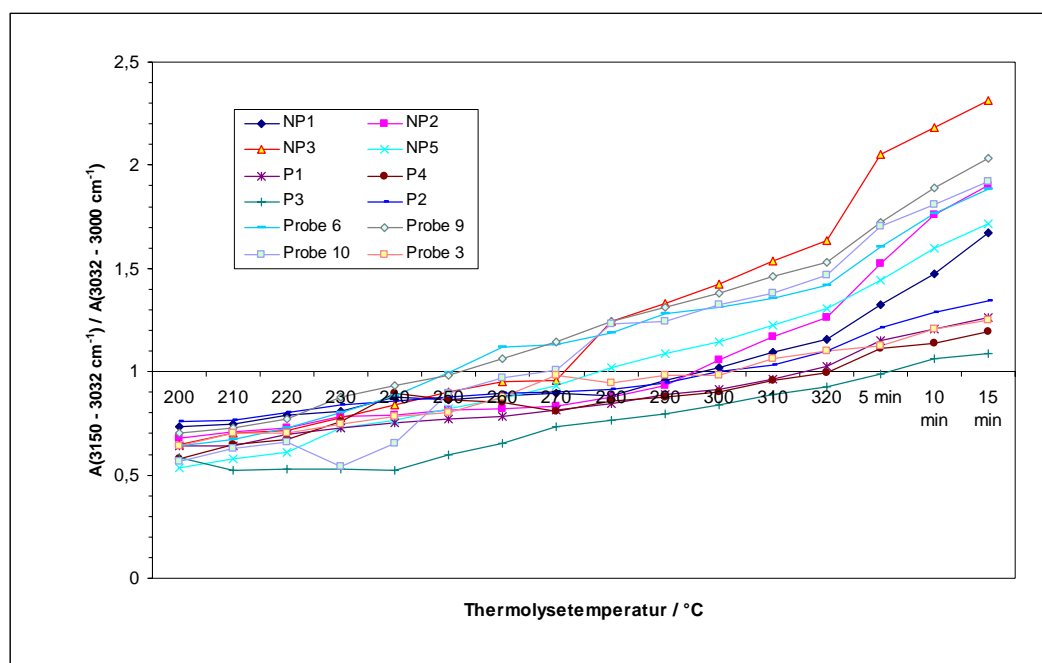


Abbildung 5.51 Verhältnis $A(3150 - 3032 \text{ cm}^{-1}) / A(3032 - 3000 \text{ cm}^{-1})$ in Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur

Das Verhältnis $A(3150-3032) / A(3032-3000)$ nimmt mit der Thermolysetemperatur stetig zu und übersteigt bis zum Ende der Messung bei allen Proben den Wert 1. Ab einer Temperatur von

320 °C erfolgt keine weitere Temperaturerhöhung mehr, was sich offensichtlich zugunsten eines stärkeren Anstiegs des Verhältnisses auswirkt. Gleichzeitig findet, wie in Abbildung 5.47 anhand der Maximaverschiebung gezeigt werden konnte, eine Verkürzung der Polyensegmente statt. Ab 320 °C kann also eine besonders starke Zunahme von Vernetzungsreaktionen angenommen werden. Eine schnellere Zunahme des Verhältnisses $A_{(3150-3032)} / A_{(3032-3000)}$ zeigen solche Proben, die Zusätze von lewis-sauren Metallen oder Metallverbindungen beinhalten. Dies sind die ZnS-haltigen Proben, Probe 3, Probe 6, Probe 9 und Probe 10. Eine Ausnahme bildet lediglich die Probe P1 mit 10 % ZnS. Vielleicht ist in ihrem Fall die Konzentration des Zusatzes in der Probe so hoch, dass er als Verdünnungsfaktor die Vernetzungsreaktionen erschwert. Der Zusatz von Sb_2O_3 in P2 und P3 bewirkt die Bildung von gasförmigen Antimonchloriden zu einem frühen Zeitpunkt der Zersetzung. Diese sind stark flüchtig und stehen daher für Reaktionen ab 300 °C nicht mehr zur Verfügung. So zeigen die Ergebnisse aus Absatz 5.2, dass nach der Thermolyse bei 300 °C kein Antimon mehr im festen Rückstand vorhanden ist. Das Extinktions-Flächenverhältnis von Probe 9 und Probe 10 liegt im Bereich der ZnS-haltigen Proben. Da die beiden Proben ein Gemisch von wenig Sb_2S_3 mit einer ZnS-Menge zwischen 9 und 10 % beinhalten, kann man hier argumentieren, dass die Probenthermolyse durch die Auswirkung von ZnS auf die thermische PVC-Zersetzung beeinflusst wird. Dagegen spricht das Verhalten anderer Absorptionsbanden, die eine ausgezeichnete katalytische Wirkung bei der HCl-Eliminierung vermuten lassen, und die Tatsache, dass der ZnS-Gehalt sich knapp unter dem von P1 befindet. Das Verhalten von P1 lässt sich aber in der Regel nicht mit der ZnS-Konzentrationsreihe korrelieren.

5.5.5 Vergleich von IR-Extinktionsflächen bei der Thermolyse unter Luft

Der Einfluss von Sauerstoff bei der thermischen Zersetzung von PVC wird deutlich, wenn man die zwei IR-Spektren von NP3 in Abbildung 5.53 vergleicht. Beide Spektren wurden bei einer Thermolysetemperatur von 320 °C aufgezeichnet. Das blaue Spektrum zeigt den Thermolyserest von NP3 unter Luft, wogegen das schwarze Spektrum bei der Thermolyse unter inerter Argonatmosphäre erhalten wurde.

Auffallend ist, dass die Absorptionsbanden von Gruppen, die unter Beteiligung von gebundenem Sauerstoff zustande kommen unter Luft viel stärker ausgeprägt sind. Hauptsächlich betrifft das die Carbonylbanden mit einem Maximum bei etwa 1735 cm^{-1} , die unter Luft ab ungefähr 220 °C eine größere Extinktionsfläche besitzen als unter Argon.

Carbonylbanden entstehen zum Beispiel mit der in Abbildung 2.26 dargestellten Reaktion, in der Sauerstoff mit polymeren Makroradikalen reagiert [67, 125, 178]. Intermediär werden bei diesem Mechanismus Hydroperoxide gebildet, die als (O-H)-Streckschwingung in der Region $3300 - 3650 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden können.

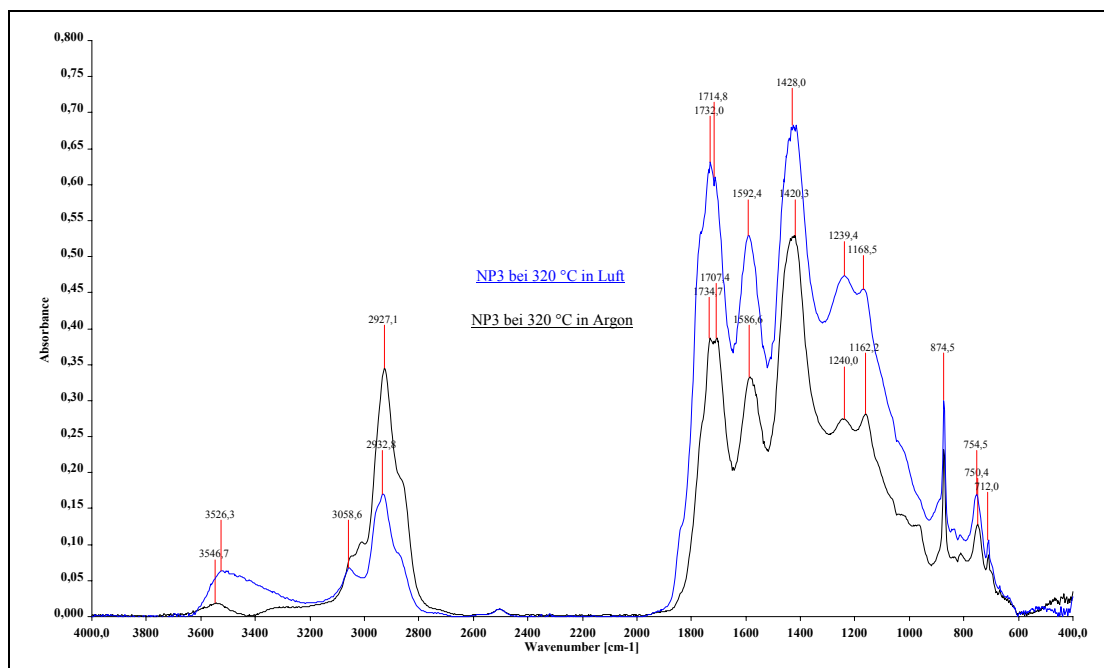


Abbildung 5.52 IR-Spektren von NP3 bei einer Thermolysetemperatur von 320 °C unter Argon und unterLuft

Die Carbonylbande setzt sich aus Absorptionsschwingungen einer Vielzahl von Gruppen zusammen. Identifiziert werden können beispielsweise die Schwingungen von Carbonsäuregruppen bei 1715 cm^{-1} , Estergruppen bei 1740 cm^{-1} und γ -Lactonen bei 1790 cm^{-1} , die teilweise als Schultern erkennbar sind [178]. Die IR-Spektren unterscheiden sich weiterhin in den Extinktionen der (C-H)-Streckschwingungen in der Region $2750 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. Diese erscheinen unter Luft bereits stärker abgebaut als unter Argon. Korrigiert man die Gerüstschwingungen, zum Beispiel die (CH_2) -Deformationsschwingungen um 1430 cm^{-1} , durch Anlegen einer ordentlichen Peakbasis, so sind sie in beiden Fällen ähnlich stark ausgeprägt. Tendenziell erscheinen die Banden unter Luft etwas stärker. Die Lage der (C=C)-Absorptionsmaxima unterscheidet sich bei beiden Spektren. Bei der oxidativen Zersetzung liegt das Maximum als Folge des „bleaching“-Effektes (Absatz 2.6.1) mit 1592 cm^{-1} um 6 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen verschoben. Diene und Triene absorbieren normalerweise bei 1650 bis 1600 cm^{-1} , während die Absorptionen längerer Polyene zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind [178]. Obwohl eine Bestimmung der

Kettenlängenverteilung von Polyenen mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht möglich ist, kann daher angenommen werden, dass unter oxidativer Atmosphäre im Mittel mehr als 4 bis 5 Konjugationen auftreten.

Die Extinktionsintegrale der (C=C)-Absorptionsbanden sind als Funktion der Thermolysetemperatur für den oxidativen thermischen Abbau in Abbildung 5.53 dargestellt

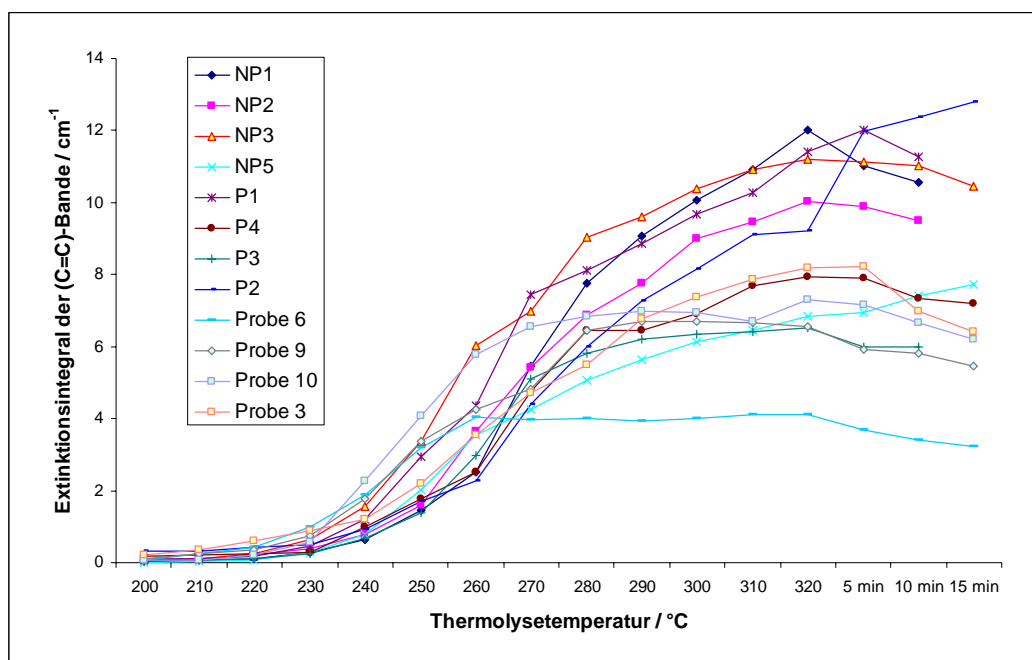


Abbildung 5.53 Nichtnormierte Extinktionsintegrale der (C=C)-Absorptionsbande bei der Thermolyse unter synthetischer Luft

Mit der Bildung der ersten Doppelbindungen wird die katalytische Wirkung von Sauerstoff bei der Dehydrochlorierung von PVC deutlich. (Absatz 2.6.1) Er bewirkt, dass bei der oxidativen thermischen Zersetzung die entstehenden Bandenflächen der (C=C)-Absorptionen deutlich größer werden als unter Argon, die Proben bei angenommenem gleichem Extinktionskoeffizienten also deutlich mehr Doppelbindungen entwickeln. Leider erschweren die deutlich schnelleren Abbaureaktionen unter synthetischer Luft die Normierung auf eine interne Referenzbande. Es wird daher darauf verzichtet. Ein Vergleich der Ordinatenwerte nach 10 minütiger Thermolyse bei 320 °C zeigt jedoch, dass verglichen mit P4 die ZnS-haltigen Proben wahrscheinlich deutlich mehr Doppelbindungen bilden. Einzige Ausnahme ist NP5. Die Probe weist einen unerwartet flachen Trendverlauf auf, hat aber nach 15 Minuten bei 320 °C ebenfalls ein wenig größeres Flächenintegral als P4. P2 verhält sich ganz anders als unter Argon. Die Probe zeigt bis zum Ende des Thermolyseexperimentes einen

Flächenanstieg bei den (C=C)-Absorptionsbanden. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht bekannt. Für den Extinktionsrückgang nach Abschluss der Dehydrochlorierung bei fast allen Proben kommt erneut das Überwiegen sekundärer Abbaureaktionen in Betracht. Wie im Fall der inerten Zersetzung gilt, dass die beschriebenen Vernetzungsreaktionen mit umso größerer Wahrscheinlichkeit ablaufen, je mehr Doppelbindungen gebildet werden. Als weitere Möglichkeit einer Vernetzungsreaktion kommt unter Luft die radikalische Reaktion unter Beteiligung des diradikalischen Sauerstoffes hinzu. (Abbildung 2.23) Die Fragmentierung tritt bei ausreichendem Sauerstoff-Partialdruck mit dem in Abbildung 2.26 dargestellten Mechanismus ebenfalls häufiger auf als unter Argon. Welche dieser beiden Reaktionen überwiegt kann nicht hundertprozentig geklärt werden. Es gilt, dass die zur Vernetzung erforderlichen Strukturen (z. B. all-trans-Polyene) mit der größeren Doppelbindungsanzahl unter Luft wahrscheinlicher werden als unter Argon. Auf der anderen Seite verläuft auch die Fragmentierung der Makromoleküle einfacher, weil sich eine Vielzahl möglicher Reaktionswege in Gegenwart des bei diesen Temperaturen sehr reaktiven Sauerstoffs ergeben.

2950 – 2775 cm^{-1} :

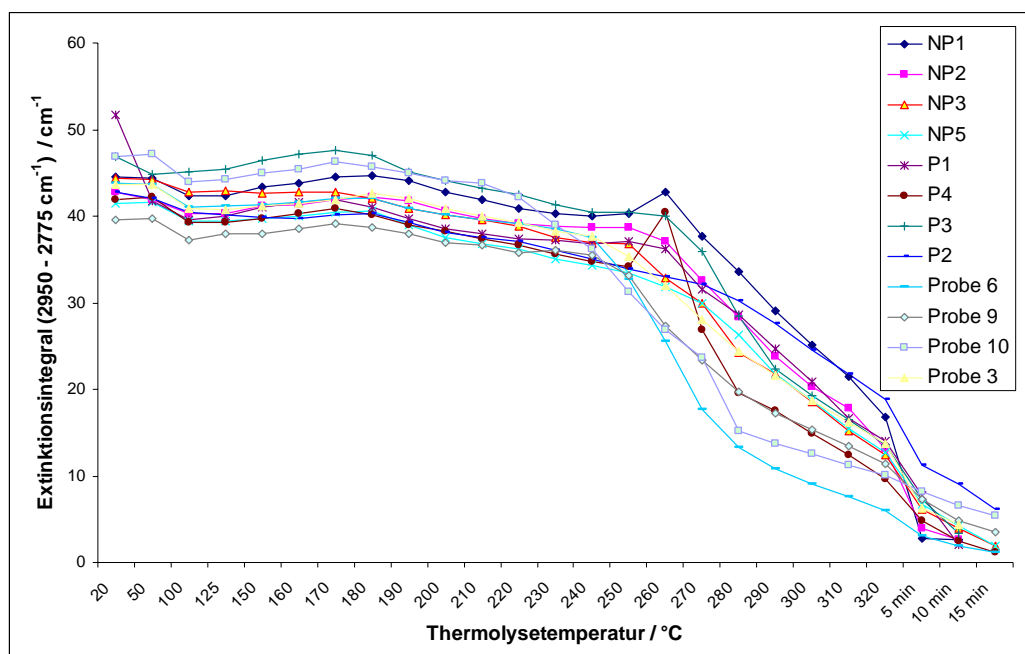


Abbildung 5.54 Nichtnormierte Extinktionsintegrale ($2950 - 2775 \text{ cm}^{-1}$) bei der Thermolyse unter synthetischer Luft

Bei der thermooxidativen PVC-Zersetzung erfolgt, wie aus Abbildung 5.54 hervorgeht, keine Extinktionszunahme der gesättigten (C-H)-Streckschwingungsbanden. Die Addition von

Chlorwasserstoff an Doppelbindungen kann also unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre nicht beobachtet werden. Ab ungefähr 250 °C beobachtet man die Geschwindigkeitszunahme der Abbaureaktion von (C-H)-Bindungen. Im Gegensatz zur inerten Thermolyse sind die Absorptionsbanden in dieser Region nach längerer Haltezeit bei 320 °C fast vollständig abgebaut. Die Thermolysegeschwindigkeit von PVC unter Luft ist damit sehr viel höher als unter Argon.

3032 – 3000 cm^{-1} :

Unter Luft beginnt das Wachsen der Extinktionsflächen in der Region 3032 – 3000 cm^{-1} bereits ab ca. 220 °C (Abbildung 5.55). Als Begründung kann auch hier das schnelle Einsetzen der „sekundären Dehydrochlorierung“ unter Beteiligung von Peroxy-Radikalen genannt werden (Absatz 2.6.1). Im Gegensatz zu den (C=C)-Streckschwingungen sind die Extinktionsflächen auch im Funktionsmaximum kleiner als unter Argon. Die Maxima erscheinen zusätzlich bei etwas niedrigeren Temperaturen. Probe 3, Probe 6, Probe 9 und Probe 10 zeigen ihr Maximum sogar bereits zwischen 250 und 260 °C. Bei Temperaturen über denen des Extinktionsmaximums ist im Unterschied zum inerten, thermischen Abbau eine sehr schnelle Abnahme der Extinktionen in dieser Region zu beobachten. Nach 15minütiger Haltezeit bei 320 °C sind die vinylischen (C-H)-Streckschwingungen von linearen Polyketten weitgehend abgebaut.

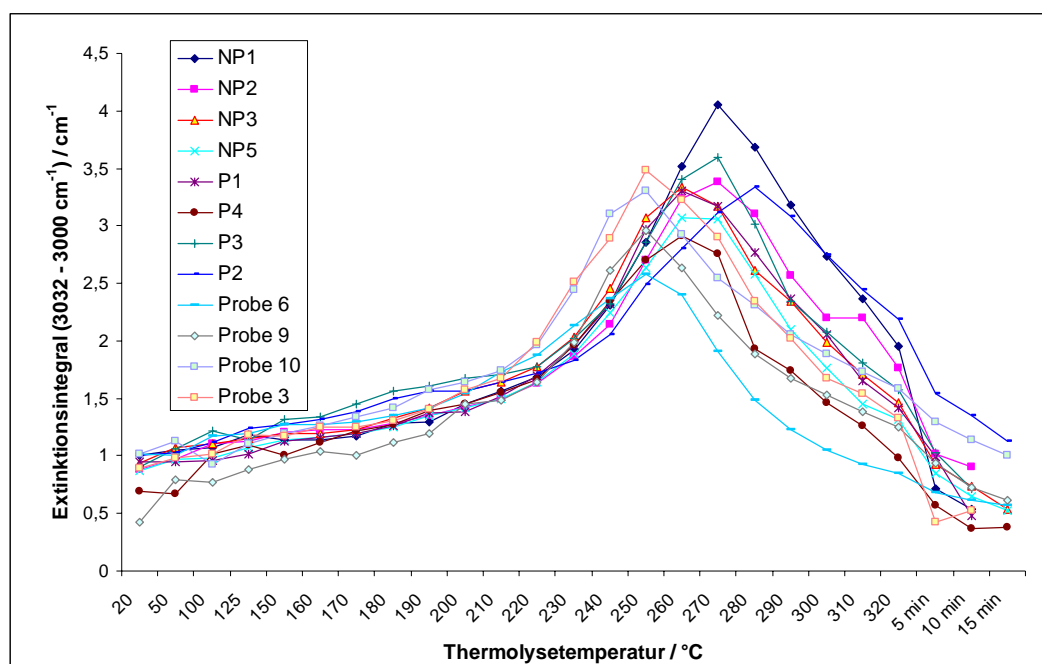


Abbildung 5.55 Nichtnormierte Extinktionsintegrale (3032 – 3000 cm^{-1}) bei der Thermolyse unter synthetischer Luft

3150 – 3032 cm⁻¹:

Etwa bei 240 °C liegt der Onset-Punkt für die Bildung von ungesättigten (C-H)-Streckschwingungen aus cyclischen Alkenen mit internen Doppelbindungen [185] bzw. aus kettengebundenen Aromaten. Sie werden mit einer relativ großen Geschwindigkeit gebildet und haben ein Konzentrationsmaximum bei ungefähr 280 °C. (Abbildung 5.56) Das Maximum von Probe 3, Probe 6, Probe 9 und Probe 10 liegt erneut bei etwas niedrigerer Temperatur. Im Gegensatz zu den (C-H)-Streckschwingungen der linearen Polyene erfolgt hier kein kompletter Abbau nach Überschreiten des Maximalwertes.

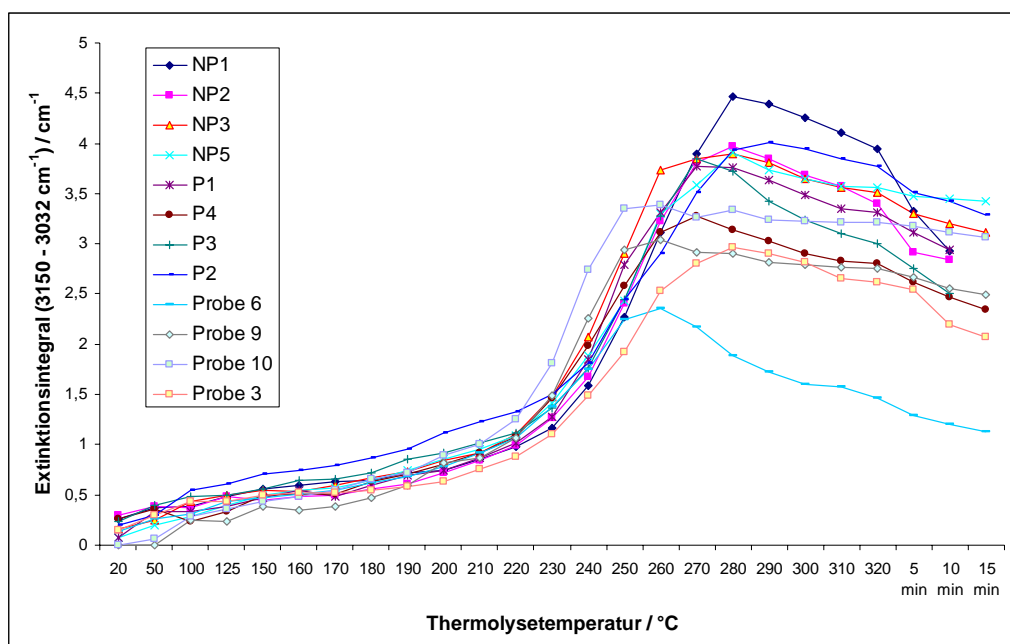


Abbildung 5.56 Nichtnormierte Extinktionsintegrale (3150 – 3032 cm⁻¹) bei der Thermolyse unter synthetischer Luft

Dies kann man als Hinweis werten, dass die Doppelbindungen, deren (C-H)-Schwingungen in dieser Region liegen, durch Vernetzung zustande gekommen sind. Aufgrund der entstehenden, relativ unbeweglichen Gerüststruktur und ihrer Isolierung (Nicht-Konjugation) sind sie stabiler als ihre linearen Pendanten. Im Falle möglicher, in das Gerüst eingebundener aromatischer Strukturen ist die Stabilität noch höher. Während die ZnS-haltigen Proben in der Region 3032 – 3000 cm⁻¹ nach längerer Zeit bei 320 °C die geringsten Extinktionswerte aller Proben aufweisen, haben sie in der Region 3150 – 3032 cm⁻¹ relativ große Flächen. Verglichen mit P4 besitzen sie deutlich mehr absorptionsfähige Gruppen in diesem Spektralbereich. P2 besitzt, wie bei 3032 – 3000 cm⁻¹ große Absorptionsbanden in diesem spektralen Ausschnitt. Neben dem Gasphasenmechanismus der Flammhemmung und der kühlenden Wirkung von Wasser, das sich bei der Reaktion von Sb₂O₃ und HCl bildet, muss

daher diskutiert werden, ob in Gegenwart von Sauerstoff und Sb_2O_3 ein Mechanismus existiert, der eine Vernetzung des Polyens wie bei den ZnS-haltigen Proben zulässt. Dabei beginnt die Bildung der Antimonchloride bereits mit der einsetzenden Dehydrochlorierung, während die Vernetzungsreaktionen wahrscheinlich erst bei Temperaturen ab $250\text{ }^\circ\text{C}$ mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen.

Um Unterschiede des thermischen Abbaus der untersuchten Proben unter oxidativer und inerte Atmosphäre herauszustellen, können die Verhältnisse der Extinktionsflächen $F(\text{Luft})/F(\text{Argon})$ berechnet werden. Die Verhältnisse der Extinktionsflächen von (C=C)-Streckschwingungen sind in Abbildung 5.57 graphisch festgehalten. Die Werte der Flächenverhältnisse der (C=C)-Banden schwanken zu Beginn ihrer Entstehung zwischen 200 und $250\text{ }^\circ\text{C}$ stark, weil die ermittelten Flächen noch sehr klein sind. Ab ca. $260\text{ }^\circ\text{C}$ bekommen die Graphen einen fast horizontalen Verlauf mit geringfügig negativer Steigung und Werten, die bei fast allen Proben durchgehend größer als 1 sind. Die Geschwindigkeit der Bildung von (C=C)-Bindungen und ihre absolute Konzentration in der Probe sind damit unter Luft größer als unter inerte Atmosphäre. Der Geschwindigkeitsunterschied oberhalb von $260\text{ }^\circ\text{C}$ ist aufgrund des in erster Näherung horizontalen Kurvenverlaufs als relativ konstant anzusehen. Besonders groß sind die Verhältnismerte von P2. Die Sb_2O_3 -haltige Probe bildet unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre deutlich mehr Doppelbindungen als unter Argon. Bei P3 wird dieser Effekt durch den Zusatz von ZnS offensichtlich aufgehoben. Es lässt sich feststellen, dass unter Annahme gleicher Extinktionskoeffizienten für alle (C=C)-Streckschwingungen bei der oxidativen thermischen Zersetzung eine größere Menge Doppelbindungen gebildet werden.

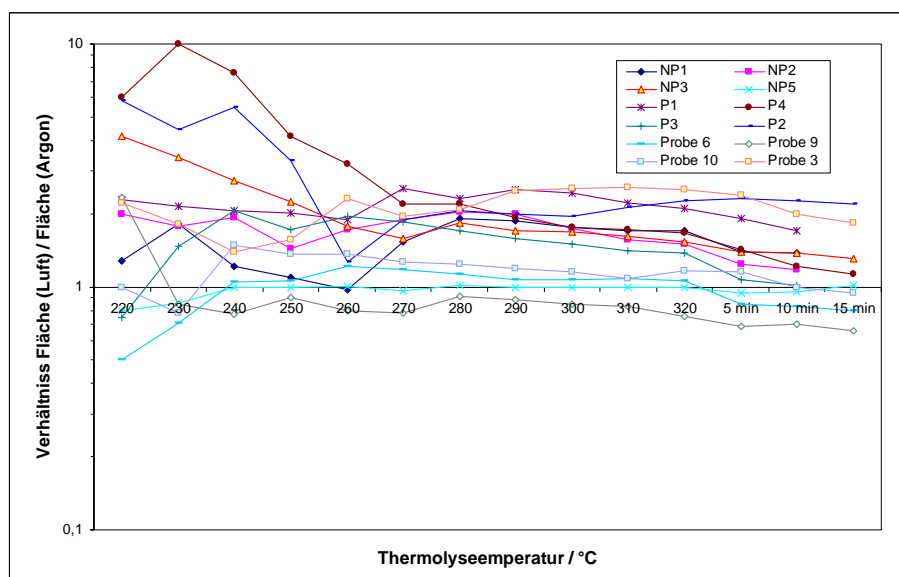


Abbildung 5.57 Flächenverhältnis $F(\text{Luft})/F(\text{Argon})$ der (C=C)-Absorptionsbande ($1650\text{-}1525\text{ cm}^{-1}$)

5.5.6 Zusammenfassung

Mit Hilfe der „in-situ“-Infrarotspektroskopie gelingt es, während der Thermolyse eine Vielzahl struktureller Veränderungen in den untersuchten Polymerfilmen zu beobachten. Wegen der geringen PVC-Filmstärken von 20 μm kann man davon ausgehen, dass es sich bei dem größten Teil der beobachteten Reaktionen um Oberflächenreaktionen handelt. Leider gelingt es mit der Infrarotspektroskopie nicht die Verknüpfung von Kohlenstoffketten direkt zu beobachten, da die resultierenden Netzwerke der (C-C)-Bindungen nur wenig IR-aktiv sind [178].

Daher sollte mit halbquantitativen Vergleichsanalysen im Verlauf der thermischen Zersetzung der untersuchten PVC-Proben versucht werden Informationen über das Verschwinden und die Entstehung von polymerstrukturellen Merkmalen und chemischen Gruppen zu erhalten. Dabei wurden die temperaturabhängigen Extinktionsdaten der Proben untereinander verglichen. Mit den verknüpften Konzentrationsverläufen der Strukturen unterschiedlicher Proben sollten Hinweise darauf gesammelt werden, auf welche Weise die unterschiedlichen zugesetzten Additive den Zersetzungsmechanismus von PVC beeinflussen.

Leider stellte sich heraus, dass mit diesem Verfahren keine als gesichert geltenden Ergebnisse über das Zersetzungsverhalten der untersuchten Proben ermittelt werden können. Als Grund können die undifferenzierten Infrarotspektren der untersuchten Polymere und ihrer Thermolysereste genannt werden. Ein weiteres Problem ist das Fehlen einer probeninternen Referenzbande, die im untersuchten Temperaturbereich der Dehydrochlorierung möglichst nicht der Zersetzung unterliegt. Nur mit Hilfe einer solchen Bande sind fehlerquellenfreie, quantitative Vergleiche von Extinktionen möglich.

Dennoch finden sich Hinweise, die sich im Kontext mit der bekannten Theorie des thermischen PVC-Abbaus aber auch mit der Korrelation der Ergebnisse anderer Analysenmethoden deuten lassen. Vergleicht man beispielsweise die Konzentrationen der gesättigten (C-H)-Bindungen nach erfolgter Dehydrochlorierung miteinander, so kann man feststellen, dass ZnS-haltige Proben kleinere Konzentrationen dieser Bindungen aufweisen als P2 oder P4. Die Ausbildung von großflächigeren Banden für die (C=C)-Absorptionen der ZnS-Proben weist umgekehrt auf größere Polyenkonzentrationen hin. Weiterhin ist bei 320 °C ein Rückgang der (C=C)-Extinktionsintegrale aller Proben zu beobachten, der bei P2, P3 und P4 kleiner ist. Gepaart mit dem Ergebnis, dass die Proben bei dieser Temperatur eine

Verkürzung der mittleren Polyenlänge erfahren, lassen sich diese Indizien als Hinweise auf die Annahme verstehen, dass die ZnS-haltigen Proben, Probe 3, Probe 6, Probe 9 und Probe 10 bei ihrem thermischen Abbau tatsächlich höhere Vernetzungsgrade ausbilden als P2, P3 und P4. Trotzdem existieren momentan nicht erklärbare Beobachtungen, die eine Interpretation der experimentellen Daten erschweren. So fällt P1 häufig mit Eigenschaften auf, die sich nicht mit ihrer Stellung innerhalb der Konzentrationsreihe der ZnS-haltigen Proben decken. Beispielsweise bildet P1 unter Argon weit weniger Doppelbindungen als NP1 bis NP5. Andere Ergebnisse belegen die Sonderstellung von P1 und veranlassen zur Frage, ob es eine optimale ZnS-Konzentration in PVC gibt, bei der die wahrscheinlichen Vernetzungsreaktionen maximal sind.

Besonders auffällig verhalten sich Probe 3 und Probe 6, die sich durch den Zusatz der elementaren Metalle Zink und Zinn auszeichnen. Beide entwickeln eine weitaus geringere (C=C)-Bindungskonzentration als die anderen Proben. Als Erklärung wird eine Redoxreaktion vorgeschlagen, bei der die entstandenen konjugierten Polyene erneut reduziert werden und gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Diese können mit Fragmentierungen abgebaut werden. Weiterhin kann unter den Bedingungen des Abbaus gasförmiger Wasserstoff entstehen.

Der Gasphasenmechanismus, den Sb_2O_3 in P2 ausübt, lässt sich infrarotspektrometrisch nur durch den Rückgang der Absorptionsbande bei 742 cm^{-1} nachvollziehen. Interessant ist, dass P2 unter Luft ein stark geändertes Verhalten gegenüber der Thermolyse unter Argon zeigt. Aufgrund der Ergebnisse muss daher die offene Frage diskutiert werden, ob Sb_2O_3 ebenfalls, zumindest in Gegenwart von Sauerstoff, zur Vernetzung von Polyenen beitragen kann.

Für Aussagen zum Einfluss von Sb_2S_3 auf die PVC-Zersetzung reichen die Daten der IR-Untersuchung nicht aus. Sb_2S_3 ist ein guter Katalysator der Dehydrochlorierung. Die experimentellen Daten werfen jedoch auch in diesem Fall die Frage auf, ob mit diesem Additiv die Vernetzungsreaktionen unterstützt werden können. Dies passt jedoch nur schwer zu dem Mechanismus, der bei der thermischen Zersetzung von PVC mit Antimonverbindungen allgemein angenommen wird.

5.6 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Untersuchungen in dieser Arbeit werden mit dem in Absatz 4.1.8 beschriebenen System durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgt sehr sorgfältig, um zu gewährleisten, dass bei ähnlicher Einwaage stets mit gleicher Korngröße und Packungsdichte gearbeitet wird. Die Proben werden in Form von Würfeln (0,5mm x 0,5 mm x 0,5mm) aus PVC-Platten herausgeschnitten, die wie in Absatz 5.1 beschrieben hergestellt wurden. Die Probenmenge beträgt zwischen 45 und 50 mg.

Ziel der thermogravimetrischen Untersuchung der Proben aus Tabelle 5.1 ist das Studium der Auswirkungen, welche die zugesetzten Additive auf die thermische Zersetzung der PVC-Proben ausüben. Nach der Auswertung der existierenden Literatur und der bereits durchgeführten Untersuchungen mit anderen Analysemethoden soll spezielles Augenmerk auf die Identifizierung von Vernetzungsreaktionen gelegt werden, die durch den Zusatz von anorganischen Verbindungen (zum Beispiel ZnS) im dehydrochlorierten PVC-Rest verstärkt werden. Zur Untersuchung des Atmosphäreinflusses auf die Zersetzung der Proben werden alle TG-Experimente unter synthetischer Luft und unter Argon durchgeführt.

5.6.1 Thermogravimetrie unter Argonatmosphäre

Die Tabellen 5.7 und 5.8 beschreiben die Effekte der zugesetzten Additive auf das Zersetzungsverhalten von PVC unter Argon anhand von charakteristischen Temperaturen, die den TG-Analysen mit unterschiedlichen Aufheizraten (2 und 10 K/min) entnommen werden können. Die Thermogramme der Proben P1, P2, P3 und P4 mit einer Aufheizrate von 2 K/min sind exemplarisch in Abbildung 5.58 dargestellt. Abbildung 5.59 enthält die TG-Analyse von PVC_purum mit einer Heizrate von 2 K/min. Die Thermogramme der restlichen Proben können dem Anhang entnommen werden. Alle Thermogramme stellen die Ergebnisse von TG-Analysen mit Hilfe relativer TG-Kurven und DTG-Kurven bei Anwendung einer definierten, linearen Aufheizrate dar. Beide Formen der Darstellung von thermogravimetrischen Analysen zeigen deutlich, dass die thermische Zersetzung von PVC in zwei Stufen stattfindet. Die Gewichtsabnahme der ersten Stufe beinhaltet die HCl-Eliminierung und wird in der DTG-Kurve ab einer Temperatur von ca. 200 °C angezeigt. In

der zweiten Stufe, die durch den zweiten DTG-Peak oberhalb von 400 °C markiert wird, erfolgt der thermische Abbau des verbleibenden, partiell karbonisierten Kohlenwasserstoffrestes mit der Bildung des Hauptteils flüchtiger organischer und brennbarer Verbindungen [6, 114-115, 137, 195].

**Tabelle 5.7 Thermogravimetrische Untersuchung von PVC-Proben unter Argon.
Charakteristische Temperaturen. Aufheizrate 2 K·min⁻¹**

Probe:	T _i [°C]	T _p (1) [°C]	R _{max} (1) [%/min]	Δm(1) [%]	T _c (1) [°C]	ΔT(1) [°C]	Δm(1) [%]	T _c (2) [°C]	T _p (2) [°C]	R _{max} (2) [%/min]	Δm(2) [%]
NP1	212	262	3,50	55,5	349	137	55,5	381	437	0,63	18,6
NP2	212	259	3,87	55,2	354	142	55,2	390	433	0,47	16,9
NP3	211	259	4,02	54,1	346	135	54,1	391	433	0,43	16,0
NP5	213	254	4,42	51,6	335	122	51,6	391	429	0,31	10,4
P1	206	252	3,84	49,6	348	142	49,9	415	435	0,35	11,5
P2	208	248	4,57	60,4	358	150	60,4	398	438	0,49	15,9
P3	210	244	4,26	53,9	337	127	53,9	392	431	0,33	13,4
P4	207	259	3,62	57,3	351	144	57,3	410	430	0,70	19,3
Probe 3	199	244	2,54	47,3	327	128	47,3	365	412	0,26	13,4
Probe 6	198	220	3,13	44,7	294	96	44,7	387	428	0,38	15,8
Probe 9	207	232	5,06	44,7	277	70	44,7	393	427	0,16	15,4
Probe 10	209	231	5,14	44,4	271	62	44,4	391	427	0,15	16,3
PVC purum	217	255	4,21	63,2	355	138	63,1	378	441	0,74	27,1

T _i	:	Temperatur der ersten Massenabnahme
T _p (x)	:	Temperatur maximaler Abbaugeschwindigkeit der x. Zersetzungsstufe
R _{max} (x)	:	Maximale Abbaugeschwindigkeit der x. Zersetzungsstufe
T _c (x)	:	Temperatur der letzten Masseänderung der x. Stufe (Wendetangente in TG-Kurve)
ΔT(1)	:	Differenz T _c (1) - T _i
Δm(x)	:	Massendifferenz der x. Zersetzungsstufe
T _c (2)	:	Onset-Temperatur der zweiten Zersetzungsstufe. Extrapoliert aus dem zweiten DTG-Peak

Eine graphische Darstellung der Abkürzungen kann zum besseren Verständnis in Abbildung 4.8 gefunden werden. Der Index x bezieht sich auf die zwei möglichen Zersetzungsstufen in PVC und kann die Werte 1 und 2 besitzen.

Basierend auf den in den Tabellen 5.7 und 5.8 aufgelisteten thermogravimetrischen Ergebnissen lässt sich feststellen, dass die thermische Zersetzung des zur Probenherstellung verwendeten industriellen Polymerbatches bei niedrigeren Temperaturen beginnt als der Abbau des hochreinen, niedermolekularen PVC-Pulvers der Firma Merck. Dieses überraschende Ergebnis kommt durch den so genannten Pulvereffekt zustande und entsteht, weil PVC_purum als einzige Probe in Pulverform vorliegt und daher sehr schlechte Wärmeübergänge erfährt. Empfindliches Merkmal für den Abbaubeginn ist die Temperatur der ersten Massenabnahme T_i, die mit der Temperatur gleichgesetzt wird, bei der die DTG-Kurve erstmals einen Funktionswert von -0,02 mg/min aufweist. Mit Ausnahme von Probe 3 und Probe 6 liegt T_i bei allen untersuchten Proben oberhalb von 205 °C. Probe 3 und Probe 6

beginnen sich bereits unterhalb von 200 °C zu zersetzen, was mit den Ergebnissen der infrarotspektroskopischen Untersuchungen übereinstimmt, bei denen die Auswirkungen der Zersetzungsreaktionen auf die IR-Spektren dieser Proben immer 10 bis 20 °C eher beobachtet werden konnten als bei den übrigen Proben. (Absatz 5.5.4)

Tabelle 5.8 Thermogravimetrische Untersuchung von PVC-Proben unter Argon. Charakteristische Temperaturen. Aufheizrate 10 K·min⁻¹

Probe:	T _i [°C]	T _p (1) [°C]	R _{max} (1) [%/min]	Δm(1) [%]	T _c (1) [°C]	ΔT(1) [°C]	Δm(1) [%]	T _c (2) [°C]	T _p (2) [°C]	R _{max} (2) [%/min]	Δm(2) [%]
NP1	223	287	16,46	56,3	378	155	56,3	411	462	2,27	17,4
NP2	225	282	16,71	54,3	371	146	54,3	410	459	2,00	15,4
NP3	226	281	17,58	53,1	366	140	53,1	409	458	1,77	13,9
NP5	225	281	16,22	52,5	366	141	52,5	414	457	1,81	15,2
P1	223	280	16,43	49,5	381	158	50,2	411	457	1,56	13,1
P2	215	274	18,90	61,2	394	179	61,2	422	468	2,25	15,7
P3	223	270	18,68	54,1	366	143	54,1	398	457	1,47	12,6
P4	221	289	14,06	57,1	382	161	56,8	412	459	2,69	19,6
Probe 3	226	281	10,26	47,9	369	143	47,9	404	451	1,33	16,1
Probe 6	217	249	12,71	45,5	332	115	45,5	411	459	2,02	17,5
Probe 9	202	261	18,57	49,4	370	168	49,4	407	454	0,96	13,7
Probe 10	199	260	19,13	49,0	373	174	49,0	410	456	0,89	13,7
PVC purum	227	306	12,51	62,2	377	150	62,6	407	464	3,77	25,9

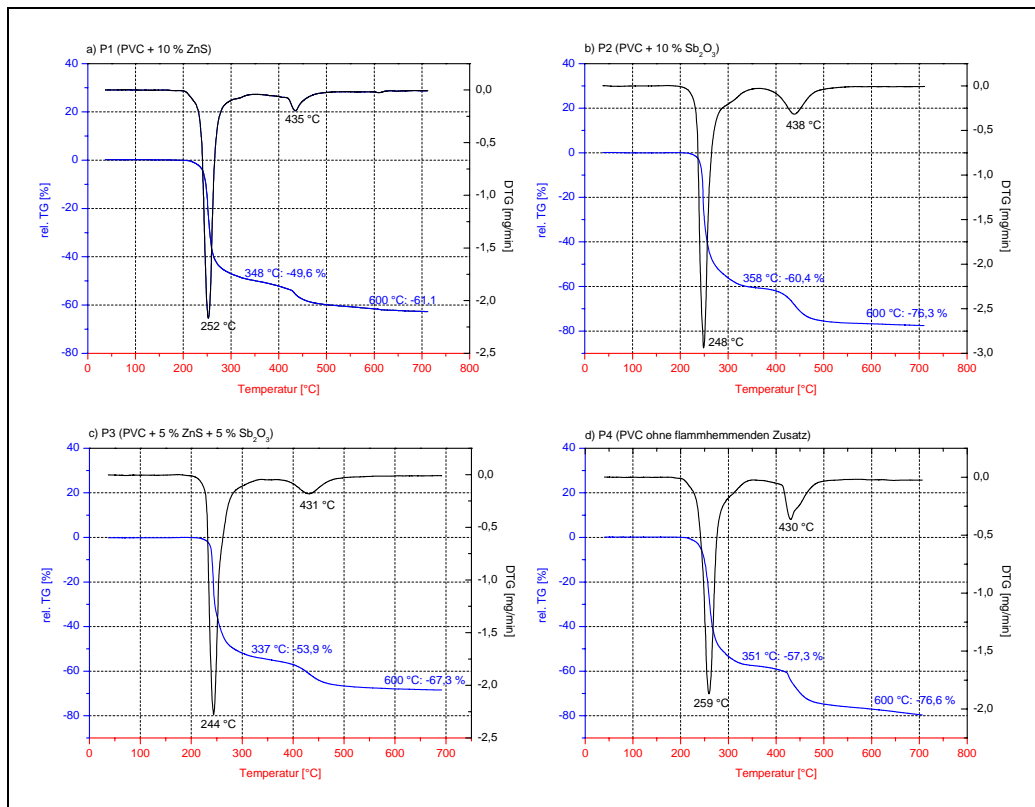


Abbildung 5.58 Thermogramme (TG, DTG-Darstellung) der Proben a) P1 b) P2 c) P3 d) P4. Aufheizrate 2 K/min, Atmosphäre Argon

Beim Vergleich von T_i der nicht dotierten Probe P4 mit T_i der ZnS-haltigen Proben stellt man fest, dass bei der Aufheizrate 2 K/min und Konzentrationen bis zu 5 % ein stabilisierender Effekt durch den Zusatz von ZnS ausgeübt wird. So ist T_i bei P4 207 °C und beispielsweise bei NP1 212 °C. Diese Stabilisierung kann auch bei einer Aufheizrate von 10 K/min festgestellt werden, ist in diesem Fall jedoch nicht so stark ausgeprägt, bezieht dafür jedoch P1 mit ein. Somit bestätigen die TG-Analysen die Ergebnisse der makroskopischen Videountersuchungen, bei denen erstmals längere Initialzeiten bei ZnS-haltigen Proben beschrieben wurden. (Absatz 5.4) Als Erklärung kommt eine Vernetzung der Polymerketten durch die Substitution von Chlorid- mit Sulfid-Ionen in Frage (Abbildung 5.34). Der Zusatz der reinen Metallpulver Zink und Zinn in Probe 3 und Probe 6 bewirkt eine Destabilisierung. Diese kann wahrscheinlich auf eine Chloridbildung der Metalle zurückgeführt werden, bei der weitere Energie zur Beschleunigung der endothermen Dehydrochlorierung frei wird. Die Temperaturen der ersten Zersetzung von P2, P3, P4, Probe 9 und Probe 10 liegen allesamt im gleichen Bereich zwischen 207 und 210 °C.

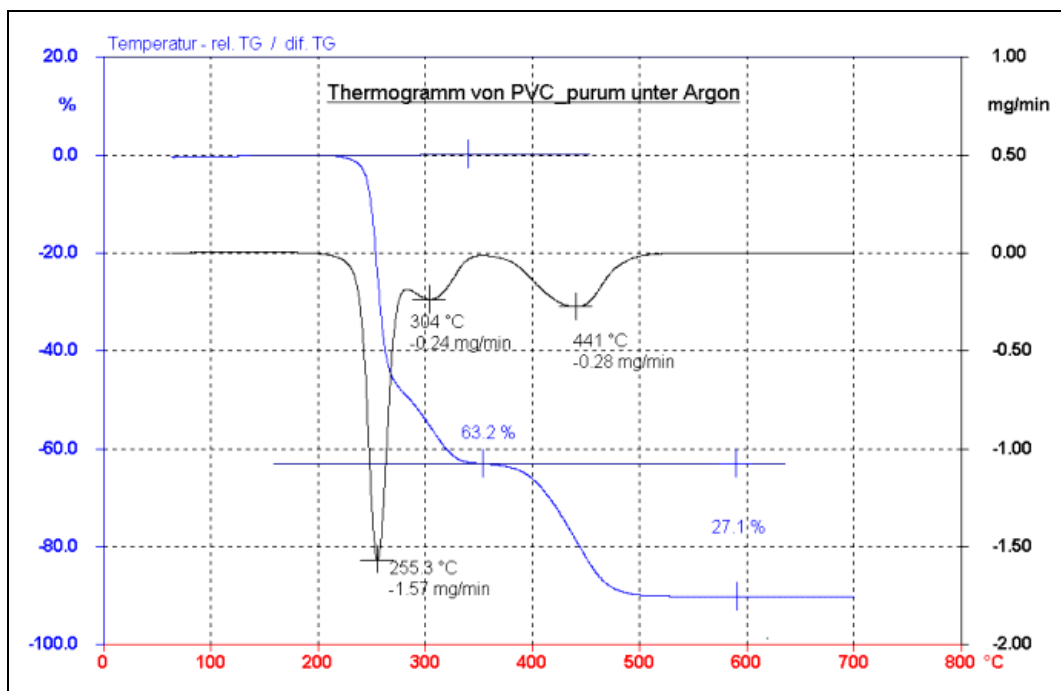


Abbildung 5.59 Thermogravimetrische Kurve von PVC_purum (rel. TG) und ihre erste zeitliche Ableitung (DTG) bei der Thermolyse unter Argon. Aufheizrate 2 K/min

Der ermittelte Massenverlust der ersten Abbaustufe, $\Delta m(1)$, von PVC_purum bei einer Aufheizrate von 2 K/min ist mit 63,2 % deutlich größer als der stöchiometrische Gehalt an Chlorwasserstoff in ideal polymerisiertem PVC (58,3 %). Die Differenz von 4,9 % kommt durch eine teilweise Fragmentierung der entstehenden Polyenkettenelemente zustande. Es werden

unsubstituierte, aromatische Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Benzen) freigesetzt [111, 114-115, 196-197]. Die Werte für $\Delta m(1)$ der übrigen Proben liegen mit 44,4 bis 60,4 % zum Teil weit unter dem von PVC_purum. Einen Vergleichswert für diese Proben liefert mit 57,3 % Probe P4, die aus dem gleichen Polymerbatch wie alle anderen Proben besteht. Einzige Ausnahme ist PVC_purum, die aus einem anderen Polymer besteht. P4 sind jedoch keine weiteren Additive zugesetzt, so dass mit ihr als Referenz der Einfluss von Zusätzen auf die thermische Zersetzung des Polymerbatches beschrieben werden kann. Unterschiedliche Konzentrationen schwerflüchtiger Additive erschweren jedoch die Beurteilung der Massenverluste des polymeren Probenanteils der ZnS-haltigen Proben. Basierend auf den Ergebnissen der Schwefel- und Zinkrestgehalte, die mit Hilfe der Elementanalysen in Absatz 5.2 erhalten wurden, lassen sich für 300 °C die Konzentrationen der nicht flüchtigen Komponenten im Rückstand abschätzen. Mit der Annahme einer Massenabnahme von 57,3 % für den P4-analogen PVC-Batchanteil aller Proben lassen sich theoretische Werte für $\Delta m(1)$ der ZnS-haltigen Proben berechnen. Die theoretischen Werte gelten unter der Annahme, dass kein Einfluss der zugesetzten ZnS-Konzentration auf die thermische Zersetzung des Polymers stattfindet, sich die Proben also exakt wie P4 zersetzen. Die Gegenüberstellung der berechneten Daten mit den experimentell ermittelten Werten für $\Delta m(1)$ ist in Abbildung 5.60 enthalten.

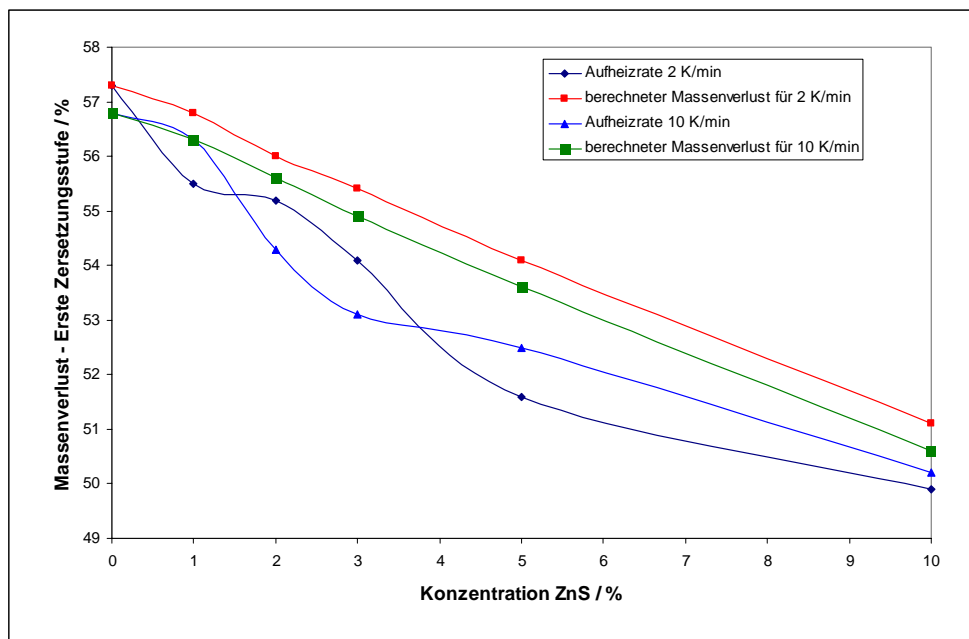


Abbildung 5.60 Vergleich der berechneten Werte für $\Delta m(1)$ mit den experimentell ermittelten Werte

Das Diagramm zeigt den Massenverlust der ersten Abbaustufe als Funktion der ZnS-Konzentration. Den Schnittpunkt mit der Ordinate markiert $\Delta m(1)$ von P4, welche kein ZnS enthält. Die rote und die grüne Kurve stellen die berechneten Werte für $\Delta m(1)$ mit den Aufheizraten 2 und 10 K/min dar, während die die blauen Kurven die experimentell bestimmten Werte für die zwei unterschiedlichen Heizraten angeben. Die Ergebnisse zeigen, dass der Zusatz von ZnS eine Stabilisierung des partiell karbonisierten Restes bewirkt, der im Verlauf der Dehydrochlorierung entsteht. Mit Ausnahme von NP1 bei einer Aufheizrate von 10 K/min weist jede der dargestellten Proben kleinere Gewichtsverluste für die erste Zersetzungsstufe auf als für sie berechnet wurde. Der Grund ist wahrscheinlich in der Unterdrückung von Fragmentierungen und der damit verknüpften Steigerung von „crosslinking“-Reaktionen zu suchen. Unter der Annahme der vollständigen Verflüchtigung von Sb_2O_3 lässt sich $\Delta m(1)$ für P2 bei 2 K/min mit 61,6 % berechnen. Der tatsächliche Verlust beträgt 60,4%, so dass im Falle von P2 ebenfalls eine Stabilisierung des Kohlenstoffgerüsts in Betracht gezogen werden muss. Bei 10 K/min ist diese Stabilisierung nicht mehr erkennbar. Mit einem Massenverlust von 61,2% hat die Probe exakt den für diese Aufheizrate geschätzten Wert für $\Delta m(1)$. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Vernetzungsreaktionen empfindlich auf Änderungen der kinetischen Bedingungen reagieren. Mit einer Steigerung der Aufheizrate werden eventuell langsame Vernetzungsreaktionen zurückgedrängt. Differenzen zwischen $\Delta m(1)$ für 2 und 10 K/min beweisen, dass diese Aussage nicht allgemeingültig ist. Es ist zwar eine Tendenz zu höheren Gewichtsverlusten bei erhöhter Heizrate erkennbar, wobei NP2, NP3 und P4 aber Ausnahmen sind. Probe 9 und Probe 10 besitzen die größte Differenz aller Proben. Sie zeigen eine gesteigerte Gewichtsabnahme von 4,6 bis 4,7 Prozentpunkte.

Probe 3, Probe 6, Probe 9 und Probe 10 besitzen die niedrigsten Werte für $\Delta m(1)$. Probe 3 und Probe 6 beinhalten elementares Metallpulver, so dass kleine Massenverluste mit der Bildung nichtflüchtiger Chloride erklärt werden können. Probe 9 und Probe 10 besitzen 9 und 9,5 % ZnS und 1 und 0,5 % Sb_2S_3 . Die Massenverluste dieser Proben, die kleiner sind als der Massenverlust von P1, müssen mit einer Stabilisierung der Kohlenstoffketten durch geringe Mengen Sb_2S_3 erklärt werden.

Die Fähigkeit mancher Additive, eine Stabilisierung des Kohlenstoffgerüsts nach der Dehydrochlorierung durch verstärktes „crosslinking“ herbeizuführen, äußert sich in der Form des ersten DTG-Peaks. So besitzt der erste DTG-Peak der Proben P2 und P4 bei einer

Aufheizrate von 2 K/min ein „Tailing“, das verglichen mit P1 und P3 mit einer relativ starken, negativen Steigung der TG-Kurve in diesem Temperatursegment zusammenfällt (Abbildung 5.58 b und d). Die reine Probe PVC_purum, die keine vernetzungsfördernden Zusätze beinhaltet, besitzt im gleichen Temperatursegment sogar einen weiteren unabhängigen DTG-Peak, den man sich als unabhängige Reaktion mit Gewichtsabnahme aus einem starken „Tailing“ entstanden denken könnte. Der Kurvenverlauf von P2 in diesem Temperaturbereich liegt zwischen PVC_purum und P4. Abbildung 5.61 stellt die DTG-Kurven von PVC_purum, P2, P4 und drei weiteren Proben mit steigender ZnS-Konzentration gleichzeitig dar. Dabei lässt sich feststellen, dass mit steigender ZnS-Konzentration das beschriebene „Tailing“ zurückgeht.

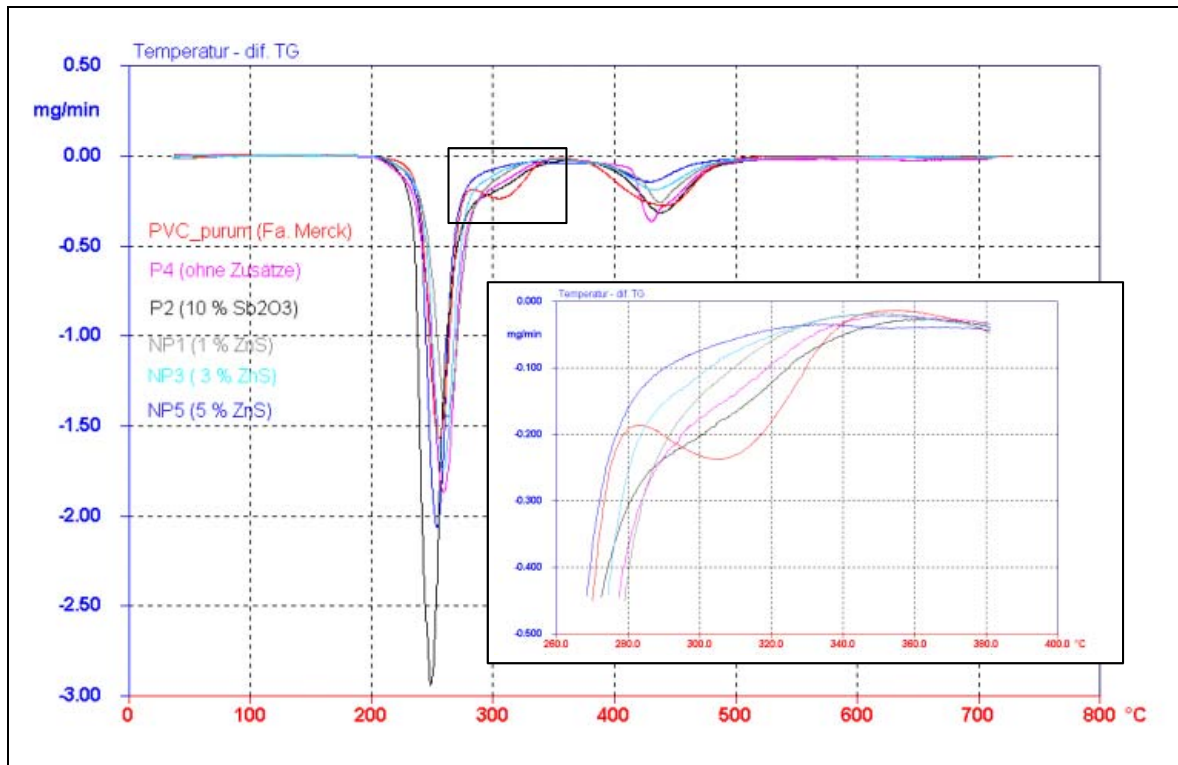


Abbildung 5.61 Tailing des Ersten DTG-Peaks in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung. Aufheizrate 2 K/min

Es ist wahrscheinlich, dass im Temperaturbereich des ausgebildeten Peaktailings Fragmentierungsreaktionen stattfinden, die für eine Freisetzung von flüchtigen, organischen Verbindungen sorgen und eine über die HCl-Abspaltung hinausgehende Abnahme der Probenmasse bewirken. Da die Fragmentierungen von Kohlenwasserstoffketten einer anderen Kinetik folgen als die HCl-Abspaltung verläuft die relative TG-Kurve bei diesen Probe dort mit geänderter Steigung, was im DTG-Peak zu einem verzögerten Peakende („Tailing“) oder

im Fall von PVC_purum zur Entstehung eines weiteren Peaks führt. Mit steigender ZnS-Konzentration werden Fragmentierungsreaktionen unterdrückt, da der Zusatz von ZnS rauchhemmend und vernetzungsfördernd wirkt. Der Zusatz von Sb_2O_3 äußert sich in einer besonders starken Neigung zur Rauchbildung, die im Wesentlichen durch entstandenes Benzen und andere Aromaten ausgelöst werden. Dies wird durch ein ausgeprägtes Tailing bei P2 bestätigt. Da ZnS lewissaure Eigenschaften besitzt, sollte es gleichzeitig die Reaktion der HCl-Eliminierung katalysieren. Dies wird durch eine Steigung der maximalen Gewichtsabnahmegeschwindigkeit im ersten DTG-Peak $R_{\max}(1)$ bestätigt. Mit Ausnahme von NP1 besitzen alle ZnS-haltigen Proben größere Werte für $R_{\max}(1)$ als P4. Ein Anstieg von $R_{\max}(1)$ mit zunehmender ZnS-Konzentration erfolgt jedoch nicht über den gesamten Konzentrationsbereich bis 10 %. So bildet P1 erneut mit 3,84 %/min eine Ausnahme bei einer Aufheizrate von 2 K/min, da sie einen geringeren Wert für $R_{\max}(1)$ besitzt als NP5. Schwankende Werte mit einem Maximum bei NP3 deuten bei Anwendung einer Aufheizrate von 10 K/min darauf hin, dass andere Parameter ebenfalls in der Lage sind die maximale Geschwindigkeit der HCl-Eliminierung zu beeinflussen.

Die $R_{\max}(1)$ -Werte für Probe 3 und Probe 6 dokumentieren bei beiden Aufheizraten die kleinsten Abbaugeschwindigkeiten aller untersuchten Proben. Sie unterstützen in hervorragender Weise den für diese Proben vorgeschlagenen Mechanismus der Rehydrierung von entstehenden Doppelbindungen am Anfang der Dehydrochlorierung (Abbildung 5.48) Durch sie wird der „Zipper“-Mechanismus verlangsamt. Die DTG-Kurve von Probe 3 in Abbildung 5.63 deutet mit einem „fronting“ an der linken Seite des ersten Peaks (roter Kreis) die Bildung von ZnCl_2 an. Insgesamt bewirkt diese Reaktion eine Destabilisierung der Probe mit ersten Gewichtsabnahmen unter 200 °C. Trotz früher Startreaktion wird die Gewichtsabnahme dadurch zu Beginn der Dehydrochlorierung verzögert. Die mittlere Geschwindigkeit der ersten Stufe ist gegenüber den anderen Proben (zum Beispiel P4) verringert. Am Ende der Dehydrochlorierung ist ebenfalls ein leichtes Peaktailing vorhanden (blauer Kreis). Da durch die Chloridbildung der erste DTG-Peak zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist, kann kein Vergleich des Peakendes mit anderen Proben erfolgen. Die Situation bei Probe 6 ist analog zur Probe 3. Eine Aussage zur Vernetzung anhand des Peaktailings ist nicht möglich.

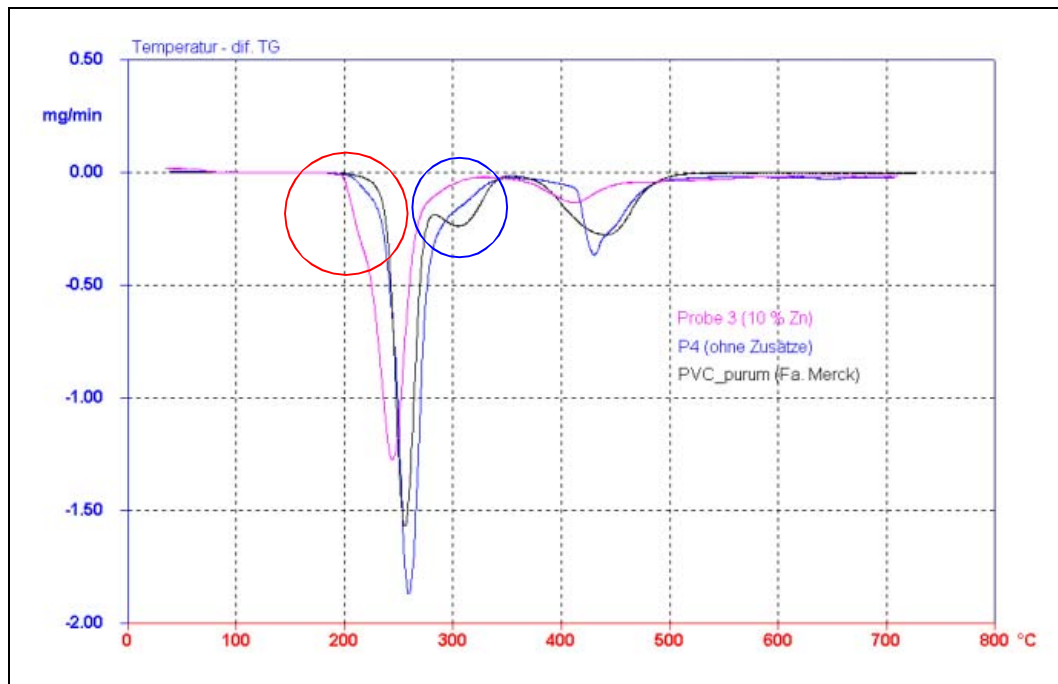


Abbildung 5.62 Vergleich der DTG-Kurven von PVC_purum und P4 mit Probe 3. Aufheizrate 2 K/min

Bei der Herstellung von Probe 9 und Probe 10 wurden dem Polymer geringe Anteile Sb_2S_3 im Gemisch mit 9,5 bzw. 9 % ZnS zugesetzt (Tabelle 5.1). Beide Proben weisen die größten Maximalgeschwindigkeiten der Massenabnahme $R_{\max}(1)$ auf. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnS}$ -Mischungen äußerst effektive Katalysatoren für die Dehydrochlorierung sind. Diese Vermutung wird durch die DTG-Signale der DHCL in Abbildung 5.63 bestätigt. Sie sind sehr schmal, besitzen große Steigungen und sind fast symmetrisch. Es kann kein Tailing am ersten DTG-Peak festgestellt werden. Es stellt sich daher die Frage, ob Sb_2S_3 ein gutes Vernetzungsreagenz ist, da kaum Massenverluste durch thermogravimetrisch erkennbare Fragmentierungsreaktionen stattfinden. Die $\Delta m(1)$ -Werte beider Proben sind mit 44,7 und 44,4 % (2 K/min) wesentlich kleiner als von P1 und unterstützen diese Aussage.

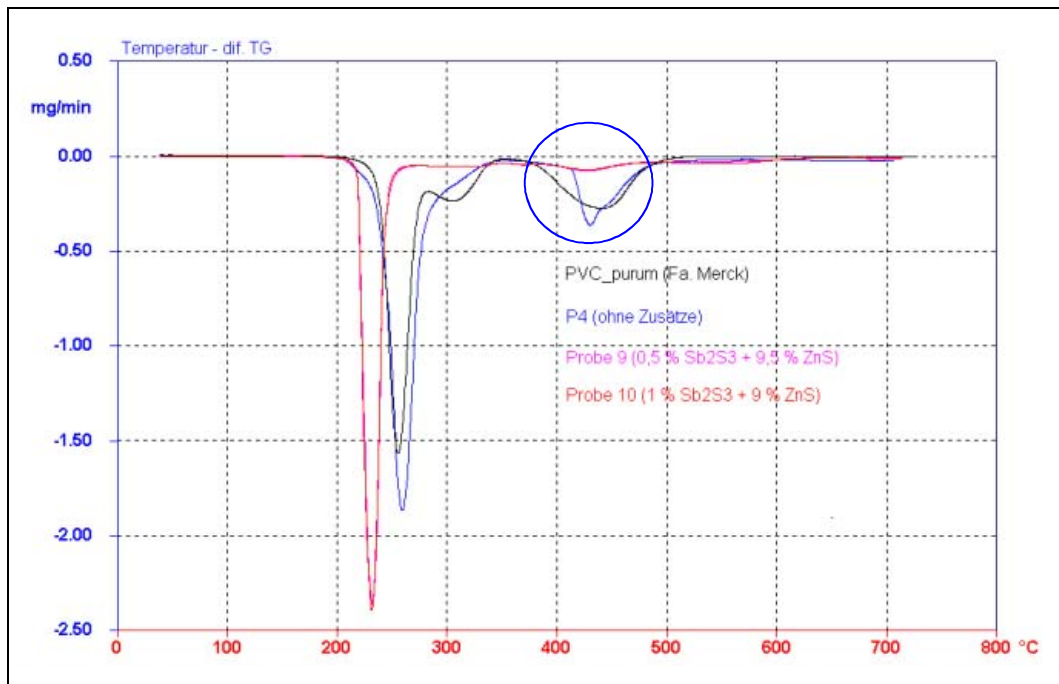


Abbildung 5.63 Vergleich der DTG-Kurve von den Proben 9 und 10 mit P4 und PVC_purum. Aufheizrate 2 K/min

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bringen die Gewissheit, dass die Vernetzungsvorgänge, die auch für die Flamm- und Rauchhemmung der additivhaltigen PVC-Proben mitverantwortlich gehalten werden, bereits in der ersten Stufe der thermischen Zersetzung stattfinden. Sie finden gleichzeitig mit konkurrierenden Fragmentierungsreaktionen statt und können durch die geeignete Wahl eines anorganischen Zusatzes in Richtung Vernetzung geführt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die erste Abbaustufe der PVC-Zersetzung mit der darin enthaltenen Dehydrochlorierung und der Vernetzung bzw. Fragmentierung der gebildeten Polyene für den Mechanismus der Flammhemmung von Proben, die schwerflüchtige Chloride bilden sehr wichtig sind. Wahrscheinlich beeinflusst der bei diesen Temperaturen ausgebildete Grad des „crosslinkings“ daher ebenfalls sehr stark die zweite PVC-Zersetzungsstufe, in welcher die entstandenen partiell karbonisierten Thermolysereste zersetzt werden. Zum Beispiel beweisen die DTG-Peaks der zweiten Abbaustufe in Abbildung 5.61, dass ausgehend von den Bezugsproben PVC_purum und P4 die Signalintensitäten und damit verbunden die $\Delta m(2)$ -Werte mit steigender ZnS-Konzentration abnehmen. Die Signalintensitäten sind verknüpft mit den maximalen Massenabnahmegeschwindigkeiten der zweiten Abbaustufe $R_{\max}(2)$, die nach den Daten aus den Tabellen 5.7 und 5.8 ebenfalls mit steigender ZnS-Konzentration

abnehmen. Es muss daher angenommen werden, dass der im ersten Schritt entstandene Rückstand mit steigendem ZnS-Gehalt an Stabilität gewinnt. Ursache ist ein zunehmender Vernetzungsgrad, der gleichbedeutend mit einer steigenden Anzahl an räumlich greifenden Einfachbindungen und daraus folgend mit einem Anstieg der mittleren Koordinationszahl für die Kohlenstoffatome ist. In der zweiten Abbaustufe wird daher unter Argon der wenig vernetzte und instabile Anteil des Kohlenstoffgerüsts zersetzt, während der hochvernetzte Anteil schließlich das Endprodukt der thermischen Polyenzersetzung, den Pyrolysekoks, bildet.

Ebenfalls kleine Werte für $R_{\max}(2)$ weisen die Proben 3 und 6 auf. Die Werte für Probe 3 liegen bei den Aufheizraten, 2 und 10 K/min, sogar unterhalb der Werte aller ZnS-haltigen Proben. Es stellt sich daher erneut die Frage, ob man von der Ausbildung höherer Vernetzungsgrade bei diesen Proben ausgehen kann.

Auf den ersten Blick müssen die Proben 9 und Probe 10 ebenfalls als äußerst effektive Vernetzungsreagenzien eingestuft werden. Mit 0,16 und 0,15 %/min bei einer Heizrate von 2 K/min weisen sie die kleinsten Maxima der Zersetzungsgeschwindigkeiten $R_{\max}(2)$ auf. Zusätzlich sind die zugehörigen DTG-Peaks in Abbildung 5.63 (blauer Kreis) nur von geringer Intensität. Dennoch sind die Werte für $\Delta m(2)$ mit 15,4 und 16,3 % bei einer Heizrate von 2 K/min im mittleren Bereich der Werte aller Proben zu finden und stehen wahrscheinlich auch nur für die Ausbildung eines mittleren Vernetzungsgrades. Möglich werden die relativ hohen Werte für $\Delta m(2)$ damit, dass die DTG-Kurven der Proben 9 und Probe 10 nach der DHCL nicht mehr auf 0 mg/min zurückgehen. Es findet damit eine stetige Massenabnahme statt, die in der TG-Kurve in Abbildung 5.64 als ständiges Gefälle sichtbar wird. Die Stabilität der Rückstände beider Proben nach erfolgter DHCL muss daher als begrenzt angesehen werden.

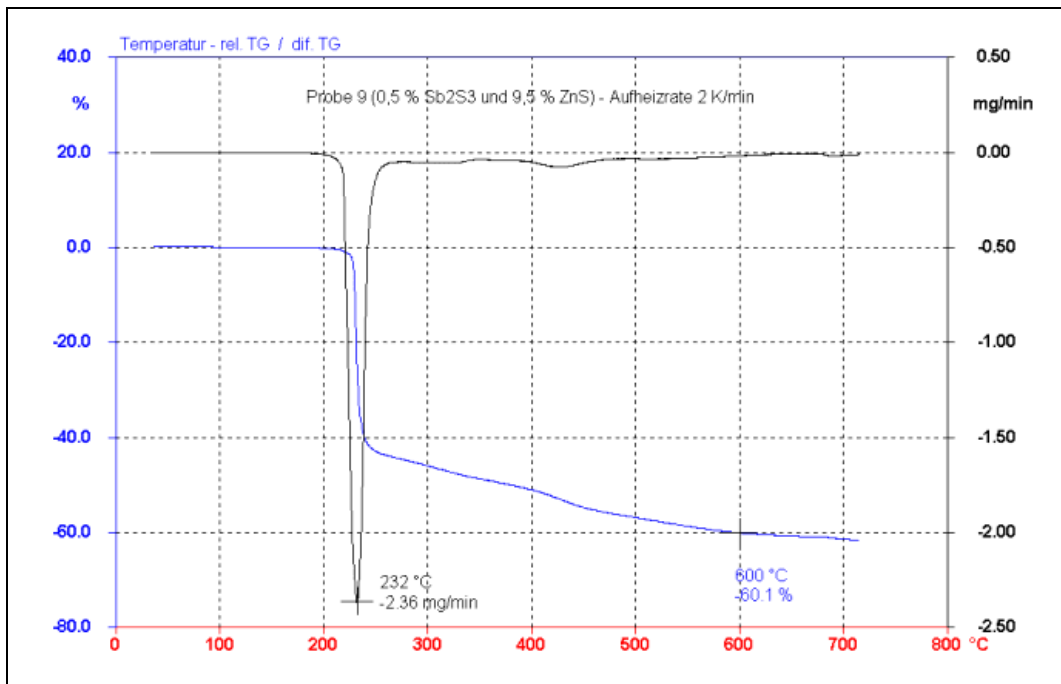


Abbildung 5.64 TG-Analyse von Probe 9 unter Argon. Aufheizrate 2 K/min

Beim Erhöhen der Aufheizrate von 2 auf 10 K/min stellt man mehrere Veränderungen in den Thermogrammen fest. Neben der Verschiebung aller charakteristischen Temperaturen zu höheren Werten nehmen die Zersetzungsgeschwindigkeiten der Polymere zu, was deutlich an dem Anwachsen der Werte für $R_{\max}(1)$ und $R_{\max}(2)$ erkannt werden kann (Tabelle 5.7 und 5.8). Auffällig ist, dass die Geschwindigkeitszunahme nicht gleichmäßig bei beiden Zersetzungsschritten von PVC erfolgt. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.65 die DTG-Kurven von NP5 für beide Heizraten dargestellt. Für einen direkten Vergleich sind die beiden Kurven auf eine maximale Zersetzungsrate von 2,00 mg/min normiert worden. Die normierten Werte von $R_{\max}(2)$ der übrigen Proben sind in Tabelle 5.9 aufgeführt. Es lässt sich feststellen, dass nach der Normierung die Intensitäten des zweiten DTG-Peaks fast aller Proben relativ mit der Heizrate zunehmen. Ausnahmen sind NP1, NP3 und P4, von denen aber nur NP1 einen Rückgang der Intensität zeigt. Die Intensitätssteigerungen des zweiten DTG-Peaks können auf einen Rückgang der Vernetzungsreaktionen mit steigender Heizrate zurückgeführt werden. Am auffälligsten ist PVC_purum, das keinerlei zugesetzte Additive enthält und daher am empfindlichsten auf Änderungen der kinetischen Parameter reagiert.

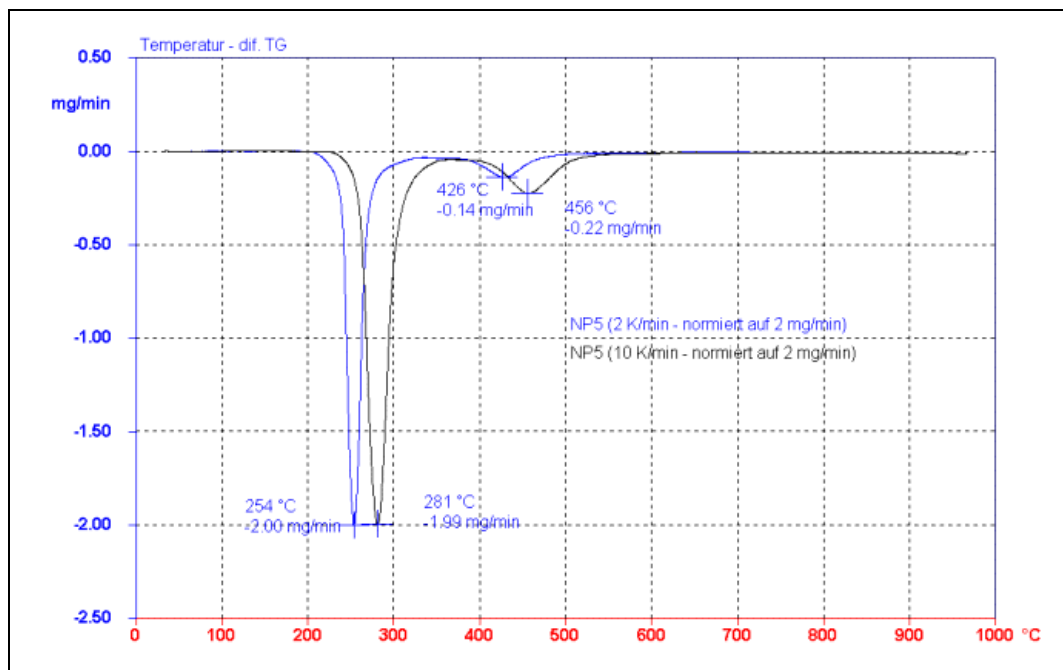


Abbildung 5.65 DTG-Kurven von NP5 unter Argon mit den Aufheizraten 2 und 10 K/min. Kurven normiert auf eine maximale Zersetzungsrate von 2,00 mg/min

Tabelle 5.9 $R_{\max(2)}$ der untersuchten Proben für die Heizraten 2 und 10 K/min. Kurven normiert auf eine maximale Zersetzungsrate von 2 %/min für die erste Stufe

Probenbezeichnung	$R_{\max(2)}$ [%/min]	
	Heizrate 2 K/min	Heizrate 10 K/min
NP1	0,36	0,27
NP2	0,24	0,25
NP3	0,21	0,20
NP5	0,14	0,22
P1	0,18	0,19
P2	0,21	0,24
P3	0,15	0,16
P4	0,39	0,39
Probe 3	0,20	0,26
Probe 6	0,24	0,32
Probe 9	0,06	0,10
Probe 10	0,06	0,10
PVC_purum	0,35	0,60

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass für ein intensives Studium der Vernetzungsreaktionen mit Hilfe von TG-Analysen möglichst kleine Aufheizraten gewählt werden sollten, um dem sich zersetzenden Polymer eine ausreichende Zeit zur Reaktion zu ermöglichen.

5.6.2 Thermogravimetrie unter synthetischer Luft als Atmosphäre

Der Vergleich der Daten aus Tabelle 5.7 und Tabelle 5.10 macht deutlich, dass sich beim Wechsel der Ofenatmosphäre der Zersetzungsmechanismus der untersuchten Proben verändert. Zum Beispiel werden die Temperaturen T_1 der ersten Masseänderung, außer bei Probe 3 und Probe 6, bei der thermooxidativen Zersetzung niedriger. Die T_1 -Werte der zwei Proben sind unter Luft größer, was in diesem Fall für eine Stabilisierung durch Sauerstoff spricht. Zurückgeführt werden kann dies nur auf den geänderten Verlauf der Dehydrochlorierung bei diesen Proben. Bei ihnen werden wahrscheinlich erst die enthaltenen Metallpulver chloriert. (Abbildung 5.62 roter Kreis) Warum dies zu einer Stabilisierung unter synthetischer Luft führt, ist nicht bekannt.

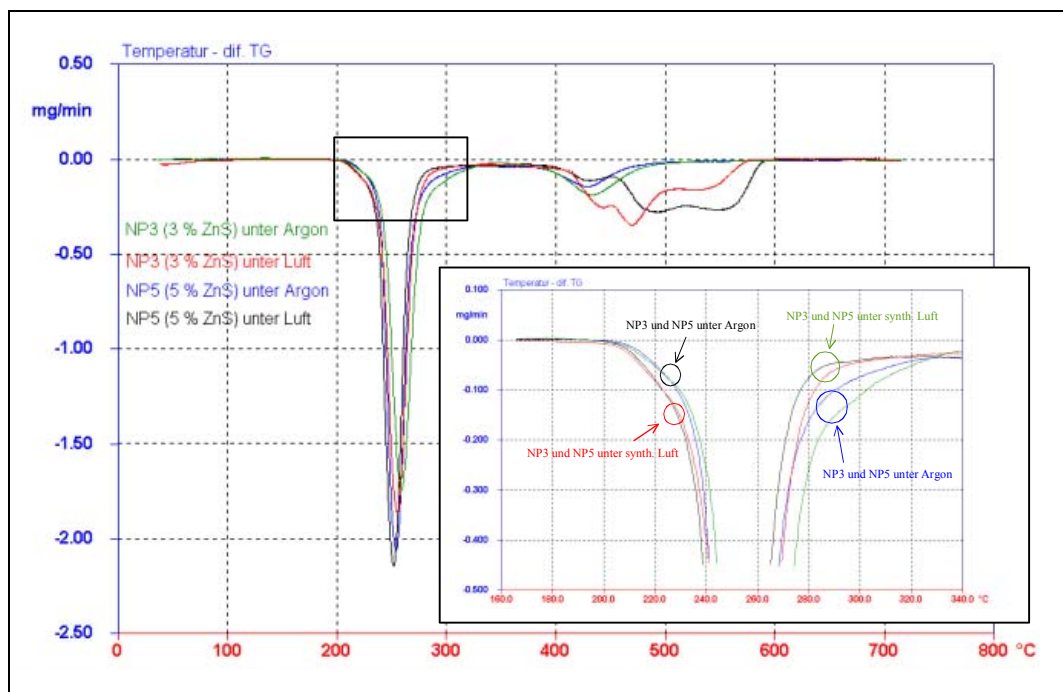


Abbildung 5.66 DTG-Kurven der Proben NP3 und NP5 unter Argon und synthetischer Luft. Aufheizrate 2 K/min

Vergleicht man zur Herausstellung mechanistischer Unterschiede bei einem Atmosphärenwechsel die DTG-Kurven gleicher Proben unter Argon und synthetischer Luft miteinander, dann fällt auf, dass die Kurvenverläufe bereits unmittelbar nach Beginn der ersten Dehydrochlorierungsreaktionen voneinander abweichen. Diese in Abbildung 5.66 herausgestellten Differenzen der Kurvensteigungen zu Beginn des ersten DTG-Peaks beruhen auf einer geänderten Zersetzungskinetik, die für eine ausgeprägte Beteiligung des

diradikalischen Sauerstoffs an der HCl-Eliminierung unter synthetischer Luft spricht. Sie äußert sich in einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit, die durch ein steileres Gefälle direkt nach den ersten Gewichtsänderungen und durch größere Werte für $R_{\max}(1)$ angezeigt wird. Grund ist die so genannte „Sekundäre Dehydrochlorierung“, die bereits in Absatz 2.6.1 beschrieben worden ist.

Tabelle 5.10 Thermogravimetrische Untersuchung von PVC-Proben unter synthetischer Luft. Charakteristische Temperaturen. Aufheizrate 2 K·min⁻¹

Probe:	T _i [°C]	T _p (1) [°C]	R _{max} (1) [%/min]	Δm(1) [%]	T _c (1) [°C]	T _e (2) [°C]	T _p (2a) [°C]	R _{max} (2a) [%/min]	T _p (2b) [°C]	R _{max} (2b) [%/min]	T _p (2c) [°C]	R _{max} (2c) [%/min]
NP1	208	259	3,91	54,8	347	408	448	0,84	469	0,86	506	0,45
NP2	206	257	4,06	54,1	343	409	445	0,77	468	0,90	522	0,27
NP3	208	255	4,38	53,8	338	409	443	0,60	470	0,82	529	0,38
NP5	209	252	4,60	49,8	312	401	430	0,24	493	0,60	550	0,57
P1	205	252	4,33	46,9	299	417	434	0,21	514	0,75	554	0,52
P2	208	250	4,39	59,6	357	412	437	0,63	464	0,95	476	0,91
P3	207	245	4,30	51,0	297	406	436	0,36	510	0,62	550	0,45
P4	207	257	4,20	55,9	368	408	430	0,69	460	0,92	501	0,50
Probe 3	209	254	2,65	44,9	345	401	424	0,22	n.v.	n.v.	556	1,38
Probe 6	203	222	3,31	46,8	316	396	423	0,29	509	0,71	538	0,68
Probe 9	205	231	4,19	43,8	270	378	411	0,31	n.v.	n.v.	517	1,22
Probe 10	206	229	5,11	43,7	272	376	411	0,32	n.v.	n.v.	516	1,22
PVC purum	218	256	3,16	63,0	350	395	421	0,31	485	1,04	n.v.	n.v.

a, b, c : Unterteilung der zweiten Reaktionsstufe bei der thermooxidativen Zersetzung
n. v. : nicht vorhanden

Wie bei der thermischen Zersetzung unter Argon, weist die Rückseite des ersten DTG-Peaks erneut ein „Tailing“ auf, dass bei P2, P4 und PVC_purum besonders stark ist und mit steigender ZnS-Konzentration kleiner wird. Vergleicht man die Ausprägungen des „Tailings“ der thermischen und der thermooxidativen Zersetzung miteinander, so ergibt sich eine stärkere Verzögerung der Peakrelaxation bei den rein thermisch abgebauten Proben. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf höhere Vernetzungsgrade bei der thermooxidativen Zersetzung unter synthetischer Luft. In Gegenwart von Sauerstoff führt die Katalyse der Dehydrochlorierung, wie bei den infrarotspektrometrischen Auswertungen beschrieben, erstens zu einer größeren Anzahl an vernetzungsfähigen trans-trans-konjugierten Polyenen. Zweitens kann Sauerstoff selber Vernetzungsreaktionen nach dem in Abbildung 2.23 dargestellten Reaktionsmechanismus auslösen. Das Resultat beider möglicher Mechanismen ist ein thermisch widerstandsfähiger Thermolyserest, der weniger Fragmentierungsreaktionen eingehen kann und daher am Ende des ersten DTG-Peaks weniger Gewicht verliert. Die Ergebnisse der IR-spektrometrischen „in-situ“-Untersuchungen werden damit erhärtet. Ein

weiterer Beweis für die stärkere Vernetzung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre kann mit den Gewichtsabnahmen der ersten Zersetzungsstufe, $\Delta m(1)$, gegeben werden. Wie Abbildung 5.67 zeigt verlieren die Proben bei der thermooxidativen Zersetzung in der ersten Stufe weniger Gewicht. Die einzige Ausnahme ist Probe 6.

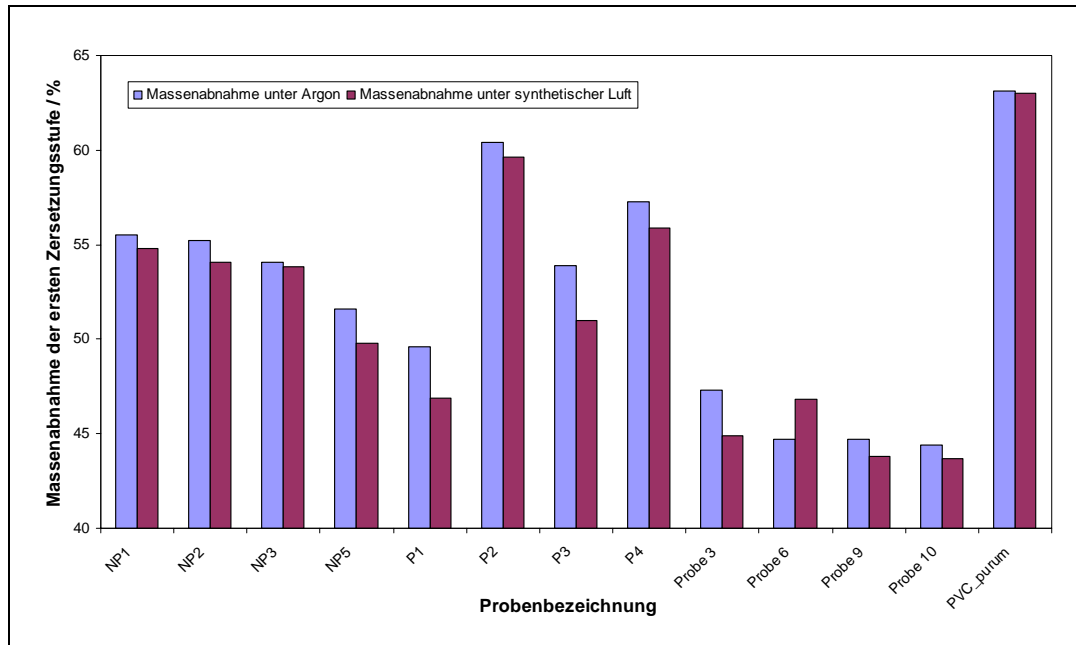


Abbildung 5.67 Prozentuale Gewichtsabnahme der ersten Zersetzungsstufe unter Argon und unter synthetischer Luft

Durch die Ausprägung unterschiedlicher Vernetzungsgrade in dem Temperaturbereich bis 350 °C wird die zweite Stufe des Zersetzungsmechanismus oberhalb von 400 °C elementar beeinflusst. Abbildung 5.68 zeigt als Beispiel die DTG-Kurven von 5 Proben und besonders hervorgehoben den Bereich zwischen 400 und 600 °C bei einer verwendeten Aufheizrate von 2 K/min.

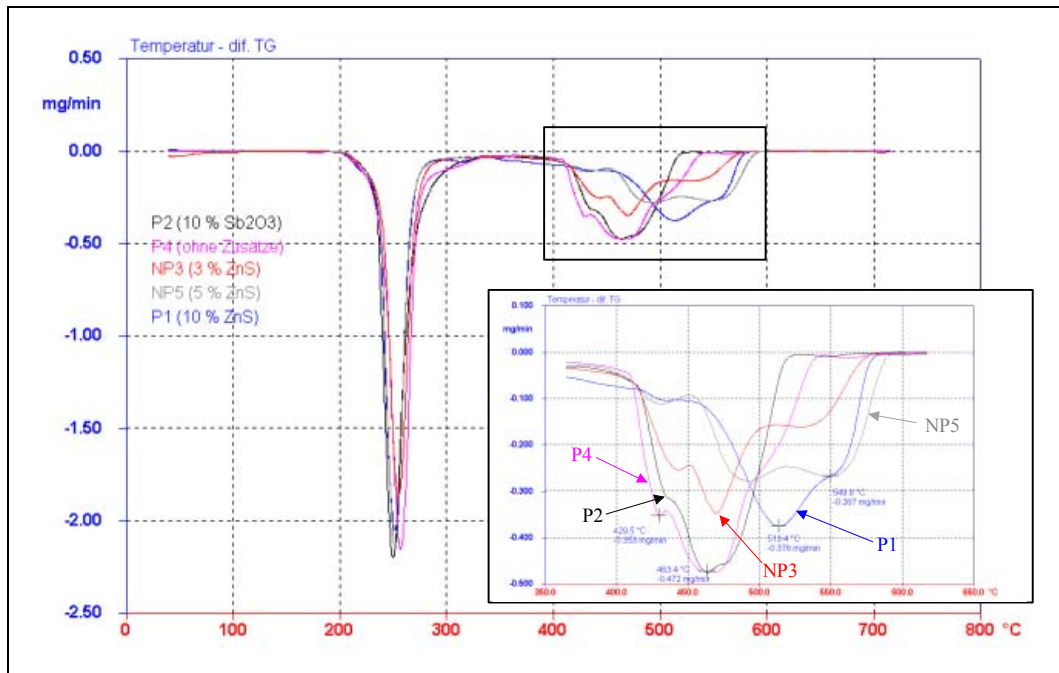


Abbildung 5.68 DTG-Kurven der Proben P2, P4, NP3, NP5 und P1 unter synthetischer Luft. Aufheizrate 2 K/min

Im Unterschied zur thermischen Zersetzung unter Argon entsteht bei der Zersetzung in Gegenwart von Luftsauerstoff letztlich kein Pyrolysekoks. Während in dem blauen Kreis in Abbildung 5.63 daher nur die flüchtigen Anteile der vernetzten Polymerreste als Massenabnahme zu erkennen sind, ist die entsprechende DTG-Kurve der Thermolyse unter Luft strukturiert und als Mehrfachpeak aufeinander folgender Reaktionen zu betrachten. Zwar sind die Peakstrukturen nicht aufgelöst, es sind aber 2 bis 3 Minima erkennbar, wobei das Minimum bei der niedrigsten Temperatur ungefähr mit dem DTG-Peak der zweiten Stufe unter Argon übereinstimmt. Die weiteren Gewichtsabnahme-Peaks bei der thermooxidativen PVC-Zersetzung erklären sich mit der Oxidation des stark kohlenstoffhaltigen Thermolysekokes und sind abhängig von seiner Stabilität. Mit einer Erhöhung des Vernetzungsgrades steigt die Sättigung und Stabilität des Restes, wobei die zugehörigen Gewichtsabnahme-Peaks für die Oxidation sich dann zu höherer Temperatur orientieren dürften. Dieses Verhalten kann anhand der Proben in der Vergrößerung von Abbildung 5.68 beobachtet werden. Dort zeigen die DTG-Peaks der Proben P2 und P4 Massenabnahmen für die zweite Zersetzungsstufe an, die sich bis zu einer Temperatur von 545 °C erstrecken. Dabei befindet sich das Hauptmaximum der Zersetzungsgeschwindigkeit für beide Proben bei ungefähr 464 °C. Im Unterschied zu diesen Proben zeigen die ZnS-haltigen Proben mit steigender Additiv-Konzentration einen Rückgang der DTG-Peakintensitäten in diesem Temperaturbereich. Parallel ist die Entstehung eines neuen DTG-Peaks bei höheren

Temperaturen zu beobachten. Schließlich ist bei der Probe P1 nur noch ein sehr kleiner Peak bei niedriger Temperatur vorhanden. Fast die gesamte Massenabnahme der zweiten Zersetzungsstufe findet bei dieser Probe über einer Temperatur von 500 °C statt. Die Probe hat im Verlauf der Dehydrochlorierung offensichtlich das stabilste Kohlenstoffgerüst mit Hilfe umfangreicher Vernetzungsreaktionen gebildet. Der Gewichtsverlust durch die Bildung von SO₂ kann vernachlässigt werden, da eine maximale Schwefelmenge von 3,3 % (P1) in den Proben enthalten ist. Davon verflüchtigen sich, wie in Absatz 5.2.2 beschrieben, oberhalb von 450 °C weniger als 2 %.

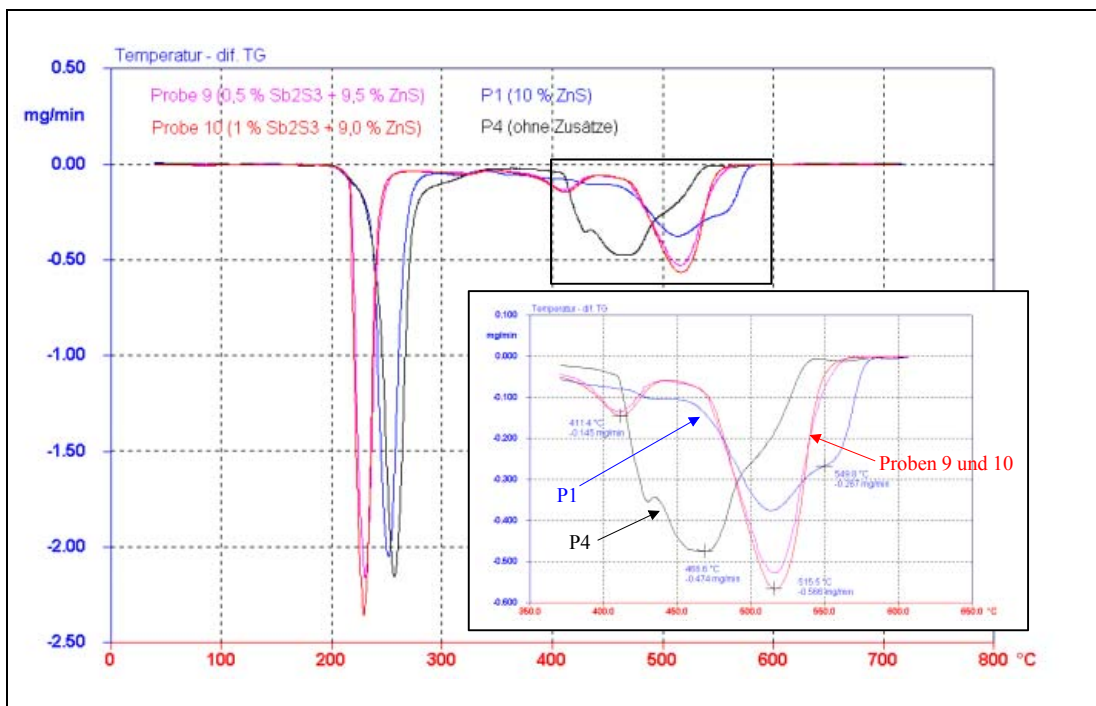


Abbildung 5.69 DTG-Kurven der Proben P1, P4, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft. Aufheizrate 2 K/min

Wie das frühe Auftreten des ersten DTG-Peaks bei Probe 9 und Probe 10 in Abbildung 5.69 erneut bestätigt, handelt es sich bei einem Gemisch von Sb₂S₃ und ZnS um einen ausgezeichneten Katalysator für die Dehydrochlorierung von PVC. Die Peakstruktur der zweiten Abbaustufe unter synthetischer Luft bestätigt die Ausbildung mindestens mittlerer Vernetzungsgrade bei der Thermolyse beider Proben. Die DTG-Kurven der Proben zeigen oberhalb von 400 °C nur zwei ausgeprägte Peaks. Dabei befindet sich das hauptsächliche Geschwindigkeitsmaximum der Massenabnahme, R_{max}(2), bei 515 °C. Im Unterschied zu fast allen übrigen Proben findet die größte Massenabnahme der zweiten Stufe dieser Proben fast nur in diesem Peak statt. Dennoch besitzen die beiden Proben einen DTG-Peak bei 411 °C, der auf einen instabil vernetzten Probenteil hindeutet. Nach der Dehydrochlorierung geht die

Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme nie auf einen Wert von 0 %/min zurück. Die Proben verlieren bis zum Ende der Zersetzung permanent Gewicht.

Das bis 400 °C entstandene Kohlenstoffgerüst von Probe 3 und Probe 6 ist dagegen etwas stabiler. Wie Abbildung 5.70 zeigt, spielen sich die größten Zersetzungsgeschwindigkeiten und damit die größten Massenverluste bei diesen Proben oberhalb von 470 °C ab, wobei der DTG-Peak von Probe 6 verglichen mit Probe 3 und P4 eine geringere Intensität besitzt.

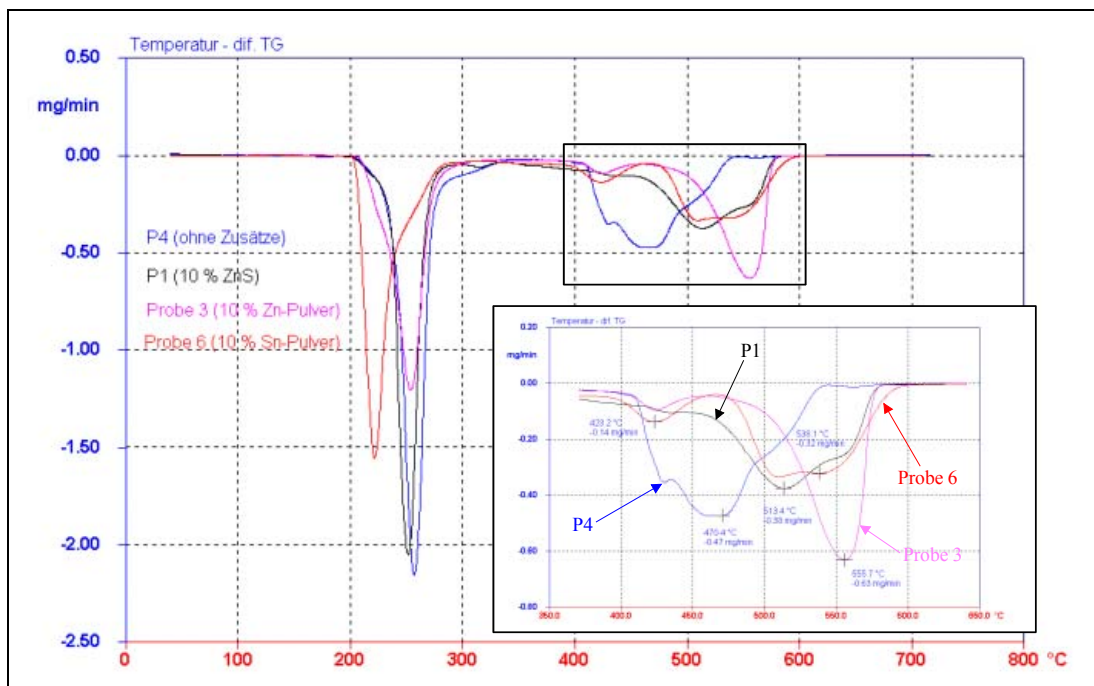


Abbildung 5.70 DTG-Kurven der Proben P1, P4, Probe 3 und Probe 6 unter synthetischer Luft. Aufheizrate 2 K/min

Besonders der Dehydrochlorierungsrest von Probe 3 wird zum größten Teil erst bei sehr hohen Temperaturen oxidiert. Interessanterweise besitzt Probe 3 mit 45,5 einen LOI-Wert (Tabelle 5.2), der nur um 0,5 Prozentpunkte über dem von P4 liegt. Probe 6 hingegen hat einen LOI von 55. Diese Ergebnisse deuten zum einen bei Probe 6 auf einen Mechanismus der Flammhemmung hin, der nicht nur aus Vernetzungen in der festen Phase besteht. Zum anderen ist es wahrscheinlich, dass die Entwicklung hoher Vernetzungsgrade keinen effektiven Einfluss auf die Flammhemmung ausübt. Der Unterschied in den beiden Proben könnte darin liegen, dass Probe 6 bei der HCl-Eliminierung das leicht flüchtige Tetrachlorid bildet und so ebenfalls in der Gasphase wirkt. Probe 3 bildet festes ZnCl_2 , was sich in einer verzögerten Massenabnahme zu Beginn der Dehydrochlorierung widerspiegelt.

5.6.3 Zusammenfassung

Mit Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen können während der thermischen Zersetzung ablaufende Vernetzungsreaktionen in PVC erkannt und herausgestellt werden. Dabei stimmen die Ergebnisse der TG-Untersuchungen im Wesentlichen mit den Hinweisen überein, die bei der IR-Spektrometrie im Thermolyse-Ofen erhalten wurden. Besonders kann die Wichtigkeit der ersten Zersetzungsstufe betont werden, in der neben der fast vollständigen Eliminierung von HCl auch Fragmentierungs- und Vernetzungsreaktionen stattfinden. Die konkurrierenden Sekundärreaktionen werden durch Zugabe der untersuchten Additive beeinflusst, wodurch zum Beispiel bei den ZnS-haltigen Proben die Vernetzungsreaktionen verstärkt werden. Die die Polymernetzung im ersten Schritt der PVC-Zersetzung stattfindet, kann aus der Form der DTG-Kurven abgelesen werden. Dabei schlägt sich der individuelle Mechanismus des Dehydrochlorierungsschrittes auf die thermooxidative Zersetzung in der zweiten Abbaustufe nieder, was in einer unterschiedlichen Strukturierung des DTG-Peaks in diesem Temperaturbereich abgelesen werden kann. Gut vernetzte und damit stabile Dehydrochlorierungsrückstände zeigen Gewichtsabnahme-Peaks bei höheren Temperaturen, während die stärker fragmentierten Proben DTG-Peaks bei niedrigeren Temperaturen besitzen. Ein weiterer Zusammenhang besteht zwischen der Aufheizrate und dem Vernetzungsgrad der untersuchten Proben. Bei einer Erhöhung der Heizrate steigt die Menge an freiwerdenden, flüchtigen Thermolyseprodukten, was wahrscheinlich auf eine günstigere Kinetik für die Fragmentierungsreaktionen zurückgeführt werden kann.

Vergleicht man die TGA-Ergebnisse mit den LOI-Werten aus Tabelle 5.2, so lässt sich ablesen, dass die Betonung der Vernetzung bei den sekundären Zersetzungsreaktionen von PVC keinen ausgeprägten Flammenschutz der beeinflussten Probe garantiert. Speziell die Produktion flammhemmender Gase im ersten Schritt der PVC-Zersetzung ist sicherlich wirkungsvoller als die Produktion von vernetzten und diffusionshemmenden Oberflächenschichten. Dazu zählt sicherlich auch die Eliminierung von HCl, die beispielsweise in Probe 3 zu Beginn der Dehydrochlorierung mit der Bildung von ZnCl_2 unterdrückt wird. Probe 3 hat mit 45,5 einen LOI-Wert, der zu den niedrigsten Werten der untersuchten Proben zählt.

5.7 Nichtisotherme kinetische Analyse der thermischen Zersetzung von PVC mit unterschiedlichen Zusätzen

Zur Herausstellung wichtiger Unterschiede der thermischen und thermooxidativen Zersetzung werden die kinetischen TG-Experimente und Auswertungen aller Proben sowohl unter Argon als auch unter synthetischer Luft, jeweils mit einem Gasfluss von 60 ml/min durchgeführt. Die Auswertung beschränkt sich auf die erste Stufe der PVC-Zersetzung.

5.7.1 Modellfreie Abschätzung der Aktivierungsenergie

5.7.1.1 Thermische Zersetzung unter Argon

Die umsatzabhängige, modellfreie Schätzung der Aktivierungsenergie für die Dehydrochlorierungsstufe der PVC-Proben unter Argon wird im Temperaturbereich zwischen 170 und 360 °C durchgeführt. Der umsatzabhängige Verlaufstrend der Aktivierungsenergie ist für die Dehydrochlorierung aller untersuchten Proben ähnlich. Er unterscheidet sich bei verschiedenen Proben lediglich in den Absolutwerten der Aktivierungsenergien, E , und Präexponentialkoeffizienten, $\lg A$. Der Friedman-Plot von NP1 ist stellvertretend für alle untersuchten Proben in Abbildung 5.71 dargestellt.

Die Abbildung zeigt, dass die Kurve der Messdaten für kleine Umsatzgrade, bei großen $1000/T$ -Werten, eine stärkere Steigung besitzt als die Isoumsatzgeraden, welche die experimentellen Punkte verschiedener TG-Messungen mit gleichem Umsatzgrad verbindet. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass der untersuchte Temperaturbereich der Polymerzerersetzung eine Reaktion mit autokatalytischer Aktivierung enthält [143]. Dieses Ergebnis passt sehr gut zur theoretischen Beschreibung der Dehydrochlorierung, welche die Ausbildung ungesättigter Strukturen mit allylständigen Chloratomen unmittelbar nach der Eliminierung der ersten HCl-Moleküle formuliert. Im weiteren Verlauf des so genannten „Zipper-Mechanismus“ der HCl-Abspaltung wird die Reaktion durch das entstandene polyenische Produkt autokatalytisch aktiviert.

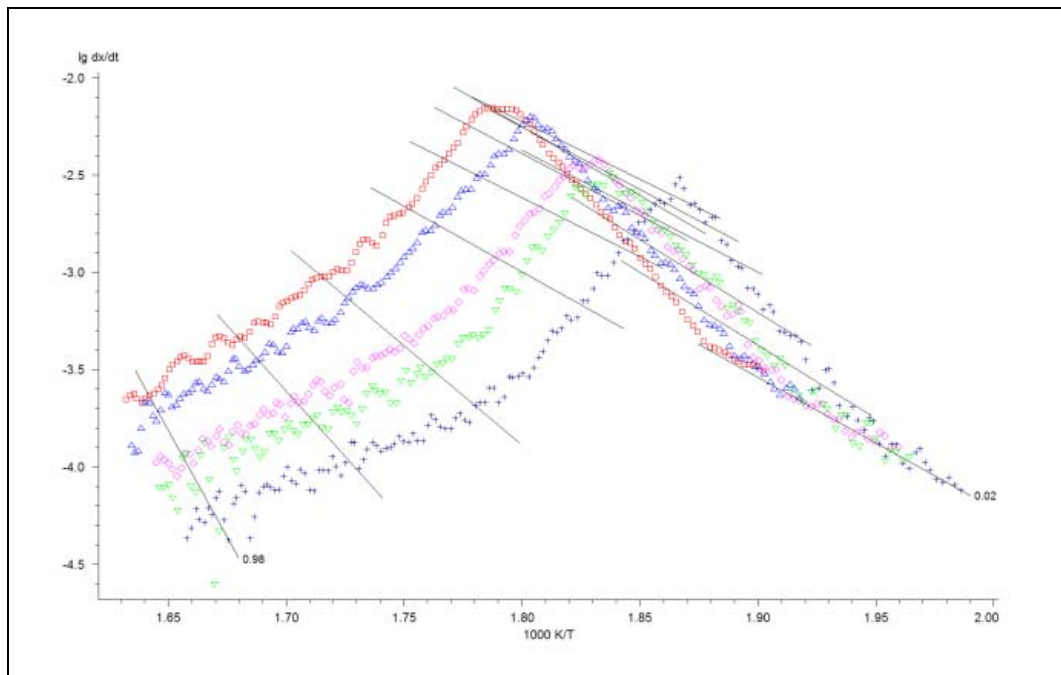


Abbildung 5.71 Friedman-Analyse der thermischen Dehydrochlorierung von NP1 unter Argon

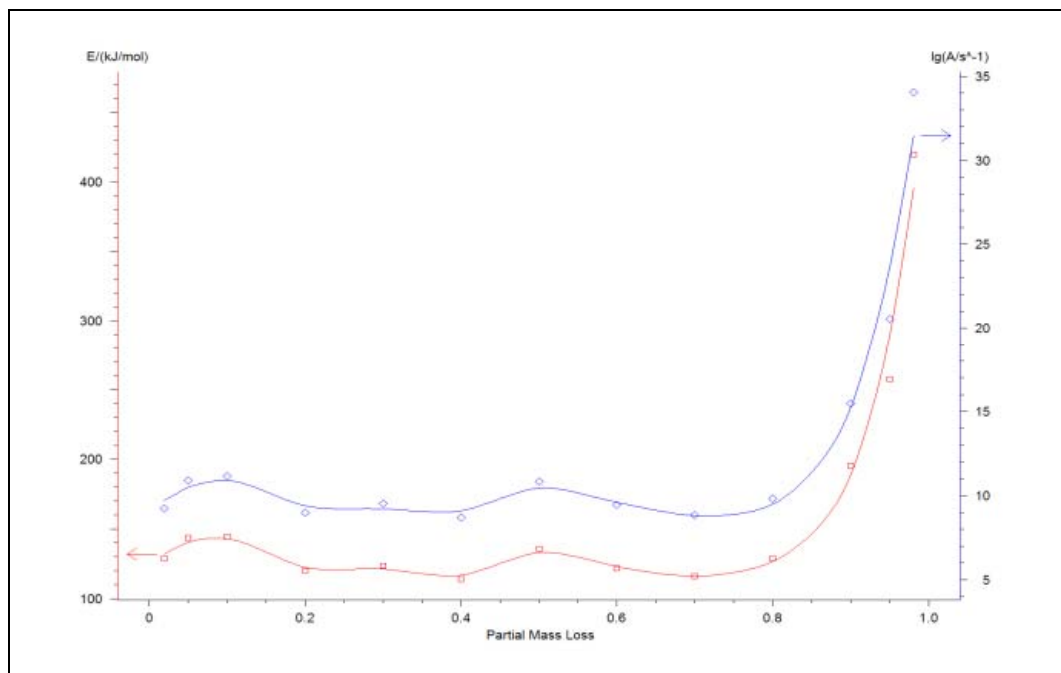


Abbildung 5.72 Friedman-Energie-Plot der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon

Der Energie-Plot der Friedman-Analyse von NP1 ist in Abbildung 5.72 enthalten. Man erkennt, dass nach dem Start der Reaktion, bei kleinen „Partial Mass Loss“-Werten zunächst die Aktivierungsenergie mit steigendem Umsatz relativ konstant bleibt. Ab einem Umsatzgrad

von ungefähr $x=0,8$ steigt die Aktivierungsenergie stark an. Es ist daher wahrscheinlich, dass man den PVC-Abbau unter Argon bis zu einer Temperatur von 360 °C mit einer mindestens zweistufigen Reaktion erklären muss. Die erste Stufe enthält die HCl-Eliminierung und endet ungefähr bei einem Umsatzgrad von 0,6. Die zweite Reaktionsstufe am Ende der Dehydrochlorierung enthält die Fragmentierung der Polyketten, bei der flüchtige, meist aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Das Hauptprodukt ist Benzen.

Der Vergleich mit Abbildung 5.73 beweist, dass die Energie-Plots der Friedman- und der Ozawa-Flynn-Wall-Analysen sehr gut übereinstimmen. Lediglich die Wertestreuung ist bei der integralen Ozawa-Flynn-Wall-Analyse geringer, was sich in kleineren Standardabweichungen der Werte äußert. Dadurch bedingt unterscheiden sich die Werte für die Aktivierungsenergien etwas. Beispielsweise beträgt für den thermischen Abbau von NP1 die Aktivierungsenergie bei einem Umsatzgrad von $x=0,1$ nach der Friedman-Analyse 155,2 +/- 25,8 kJ/mol und nach der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse 136,6 +/- 7,6 kJ/mol. Im ersten Fall beträgt die Standardabweichung also 16,6 %, im zweiten Fall lediglich 5,6 %.

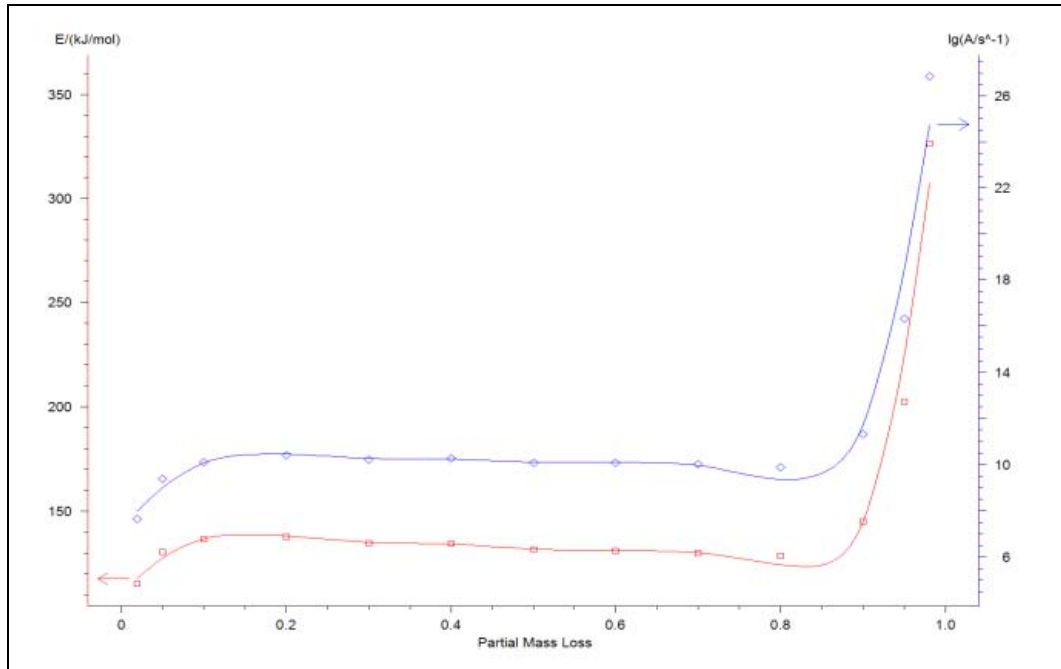


Abbildung 5.73 Ozawa-Flynn-Wall-Energie-Plot der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon

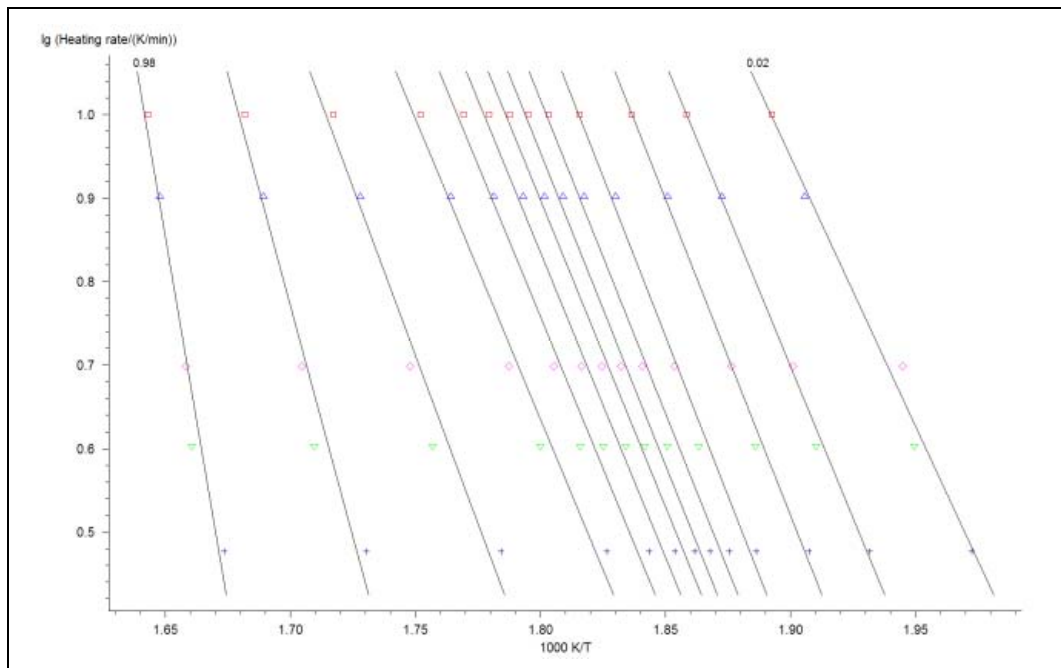


Abbildung 5.74 Ozawa-Flynn-Wall-Plot des thermischen Abbaus von NP1 unter Argon

Der Ozawa-Flynn-Wall-Plot in Abbildung 5.74 lässt ebenfalls einen mindestens zweistufigen Reaktionsmechanismus im untersuchten Temperaturbereich vermuten. Für Umsatzgrade bis $x=0,8$ verlaufen die dargestellten Isoumsatzgeraden parallel. Eine Änderung der Geradensteigung bei $x=0,8$ spricht für einen wahrscheinlichen Wechsel im Reaktionsmechanismus zu diesem Zeitpunkt. Da die modellfrei ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie und die $\lg A$ -Werte etwas schwanken, werden die größten Werte bis zu einem Umsatzgrad von $x=0,8$ als Startwerte für die multivariate kinetische Analyse verwendet. Sie sind gleichzeitig grobe Schätzungen für die Aktivierungsenergie und den Präexponentialfaktor der HCl-Eliminierung und sind in Tabelle 5.11 für alle untersuchten Thermolysen unter Argon aufgelistet. Da sie nur als Startwerte für die multivariate Datenanalyse dienen, werden die Standardabweichungen in der Tabelle nicht erfasst.

5.7.1.2 Thermooxidative Zersetzung unter synthetischer Luft

Die Friedman- und die Ozawa-Flynn-Wall-Analysen der thermooxidativen Zersetzung der untersuchten Proben ähneln denen des thermischen Abbaus unter Argon stark. Bei sehr ähnlichen Linienverläufen sowohl der Analysen-, wie auch der Energie-Plots unterscheiden sich lediglich die Werte für die Aktivierungsenergie und für $\lg A$. Aufgrund ähnlicher

Friedman- und Ozawa-Flynn-Wall-Analysenergebnisse ist es wahrscheinlich, dass in erster Näherung unter beiden Atmosphären die Zersetzungsstufe der Dehydrochlorierung von PVC mit der gleichen zweistufigen Reaktion und den gleichen Reaktionstypen beschrieben werden kann. Die maximalen Werte für die thermooxidativen Aktivierungsenergien und die $\lg A$ -Werte der ersten Reaktionsstufe bis $x=0,8$ dienen als Startwerte für die multivariate kinetische Analyse und können Tabelle 5.11 entnommen werden. Der Temperaturbereich, in dem der thermooxidative Abbau unter synthetischer Luft kinetisch analysiert wird, reicht von 170 bis 340 °C. Die Dehydrochlorierungsstufe bei der PVC-Zersetzung ist unter Luft also bereits bei 20 °C niedrigerer Temperatur abgeschlossen als unter inerten Bedingungen unter Argon.

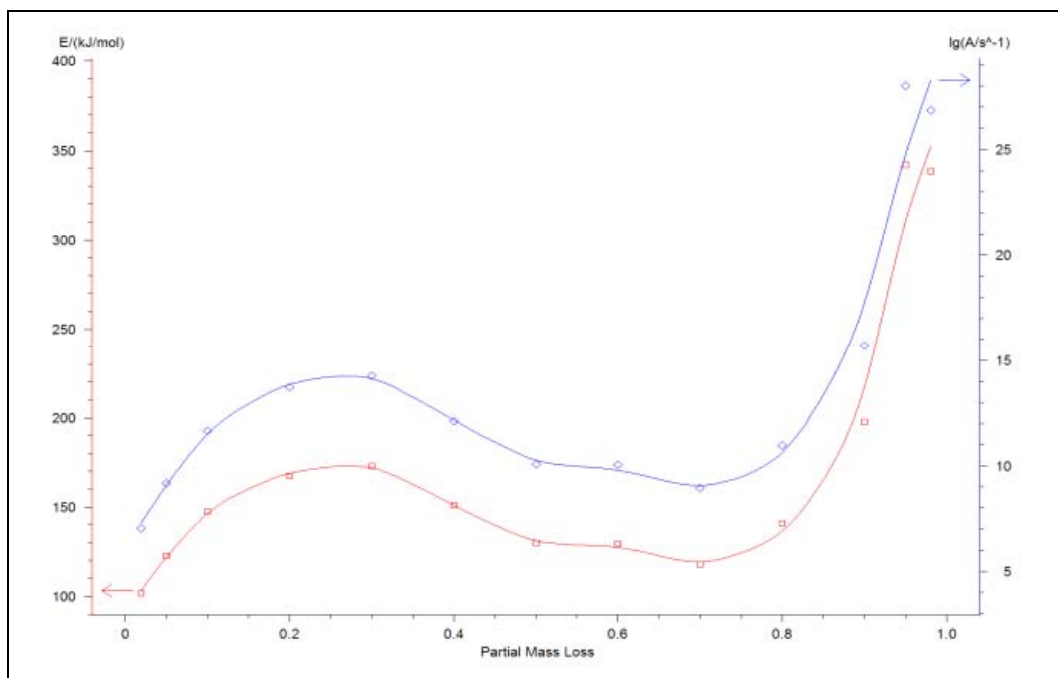


Abbildung 5.75 Friedman-Energie-Plot der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon

Insgesamt ähneln sich die Analysen aller untersuchten Proben unter Argon und Luft sehr. Auffallend sind geringfügige Abweichungen bei Probe 9, Probe 10, Probe 3, P3 und Probe 6. Bei den ersten beiden kann man den Anstieg der Aktivierungsenergien erst ab $x=0,9$ erkennen. Probe 6 zeigt eine geringfügige Erhöhung von E bereits ab $x=0,6$ an. Schwerwiegender ist jedoch der Unterschied bei Probe 3, der unter anderem an dem Friedman-Energie-Plot in Abbildung 5.75 beobachtet werden kann. Eine deutliche Umsatzabhängigkeit der Aktivierungsenergie mit einem Maximum von 172,9 kJ/mol bei $x=0,3$ deutet auf eine zusätzliche Stufe im Reaktionsmechanismus dieser Probe hin. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der infrarotspektrometrischen Untersuchungen

und der qualitativen Thermogravimetrie und lässt sich mit der Bildung von ZnCl_2 zu Beginn der Dehydrochlorierung erklären.

Tabelle 5.11 Geschätzte Aktivierungsenergien und $\lg A$ -Werte für die thermische und thermooxidative Zersetzung von PVC

Probenname	Argon				Synthetische Luft			
	E_F	E_{OFW}	$\lg A_F$	$\lg A_{OFW}$	E_F	E_{OFW}	$\lg A_F$	$\lg A_{OFW}$
	[kJ/mol]				[kJ/mol]			
NP1	155,2	137,9	12,3	10,4	185,2	154,2	15,2	12,4
NP2	189,8	166,1	15,8	13,6	194,5	158,6	16,7	13,1
NP3	192,2	158,1	16,4	12,9	172,8	141,1	13,9	11,0
NP5	156,6	142,1	12,2	10,7	150,5	132,7	11,9	10,0
P1	162,3	146,6	13,2	11,8	177,1	145,3	15,0	11,5
P2	183,4	147,0	14,4	11,8	162,8	140,4	13,3	10,8
P3	154,9	140,7	12,4	11,4	181,5	143,5	15,6	11,8
P4	154,2	138,2	12,0	10,5	153,2	129,6	12,1	9,6
Probe 3	193,7	149,4	16,3	11,9	140,5	126,1	11,1	9,7
Probe 6	145,2	124,1	12,1	10,2	174,1	136,1	12,4	11,2
Probe 9	127,3	130,6	10,8	9,5	148,7	120,7	12,0	8,7
Probe 10	127,1	122,3	13,7	5,3	120,9	124,4	10,3	9,1
PVC_purum	170,0	127,2	12,7	8,8	139,1	105,7	10,3	6,6

E_F : Aktivierungsenergie nach Friedman; $\lg A_F$: Präexponentialfaktor nach Friedman; E_{OFW} : Aktivierungsenergie nach Ozawa-Flynn-Wall; $\lg A_{OFW}$: Präexponentialfaktor nach Ozawa-Flynn-Wall

5.7.2 Kinetische Modellierung der Dehydrochlorierung als zweistufiges Modell

Die diskutierten Friedman- und Ozawa-Flynn-Wall-Analysen weisen auf einen mindestens zweistufigen Mechanismus für die thermische Dehydrochlorierungsstufe der untersuchten Proben hin. Sie umfasst den Schritt der HCl-Eliminierung des PVC-Batches und anschließend den Schritt der Fragmentierung, bei dem flüchtige, aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen. Dass es sich dabei um zwei voneinander unabhängige Reaktionsschritte handelt, wird durch Abbildung 5.76 bestätigt. Sie enthält zwei DTG-Kurven von PVC_purum, die bei den Aufheizraten 2 und 5 K/min erhalten wurden.

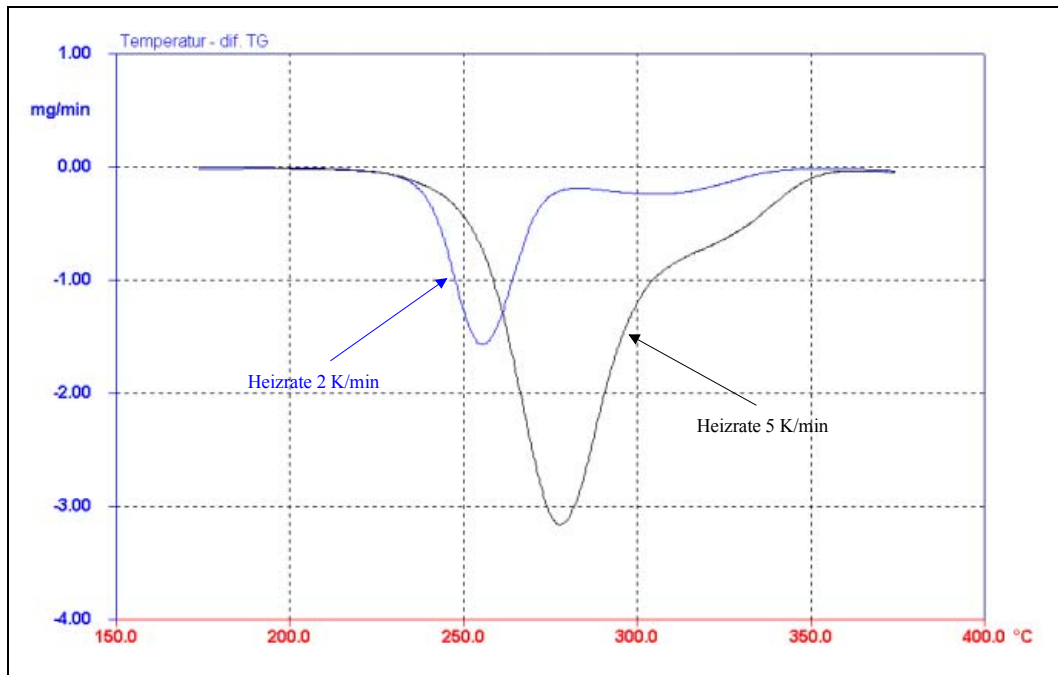
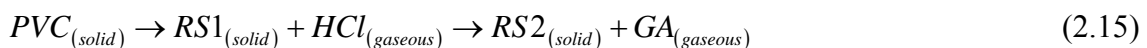


Abbildung 5.76 DTG-Kurven der 1. Zersetzungsstufe (DHCL) von PVC_purum unter Argon

Die Kurvenausschnitte zeigen jeweils zwei Peaks im Temperaturbereich der Dehydrochlorierung mit Minima bei unterschiedlichen Temperaturen. Dies kann als deutliches Zeichen für das Vorliegen von zwei Reaktionsstufen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie gewertet werden. Da sich beide Peaks mit steigender Heizrate einander annähern, kann man annehmen, dass es sich um voneinander unabhängige Reaktionen mit $E_1 < E_2$ handelt [24, 143].

Die Dehydrochlorierungsstufe der untersuchten Proben soll daher mit der Reaktionsgleichung (2.15) oder allgemein mit einer Gleichung der Form $A \rightarrow B \rightarrow C$ beschrieben werden.



mit

$PVC_{(solid)}$:	Unzersetztes Polyvinylchlorid (Edukt)
$RS1_{(solid)}$:	1. Zwischenstufe der Zersetzung (Polyen)
$RS2_{(solid)}$:	Thermolyserückstand nach vollständiger DHCL
$GA_{(gaseous)}$:	Flüchtige Aromaten (Fragmentierung)

Leider können die mit dem Vorliegen der Polyene verbundenen Vernetzungsreaktionen nicht direkt untersucht werden, da mit Hilfe thermogravimetrischer kinetischer Analysen nur

Reaktionen erfasst werden können, die mit Gewichtsverlust ablaufen und eine der Gleichung (2.3) entsprechende Form haben. Unter der Annahme, dass Fragmentierung und Vernetzung konkurrierende Reaktionen sind, sollte eine indirekte Beobachtung des „crosslinking“ jedoch über die Aktivierungsenergien der Fragmentierungen möglich sein. Diese steigen mit zunehmendem Vernetzungsgrad.

Die Modellierung der zweistufigen Folgereaktion beginnt, wie diskutiert, mit einer autokatalysierten Reaktion n-ten Grades (Code: C_n -B) im ersten Reaktionsschritt. Der zweite Reaktionsschritt wird mit einer Reaktion n-ten Grades (Code: F_n) gestaltet. Die Verwendung dieser Reaktionstypen bietet, wie auch Abbildung 5.77 zeigt, eine gute Anpassung an die experimentellen Daten. Die verbleibende Restabweichung zwischen Experiment und Rechnung (mean of residues) ist in allen Fällen kleiner oder gleich 1,2 %. Die einzige Ausnahme ist PVC_purum mit einer Abweichung von bis zu 2,3 %. Eine zusammenfassende Beschreibung des verwendeten Modells inklusive der Umsatzfunktionen beider Reaktionstypen und allen berechneten Parametern ist in Tabelle 5.12 enthalten.

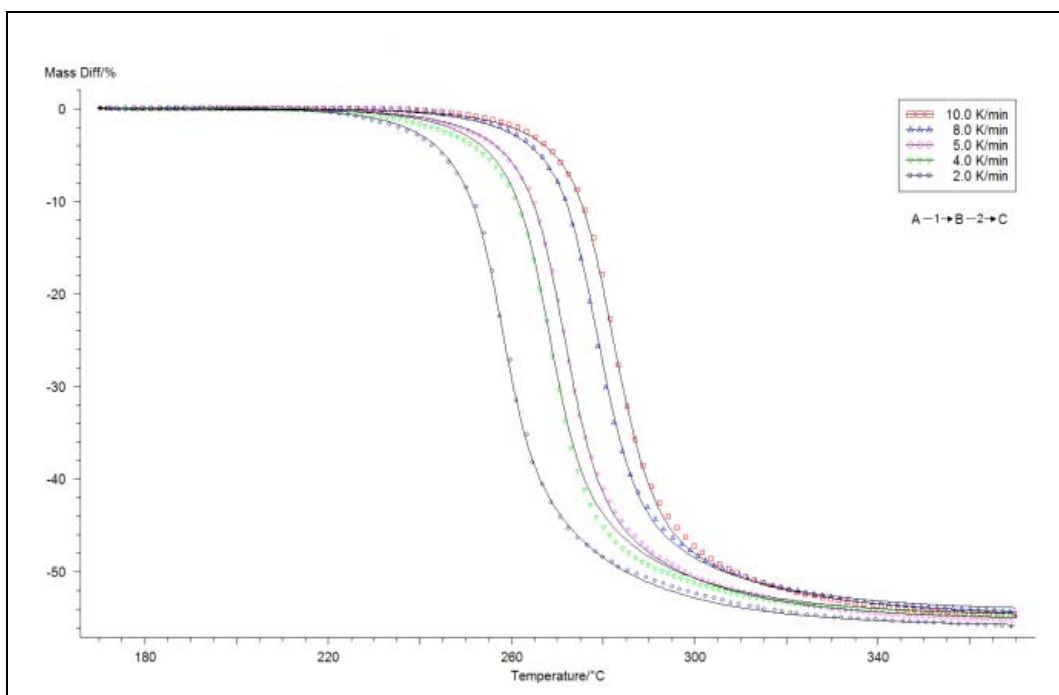


Abbildung 5.77 Vergleich der berechneten TG-Kurven mit den experimentell bestimmten Daten der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon

Tabelle 5.12 Modell und Parameter des gewählten zweistufigen Reaktionsmodells zur Berechnung des thermischen Abbaus der untersuchten Proben

Reaktions-Stufe	Code	f(e)	Reaktionstyp	Parameter	Bedeutung
Stufe 1 A → B	C _n -B	e · (1 + k _{cat1} · B)	Reaktion n-ter Ordnung mit Autokatalyse durch den Reaktanden B	lg(A ₁ /s ⁻¹)	Logarithmus des Präexponentialfaktors von Stufe 1
				E ₁ /(kJ/mol)	Aktivierungsenergie von Stufe 1
				lg(k _{cat1} · B)	Beitrag der Katalyse zum Präexponentialfaktor von Stufe 1
				n ₁	Reaktionsordnung von Stufe 1
Stufe 2 B → C	F _n	e ⁿ	Reaktion n-ter Ordnung	lg(A ₂ /s ⁻¹)	Logarithmus des Präexponentialfaktors von Stufe 2
				E ₂ /(kJ/mol)	Aktivierungsenergie von Stufe 2
				n ₂	Reaktionsordnung von Stufe 2
$A \rightarrow B \rightarrow C$ $\frac{de}{dt} = -A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(e)$ e : Konzentration des Eduktes					

Bei der Betrachtung der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass ein zweistufiges Modell vorgegeben wurde. Die stattfindenden Reaktionen der anorganischen Inhaltsstoffe mit dem entstehenden Chlorwasserstoff werden zum Beispiel nicht als eigene Reaktion berücksichtigt sondern fließen in die Berechnung der ersten Reaktionsstufe ein. Die Werte der Aktivierungsenergie, E₁, gehören zwar zur vorgelagerten Startreaktion der HCl-Eliminierung, die übrigen Parameter der ersten Reaktionsstufe sind allerdings als Mittelwert aller gleichzeitig stattfindenden Reaktionen zu betrachten.

Die Ergebnisse der kinetischen Berechnungen für die thermische und thermooxidative Zersetzung der untersuchten Proben können den Tabellen 5.13 und 5.14 entnommen werden. Die Standardabweichungen der einzelnen Parameter sind über einen t-Faktor für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % gewichtet und in Absatz 8.5 im Anhang enthalten (t · Std.Dev.). Insgesamt betragen die relativen Standardabweichungen der Aktivierungsenergien, E₁ und E₂, immer weniger als 6 %. Ausnahme ist die Aktivierungsenergie, E₂, von PVC_purum, die 13,7 % beträgt. Die relativen Standardabweichungen aller anderen kinetischen Parameter liegen in den meisten Fällen

ebenfalls unter 5 %. Besonders hohe Abweichungen bis zu 70 % kommen nur noch bei der Reaktionsordnung, n_2 , der Proben P4 und PVC_purum vor. Dies ist ein Hinweis dafür, dass trotz guter Regressionswerte (Absatz 8.5 im Anhang) die thermische Zersetzung der Dehydrochlorierungsstufe dieser zwei Proben nur unzureichend mit dem verwendeten Modell beschrieben werden kann.

Tabelle 5.13 Ergebnisse der Modellierung der Dehydrochlorierungsstufe des thermischen Abbaus von PVC unter Argon als zweistufige Reaktion

Probenname	$\lg(A_1/s^{-1})$	$\lg k_{cat1}$	E_1 [kJ/mol]	n_1	$\lg(A_2/s^{-1})$	E_2 [kJ/mol]	n_2
NP1	9,60	1,61	135,10	1,34	17,99	221,87	2,21
NP2	11,48	0,91	147,97	0,68	23,07	256,03	3,37
NP3	9,33	1,37	129,21	0,40	13,99	163,27	2,52
NP5	8,92	2,22	131,84	1,49	18,35	224,07	2,64
P1	10,50	2,01	145,33	1,27	20,46	242,84	3,71
P2	9,27	3,23	142,23	1,93	16,49	203,32	2,44
P3	9,33	2,52	135,52	0,62	16,92	193,68	3,09
P4	9,54	1,29	132,64	1,64	16,10	207,68	1,16
Probe 3	11,23	0,82	144,43	1,34	15,36	181,23	2,84
Probe 6	6,66	3,84	114,20	1,51	10,79	127,31	1,72
Probe 9	5,24	5,00	115,08	0,64	23,52	238,76	3,51
Probe 10	2,81	7,78	117,96	0,26	9,63	110,06	1,91
PVC_purum	4,26	1,97	84,91	1,48	14,25	188,65	0,89

Die Aktivierungsenergie, E_1 , beschreibt die Energie, die notwendig ist, um die Reaktion der HCl-Eliminierung zu starten. Mit ihrer Kenntnis sind Aussagen zur Stabilität und Vorhersagen zur Lebensdauer von PVC-haltigen Werkstoffen möglich [15, 134]. Bei den untersuchten Proben unterscheiden sich die Aktivierungsenergien, E_1 , unter Argon und synthetischer Luft meist nur um wenige kJ/mol. Dies ist ein Hinweis auf die Unabhängigkeit der Initiierungsreaktion der Dehydrochlorierung von der Zersetzungsatmosphäre. Der in Absatz 5.6.2 festgestellte Einfluss von Sauerstoff auf den PVC-Abbau kann erst zum Tragen kommen, wenn die Startreaktionen des „Zipper“-Mechanismus bereits stattgefunden haben.

Tabelle 5.14 Ergebnisse der Modellierung der Dehydrochlorierungsstufe des thermooxidativen Abbaus von PVC unter synthetischer Luft als zweistufige Reaktion

Probenname	$\lg(A_1/s^{-1})$	$\lg k_{cat1}$	E_1 [kJ/mol]	n_1	$\lg(A_2/s^{-1})$	E_2 [kJ/mol]	n_2
NP1	10,79	1,29	144,64	1,09	21,97	259,94	2,70
NP2	11,28	1,08	147,09	0,69	32,07	346,64	3,58
NP3	9,76	1,36	133,27	0,57	44,46	467,72	4,29
NP5	8,65	1,88	126,00	0,67	55,40	570,67	6,20
P1	10,59	1,72	143,39	0,83	53,44	552,92	6,39
P2	8,91	2,29	129,98	1,24	45,83	470,27	5,97
P3	8,64	3,12	133,61	1,01	59,78	603,74	7,56
P4	8,41	1,4	121,76	1,4	18,27	231,46	1,65
Probe 3	9,11	0,93	124,10	1,24	51,74	555,34	8,33
Probe 6	7,10	3,16	113,86	1,52	13,36	155,90	2,14
Probe 9	1,72	8,67	115,81	0,65	36,50	366,42	3,77
Probe 10	4,19	6,49	118,25	0,56	29,76	295,31	3,90
PVC_purum	4,62	1,87	87,24	1,29	10,94	145,73	1,59

Setzt man erneut P4 als Vergleichsprobe, so kann man feststellen, dass besonders der Zusatz von ZnS einen stabilisierenden Einfluss auf PVC ausübt. Die Aktivierungsenergien sind bis zu 25 kJ/mol höher (NP2 unter synthetischer Luft) als bei P4, dem kein ZnS zugesetzt wurde. Die stabilisierende Wirkung von ZnS ist offenbar konzentrationsabhängig. Die optimale Pigmentkonzentration für die Stabilisierung ist nicht bekannt. Der Zusatz von Sb_2O_3 bewirkt ebenfalls eine leichte Erhöhung der Stabilität des untersuchten Polymers. Im Gegenzug destabilisiert die Zugabe von Zn, Sn und Sb_2S_3 die Proben, da sie niedrigere E_1 -Werte als P4 besitzen. PVC_purum als reines PVC-Pulver, ohne Stabilisatoren hat erwartungsgemäß den kleinsten Wert für E_1 . Die Logarithmus-Werte der Präexponentialfaktoren, $\lg A_1$, liegen meistens zwischen 8 und 10. Die instabilsten Proben haben ebenfalls kleinere $\lg A_1$ -Werte, bis zu 1,72 bei der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9. Bei den Reaktionsordnungen, n_1 , sind keine Auffälligkeiten erkennbar. Sie liegen zwischen $n_1=0,26$ und $n_1=1,93$. Die $\lg k_{cat1}$ -Werte sind bei den Proben P2, Probe 6, Probe 9 und Probe 10 besonders hoch. Da sie nicht mit einer eigenen Verzweigung im kinetischen Mechanismus berücksichtigt werden, spiegelt der $\lg k_{cat1}$ -Parameter neben der Autokatalyse durch entstehende Polyene die Chloridbildung von zugesetzten Metallen und Metallverbindungen wider. Besonders die Zusätze Sb_2O_3 , Sb_2S_3 und Sn bilden zu Beginn der Dehydrochlorierung flüchtige Chlorverbindungen, die verglichen mit reinem PVC (PVC_purum) zu einer zusätzlichen Gewichtsabnahme führen,

die als stärkere Autokatalyse des Polymers interpretiert wird. Umgekehrt besitzt Probe 3 in beiden Atmosphären nur kleine Werte von 0,93 und 0,82 für $\lg k_{\text{cat}1}$, weil direkt zu Beginn der HCl-Abspaltung ZnCl_2 entsteht, welches nicht flüchtig ist und daher die Gewichtsabnahme verzögert. Verglichen mit PVC_purum muss der Anteil der Autokatalyse am Präexponential kleiner sein. Die $\lg k_{\text{cat}1}$ -Werte der ZnS-haltigen Proben steigen zwar mit zunehmender Additivkonzentration an, sind aber in der Regel kleiner als bei PVC_purum. Dies deutet auf eine teilweise Bildung von ZnCl_2 am Zersetzungsbeginn hin.

Die Tatsache, dass die Aktivierungsenergien der zweiten Reaktionsstufe unter synthetischer Luft teilweise sehr viel größer sind als unter Argon, ist auf die polyenvernetzende Wirkung von Sauerstoff (Absatz 2.6.1) zurückzuführen. Diese Beobachtung kann daher als Beweis für die Annahme gelten, dass die Vernetzung als Konkurrenz zur Fragmentierung der Polyketten anzusehen ist. Eine Verschiebung des Häufigkeitsverhältnisses der konkurrierenden Reaktionen zugunsten der Vernetzung führt zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Fragmentierungsreaktionen. Gleichzeitig steht fest, dass beide Reaktionen nicht gleichzeitig ablaufen und die Vernetzung der Fragmentierung vorgelagert ist, da sonst keine Steigerung der Aktivierungsenergie festgestellt werden könnte.

Vergleicht man die Aktivierungsenergien der zweiten Reaktionsstufe, E_2 , unter Argon mit der von P4 als Bezugsprobe, so ist erkennbar, dass mit dem Zusatz von ZnS fast immer eine leichte Erhöhung von E_2 verbunden ist. Warum NP3 unter Argon mit $E_2=163$ kJ/mol eine deutlich kleinere Aktivierungsenergie besitzt als P4 kann nicht begründet werden.

Abbildung 5.78 enthält eine graphische Darstellung der Aktivierungsenergie, E_2 , von der ZnS-Konzentration. Die Werte für die thermische Zersetzung unter Argon zeigen keinen erkennbaren Zusammenhang mit der ZnS-Konzentration. Dennoch scheint ein Minimum der Aktivierungsenergie zwischen 3 und 10 % ZnS-Zusatz zu existieren. Für den thermooxidativen Abbau ist ein Zusammenhang mit der ZnS-Konzentration vorhanden. Mit einer Zunahme steigen zunächst die Werte der Aktivierungsenergie. Der Wert bei einer ZnS-Konzentration von 10 % (P1) ist jedoch erneut niedriger als der von NP5. Es scheint zwischen 5 und 10 % ZnS-Zusatz ein Maximum der Aktivierungsenergie zu existieren. Vergleicht man die E_2 -Werte der thermischen Zersetzung von ZnS-haltigen Proben unter Argon und Luft, so ist ein synergistischer Zusammenhang zwischen der vernetzenden Wirkung von Sauerstoff und ZnS möglich, da unter synthetischer Luft der E_2 -Wert mit steigender ZnS-Konzentration

steigt. Der Zusammenhang liegt eventuell in der antioxidativen Wirkung von ZnS (Absatz 2.6.2) begründet, welche durch eine Zerstörung entstehender Peroxy-Radikale übermäßige Kettenbrüche verhindert und damit das Gleichgewicht der konkurrierenden Fragmentierungen und Vernetzungen in Richtung „crosslinking“ verschiebt.

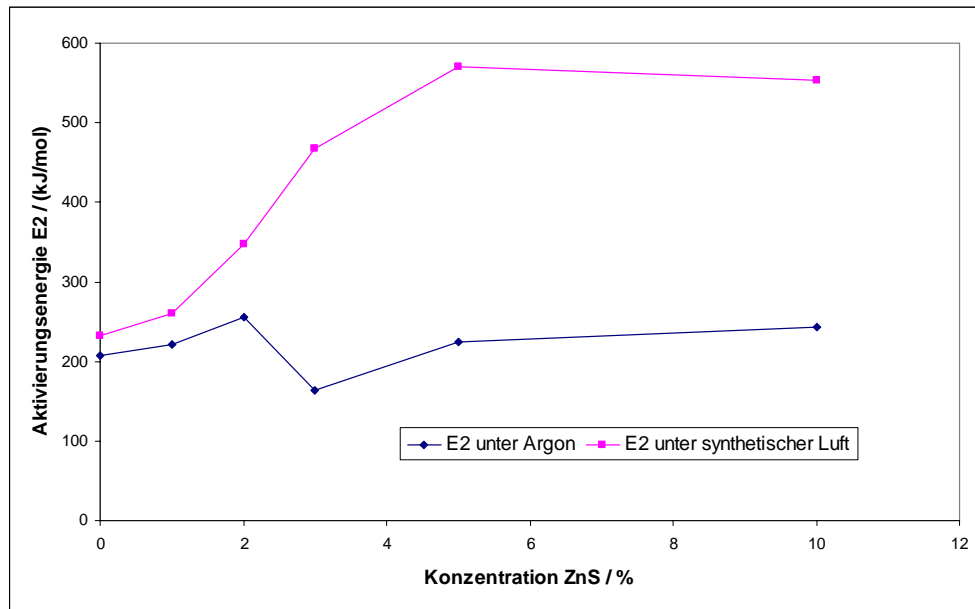


Abbildung 5.78 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_2 von der ZnS-Konzentration

Interessant sind die hohen Aktivierungsenergien, E_2 , von P2 und P3 unter Luft, die darauf hindeuten dass der Zusatz von Sb_2O_3 neben dem Flammenschutz durch Gasphasenreaktionen auch die Vernetzungsreaktionen beschleunigt. Dabei ist offensichtlich der oxidative Einfluss von Sauerstoff wichtig, da ein Anstieg von E_2 unter Argon nicht beobachtet werden kann. Bereits bei den Ergebnissen der IR-Untersuchungen (Absatz 5.5.5) wurde ein geändertes Verhalten von P2 beim Wechsel zu sauerstoffhaltiger Atmosphäre festgestellt. Ähnliches gilt für P3, wobei unter Luft eine synergistische Wirkung zwischen Sb_2O_3 und ZnS vorhanden ist. P3 besitzt mit $E_2=603,7$ kJ/mol die höchste Aktivierungsenergie, was verglichen mit $E_2(P1)$ erneut die Vermutung nahe legt, dass die stattfindenden Vernetzungsreaktionen kein effektiver Mechanismus für die Steigerung der LOI-Werte sind. Der LOI-Wert von P3 ist deutlich höher als von P1. (Tabelle 5.2) Im Gegensatz dazu stehen Probe 6, Probe 9, Probe 10 und P2, die trotz moderater bis niedriger E_2 -Werte die größten LOI-Werte besitzen (Tabelle 5.2). Die Flammschutz-Zusätze dieser Proben bilden jedoch Chloride, die bei den betrachteten Temperaturen flüchtig sind und somit über eine Verdünnung der brennbaren Thermolysegase, über „Coating“ oder andere Mechanismen flammhemmend wirken können. Die lgA_2 -Werte und die Reaktionsordnungen für die zweite Stufe des reaktionskinetischen Modells

schwanken ebenfalls, wobei die Proben die größten Parameter aufweisen, die auch die größten Aktivierungsenergien, E_2 , besitzen. Die $\lg A_2$ - und n_2 -Werte unter synthetischer Luft sind deutlich höher und sprechen damit für einen deutlich komplexeren Zersetzungsmechanismus.

5.7.3 Zusammenfassung

Mit Hilfe von TG-kinetischen Analysen ist es möglich, verschiedene Aspekte thermischer Reaktionen mit Gewichtsabnahme zu untersuchen. Dabei bestimmt unter anderem die Wahl des kinetischen Modells, welcher Fragestellung man sich bei Abbaureaktionen annähern möchte. Um zu beurteilen, in welcher Weise sich anorganische Zusätze auf die thermische Zersetzung von PVC bis 360 °C auswirken, hat sich die Modellierung einer zweistufigen Folgereaktion für die Stufe der Dehydrochlorierung von PVC als geeignet herausgestellt. So stellt man bereits Unterschiede in der Aktivierungsenergie für die HCl-Eliminierung bei den untersuchten Proben fest. Stabilisierend wirken die ZnS-haltigen Proben, aber auch P2. Der Zusatz von Sb_2S_3 , Zn und Sn (Probe 9, Probe 10, Probe 3 und Probe 6) wirkt hingegen destabilisierend. Die Werte der Aktivierungsenergien für die erste Reaktionsstufe unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Atmosphäre nicht. Der Einfluss von Sauerstoff spielt auf die Aktivierungsenergie für diese Startreaktion keine große Rolle.

Vergleicht man die Aktivierungsenergien für die Fragmentierungsstufe der Proben, so stellt man einen Anstieg beim Wechsel zu oxidativer Atmosphäre und beim Zusatz bestimmter Additive fest. ZnS bewirkt eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Fragmentierung, während Sn auf den Dehydrochlorierungsrest destabilisierend wirkt. Dabei kann eine synergistische Wirkung von ZnS und Sauerstoff angenommen werden. Die Additive Zn, Sb_2O_3 und Sb_2S_3 bewirken erst in sauerstoffhaltiger Atmosphäre eine Verstärkung der Vernetzungsreaktionen. Dieses Phänomen wurde bereits bei den IR-Untersuchungen bei P2 erwähnt, konnte mit qualitativen TG-Untersuchungen aber nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse der TG-kinetischen Untersuchungen zeigen zusätzlich, dass die Polylenvernetzung und die damit einhergehende Reaktionsführung in Richtung diffusionshemmenden Pyrolysekokes auf der Oberfläche und in der Probe nur zu mäßigen Erhöhungen des LOI-Wertes führen. Wichtiger für den Flammenschutz sind andere Mechanismen, wie Gasphasenmechanismen, die zur Verstärkung ihrer Wirkung durchaus auch mit einer Zunahme der Vernetzungen oder mit einer Zurückdrängung der Fragmentierungsreaktionen gekoppelt sein dürfen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Untersuchungen zur Entflammbarkeit von PVC haben gezeigt, dass der Zusatz von ZnS und anderen Metallverbindungen oder Metallen sich flammhemmend und rauchmindernd bei der thermooxidativen Zersetzung des Polymers auswirkt.

Eine intensive Literaturrecherche und die Ergebnisse von Voruntersuchungen führten zu der Vermutung, dass eine Beeinflussung der Abbaureaktionen erfolgen muss, die je nach zugesetztem Stoff nach zwei möglichen Mechanismen verlaufen kann. Die erste Möglichkeit ist die Bildung von flüchtigen Metallchloriden, die als hochdichtes Gas auf der Polymeroberfläche liegen und so den Reaktionsverlauf beeinflussen. Sb_2O_3 , als häufig eingesetztes Flammschutzmittel in PVC, reagiert gemäß diesem Mechanismus. Andere Zusätze, wie auch ZnS, verbleiben in der kondensierten Phase und beeinflussen den Ablauf der Dehydrochlorierungsreaktionen dort. Es wird angenommen, dass sie die stattfindenden Sekundärreaktionen so beeinflussen, dass Vernetzungsreaktionen gefördert und Fragmentierungen verdrängt werden. Ein gut vernetzter Thermolyserest wäre dann diffusionshemmend und würde aufgrund seiner besseren Stabilität im zweiten Zersetzungsschritt der Thermolyse von PVC die Abgabe brennbarer Gase erschweren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Auswirkung von anorganischen Zusatzstoffen, besonders von ZnS, auf die Sekundärreaktionen der Dehydrochlorierung untersucht werden. Wichtige Einflüsse durch die Atmosphäre sollten herausgestellt werden. Durch den Vergleich verschiedener Proben mit unterschiedlichen Zusätzen sollte eine Aussage über den Einfluss der Additive erleichtert werden. Die Ergebnisse sind wichtig, um die Wirksamkeit von Vernetzungen zur Ausnutzung für den Flammschutz bewerten zu können.

Als Voruntersuchung wurden elementanalytische Betrachtungen zur Verteilung von zugesetzten anorganischen Stoffen beim thermischen Abbau von PVC durchgeführt. Die quantitative Bestimmung des Schwefels in den Thermolyseresten ZnS-haltiger Proben gibt keinen Hinweis auf eine Beteiligung des Schwefels an den Abbaureaktionen von PVC. Eine vollständige Klärung dieser Frage konnte nicht herbeigeführt werden. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Proben und ihrer Thermolysereste nach einer Behandlung bei 300 °C bestätigen die Ergebnisse der Elementanalysen und ergeben Unterschiede in der Beschaffenheit der Thermolysereste. ZnS-haltige Rückstände erscheinen

geschlossen, während Sb_2O_3 -haltige Proben Reste mit Querschnitten bilden, die porös und mit Rissen versehen sind. Zusätzlich konnte die Reaktivität von Sb_2O_3 in PVC anschaulich gemacht werden. ZnS ist zwar weniger reaktiv, beeinflusst aber dennoch die Abbaureaktionen an den Phasengrenzflächen zum Polymer.

Zur Auswertung des makroskopischen Verhaltens während der thermischen Belastung wurde eine Anlage zur gleichzeitigen Videoüberwachung mehrerer Proben entwickelt. Um vergleichende Betrachtungen zu ermöglichen, wurde die Probenauswahl erhöht. Mehrere Zusätze mit unbekanntem Verhalten und eine Konzentrationsreihe von ZnS in PVC ergaben den Probensatz, der für alle folgenden Untersuchungen verwendet wurde. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die ZnS -haltigen Proben sich bei der Thermolyse anders verhalten als die übrigen Proben. Hauptsächlich die ZnS -haltigen Proben vergrößern ihr Volumen, bilden Blasen und wirken gasundurchlässig, während andere Proben erscheinen, als würde der Gasaustausch mit der Atmosphäre gefördert. Eine Stabilisierung des PVC-Polymers durch ZnS konnte beobachtet werden, da sich die Temperatur der ersten sichtbaren Zersetzung bei Proben mit ZnS erhöhte. Weiterhin konnte eine Beschleunigung der HCl -Eliminierung durch Sauerstoff festgestellt werden.

Da sich die Proben mit unterschiedlichen Zusätzen im makroskopischen Verhalten bei der Thermolyse unterscheiden, sollten mit Hilfe der IR-Spektroskopie Unterschiede im molekularen Verhalten festgestellt werden. Deshalb wurde eine beheizbare Zelle entwickelt, welche eine IR-spektrometrische Analyse bei gleichzeitigem Aufheizen der Probe auf bis zu $320\text{ }^\circ\text{C}$ erlaubt. Leider war eine Verfolgung von Vernetzungsreaktionen nicht direkt möglich. Eine quantitative Auswertung gelang wegen des Fehlens temperaturstabiler interner Standards ebenfalls nicht. Der Konzentrationsvergleich sich bildender und abbauender Strukturen konnte aber Hinweise darauf liefern, dass tatsächlich Vernetzungsreaktionen stattfinden. Interessanterweise wurden auch Hinweise auf zunehmende Vernetzungsreaktionen beim Zusatz von Sb_2S_3 und Sb_2O_3 in sauerstoffhaltiger Atmosphäre beobachtet. Die Proben mit Zn und Sn verhielten sich auffällig, so dass ein abweichender Mechanismus der Dehydrochlorierung zur Diskussion gestellt werden muss. Der Einfluss von Sauerstoff konnte erneut bestätigt werden. Weiterhin wurde deutlich, dass zusätzliche Vernetzungen in Gegenwart von Sauerstoff stattfinden können.

Leider konnte eine Zunahme von Vernetzungsreaktionen bei der thermooxidativen PVC-Zersetzung in Gegenwart von Sb_2O_3 mit der Thermogravimetrie nicht bestätigt werden. Mit einer intensiven Auswertung der DTG-Kurven über den gesamten Zersetzungsbereich konnte eine Metallchloridbildung speziell bei der Zn-haltigen Probe sichtbar gemacht werden. Unter Zuhilfenahme der IR-Ergebnisse muss für diese Probe und für die Probe mit Sn eine Reduktion des Polyenrestes in Betracht gezogen werden. Anhand der DTG-Peak-Form konnte bei einigen Proben die Verdrängung von Fragmentierungsreaktionen nachgewiesen werden. Besonders betroffen waren die ZnS-haltigen Proben, wobei ein Zusammenhang mit der Additivkonzentration festgestellt werden konnte. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich in Abhängigkeit von dem Verlauf des Dehydrochlorierungsschrittes die zweite Abbaustufe von PVC unter Luft oberhalb von 400 °C individuell unterscheidet. Dies kann als direkte Folge der unterschiedlich stark ausgeprägten Vernetzungsreaktionen betrachtet werden, und ist ein Hinweis darauf, dass eine zunehmende Vernetzung sich auf die Entflammbarkeit des Polymers auswirken kann. Bei höher vernetzten Resten konnte eine Verschiebung der zweiten Stufe zu höheren Temperaturen beobachtet werden.

Die bislang erlangten Hinweise wurden mit kinetischen Betrachtungen bestätigt, die aus der Auswertung thermogravimetrischer Daten erhalten wurden. Eine leichte Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Fragmentierungsreaktionen unter Argon erfahren nach dieser Auswertemethode nur die ZnS-haltigen Proben. Die anderen Zusätze wirken sich nicht aus oder destabilisieren den Polymerrest nach der Dehydrochlorierung eher. Eine Änderung dieses Verhaltens wird beim Wechsel der Atmosphäre zu synthetischer Luft beobachtet. Die Stabilisierung des Restes durch ZnS wird sehr viel stärker, so dass ein Synergismus zwischen der Vernetzungswirkung von Sauerstoff und ZnS angenommen werden muss. Mit Ausnahme von Sn wirken unter Luft alle Zusätze vernetzungsfördernd und erhöhen im Vergleich zur Referenzprobe die Aktivierungsenergie der Fragmentierung. Mit Hilfe der kinetischen Analyse wurde interessanterweise nochmals eine Stabilisierung des Polymers durch den Zusatz von ZnS beobachtet.

Der Vergleich der Ergebnisse mit den LOI-Werten beweist, dass die Förderung von Vernetzungsreaktionen nur geringfügige Auswirkungen auf den Flammenschutz der Proben hat. Proben mit effektiven Vernetzungsreagenzien, wie ZnS in allen Konzentrationen, bewirken nur geringe oder keine Erhöhungen des LOI, während Sb_2O_3 und Sb_2S_3 oder Sn effektive

Erhöhungen bewirken. Diese Zusätze verhalten sich im Hinblick auf eine Steigerung der Vernetzung unterschiedlich.

Es bleiben offene Fragen speziell zum zweiten Schritt der PVC-Zersetzung, in dem der Hauptteil der brennbaren Substanzen entsteht. Thermogravimetrische Untersuchungen mit gekoppelter massenspektrometrischer oder infrarotspektrometrischer Detektion der Thermolysegase könnten Auswirkungen der Zusätze auf diese Abbaustufe herausfinden. ^{33}S -Festkörper-NMR-Untersuchungen sollten aufklären ob der sulfidische Schwefel in PVC-Thermolyseresten spezielle Funktionen erfüllt und bei der Zersetzung oder der Stabilisierung von PVC eine Rolle spielt. Die mögliche Stabilisierung durch den Zusatz von ZnS sollte unter Zuhilfenahme von Proben aus nicht stabilisiertem PVC untersucht werden. Von Interesse ist ebenfalls die synergistische Vernetzungswirkung von ZnS und Sauerstoff, die einer mechanistischen Untersuchung bedarf.

7 Literaturverzeichnis

- [1] C. McNeill, L. Memetea, M. H. Mohammed, A. R. Fernandes, P. Ambidge
Polym. Degrad. Stab. **62** 145-155 (1998)
- [2] G. Binder
Brandschutz **2** 93-97 (1994)
- [3] „Wissenswertes über PVC“
PVCplus Kommunikations GmbH Deutschland u. PVCH Arbeitsgemeinschaft der
Schweizerischen Industrie, Produktinformationen Nr.1, Februar 2000
- [4] „Volkswirtschaftliche Daten und Fakten zu PVC“
Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V. (AgPU), PVC aktuell, Januar 2000
- [5] “PVC: Daten Fakten Perspektiven”
Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt (AgPU) u. Verband Kunststoffherzeugender
Industrie (VKE), PVC 62kD, September 1997
- [6] J. Müller
“Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Polyvinylchlorid unter dem
Einfluss von Metallchloriden“, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3474,
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7, 1997
- [7] L. Nass
„Encyclopedia of PVC“, Dekker Verlag, New York, 1977
- [8] DIN Deutsches Institut für Normung
„Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen; Begriffe Anforderungen und
Prüfungen“
DIN 4102 Teil 1, Mai 1981
- [9] American Society for Testing and Materials,
“Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support
Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)”
ANSI/ASTM D2863-00, 12/2000

- [10] DIN Deutsches Institut für Normung
"Bestimmung des Brennverhaltens durch den Sauerstoff-Index"
DIN EN ISO 4589-2, Sept. 1999
- [11] N. Khalturinskij, A. Antonov
"The Polymeric Materials Encyclopedia - Fire Retardants – Antimony-Containing",
CRC Press, 1996
- [12] J. J. Pitts, P. H. Scotts, D. G. Powell
J. Cell. Plast. **1** 35-37 (1970)
- [13] J. J. Pitts
J. Fire Flammability **3** 51-84 (1972)
- [14] D. O. Hummel
Spectrochim. Acta **41A** 279-290 (1985)
- [15] D. M. Price, D. J. Hourston
Encyclopedia of Analytical Chemistry – Applications of Instrumental Methods, **9**,
8094-8105, Wiley Chichester, 2000
- [16] E. J. Arlman
J. Polym. Sci. **12** 547-558 (1954)
- [17] J. Lämmel, J. W. Washall
GIT Fachz. Lab. **5** 430-433 (1993)
- [18] S. Yamaguchi, J. Hirano, Y. Isoda
J. Anal. Appl. Pyrol. **12** 293-300 (1987)
- [19] R. P. Lattimer
J. Anal. Appl. Pyrolysis **31(14)** 203-225 (1995)
- [20] T. Kuroki, T. Sawaguchi, S. Niikuni, T. Ikemura
Macromolecules **15** 1460-1464 (1982)
- [21] M. Paabo, B. C. Levin
Fire Mater. **11** 55-70 (1987)

-
- [22] K. Popov-Pergal, M. Pergal, D. Babic, M. Marinovic-Cincovic, R. Jovanovic
Polym. Degrad. Stab. **67(3)** 547-552 (2000)
- [23] X. Jin, L. Huang, Y. Shi, S. Yang, A. Hu
J. Anal. Appl. Pyrolysis **64(2)** 395-406 (2002)
- [24] H.H.G. Jellinek
"Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers", Elsevier Amsterdam, 1978
- [25] G. Montaudo, C. Puglisi
Polym. Degrad. Stab. **33** 229-262 (1991)
- [26] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung
J. Anal. Appl. Pyrolysis **50** 77-101 (1999)
- [27] D. Braun, M. Thallmaier
Makromol. Chem. **99** 59-75 (1966)
- [28] D. Braun, F. Weiss
Makromol. Chem. **13** 67-78 (1976)
- [29] W. C. Geddes
Rubber Chem. Technol. **40** 177-216 (1967)
- [30] T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsanyi, F. Tudos
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **15** 853-864 (1977)
- [31] E. D. Owen, M. Shah, M. V. Twigg
Polym. Degrad. Stab. **51** 151-158 (1996)
- [32] M. Onozuka, M. Ashina
J. Macromol. Sci.- Revs. Macromol. Chem. **C3(2)**, 235-280 (1969)
- [33] R. P. Lattimer, W. J. Kroenke
J. Appl. Polym. Sci. **26** 1191-1210 (1981)
- [34] D. L. Gerrard, W. F. Maddams
Macromolecules **10(6)** 1221-1224 (1977)

-
- [35] S. Otani
Carbon **3** 31-38 (1965)
- [36] M. Blaszo
J. Anal. Appl. Pyrolysis **32(14)** 7-18 (1995)
- [37] W. H. Starnes, L. D. Wescott, W. D. Reents, R. E. Cais, G. M. Villacorta, I. M. Plitz, L. J. Anthony
Org. Coatings Plast. **46** 556-561 (1982)
- [38] I. C. McNeill
Makromol. Chem. **117**, 265-268 (1968)
- [39] M. Thallmaier, D. Braun
Makromol. Chem. **108** 241-254 (1967)
- [40] G. Ocskay, J. Levai, Z. Nyitrai, E. Szabados, F. Varfalvi
Eur. Polym. J. **10** 1121-1125 (1974)
- [41] G. Ocskay, J. Levai
Eur. Polym. J. **10** 1127-1132 (1974)
- [42] G. Talamini, G. Pezzin
Makromol. Chem. **39** 26-38 (1960)
- [43] R. Bacaloglu, M. Fisch
Polym. Degrad. Stab. **45** 301-313 (1994)
- [44] R. Bacaloglu, M. Fisch
Polym. Degrad. Stab. **45** 315-324 (1994)
- [45] R. Bacaloglu, M. Fisch
Polym. Degrad. Stab. **45** 325 (1994)
- [46] H. H. Jellineck
“Degradation and Stabilization of Polymers”, Elsevier, New York, 1989
- [47] J. Wypych
„Polyvinyl Chloride Degradation“, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985

-
- [48] K. S. Minsker, S. V. Kolesov, G. E. Zaikov
„Degradation and Stabilization of Vinyl Chloride Based Polymers“, Pergamon
Press, Oxford, 1988
- [49] A. A. Yassin, M. W. Sabaa
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. **C30** 491-558 (1990)
- [50] D. Braun
Pure Appl. Chem. **53** 549-566 (1987)
- [51] W. H. Starnes
Dev. Polym. Deg. **3** 135-171 (1981)
- [52] A. K. Mukherjee, A. J Gupta
J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. **C20** 309 (1981)
- [53] W. C. Geddes
Eur. Polym. J. **3** 747-765 (1967)
- [54] F. Tudos, T. Kelen, T. T. Nagy
Dev. Polym. Degrad. **2** 187-211 (1979)
- [55] G. Palma, M. Carezza
J. Appl. Polym. Sci. **16** 2485-2501 (1972)
- [56] D. Braun
Gummi, Asbest, Kunststoffe **24** 1116-1122 (1971)
- [57] T. Kelen, G. Balint, G. Galambos, F. Tudos
Eur. Polym. J. **5** 597-616 (1969)
- [58] F. Tudos, T. Kelen
Macromol. Chem. **8** 393-412 (1973)
- [59] A. Guyot, J. P. Benevise, Y. Trambouze
J. Appl. Polym. Sci. **6(19)** 103-110 (1962)
- [60] K. B. Abbas, R. L. Laurence
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **13** 1889-1899 (1975)

-
- [61] B. B. Troitskii, L. S. Troitskaya, V. N. Mayakov, A. F. Lapaev
J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed. **42** 1347-1361 (1973)
- [62] R. Bacaloglu, M. Fisch
Polym. Degrad. Stab. **47** 9-32 (1995)
- [63] R. Bacaloglu, M. Fisch
Polym. Degrad. Stab. **47** 33-57 (1995)
- [64] E. Martinsson, T. Hjertberg, E. Sörvik
Macromolecules **21** 136-141 (1988)
- [65] L. Dean, Z. Dafei, Z. Deren
Polym. Degrad. Stab. **22** 31-41 (1988)
- [66] T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsanyi, F. Tudos
Polym. Bull. **2** 77-82 (1980)
- [67] K. B. Abbas, E. M. Sörvik
J. Appl. Polym. Sci. **17** 3577-3594 (1973)
- [68] T. T. Nagy, B. Turcsanyi, T. Kelen, F. Tudos
React. Kinet. Catal. Lett., **8(1)** 7-11 (1978)
- [69] K. S. Minsker, V. V. Lisitskii, G. E. Zaikov
Vysikomol. Soedin **A23** 483-497 (1981)
- [70] D. E. Winkler
J. Polym. Sci. **35** 3-16 (1959)
- [71] W. H. Starnes, D. Edelson
Macromolecules **12(5)** 797-802 (1979)
- [72] W. Bengough, M. Onozuka
Polymer **6** 625-634 (1965)
- [73] R. Salovey, H. E. Blair
J. Appl. Polym. Sci. **14**, 713-721 (1970)

- [74] A. Guyot, M. Bert, A. Michel, R. Spitz
J. Polym. Sci. A1 **8** 1596-1599 (1970)
- [75] V. P. Gupta, L. E. St. Piere
J. Polym. Sci. A1 **8** 37-48 (1970)
- [76] A. Liebmann, J. F. Reuwer, K. A. Gollatz, C.D. Naumann
J. Polym. Sci. A1 **9** 1823-1833 (1971)
- [77] B. Rånby, J. F. Rabek, G. Canbäck
J. Macromol. Sci.-Chem. **A12(4)** 587-608 (1978)
- [78] C. H. Stapfer, J. D. Granick
J. Polym. Sci. Part A1 **9** 2625-2636 (1971)
- [79] H. Zuoyun, H. Xingzhou, S. Gang
Polym. Degrad. Stab. **24** 127-135 (1989)
- [80] W. J. Bengough, I. K. Varma
Eur. Polym. J. **2** 49-59 (1966)
- [81] M. Zafar, R. Mahmood
Eur. Polym. J. **12** 333-335 (1976)
- [82] R. H. DeWolfe, W. G. Young
Chem. Rev. **56** 755-901 (1956)
- [83] A. Streitwieser
Chem. Rev. **56** 573-752 (1956)
- [84] F. A. Carey, R. J. Sundberg
„Organische Chemie“, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995
- [85] T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsanyi, F. Tudos
Angew. Makromol. Chem. **66** 193-202 (1978)
- [86] B. Pukánszky, T. T. Nagy, T. Kelen, F. Tudos
J. Appl. Polym. Sci. **27** 2615-2623 (1982)

- [87] D. Braun
Pure Appl. Chem. **26** 173-192 (1971)
- [88] G. A. Razuvaev, L. S. Troitskaya, B. B. Troitskii
J Polym. Sci., Part A1 **9** 2673-2688 (1971)
- [89] T. Van Hoang, A. Michel, A. Guyot
Polym. Degrad. Stab. **4** 213-222 (1982)
- [90] J. F. Rabek, J. Lucki, H. Kereszeti, T. Hjertberg, Qu Bao Jun
J. Appl. Polym. Sci. **39** 1569-1586 (1990)
- [91] Z. Mayer
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C **10** 263-292 (1974)
- [92] Y. Shindo, T. Hirai
Makromol. Chem. **155** 1-16 (1972)
- [93] A. R. Amer, J. S. Shapiro
J. Macromol. Sci. - Chem. A **14(2)**, 185-200 (1980)
- [94] R. A. Hofman, R. B. Woodward
J. Amer. Soc. **87** 2045-2048 (1974)
- [95] T. Ito, H. J. Shirakawa, S. Ikeda
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **13** 1943-1950 (1975)
- [96] T. Hjertberg, E. M. Sorvik
J. Appl. Polym. Sci. **22** 2415-2426 (1978)
- [97] A. Guyot, M. Bert
J. Appl. Polym. Sci. **17** 753-768 (1973)
- [98] F. Tudos, T. Kelen, T. T. Nagy, B. Turcsanyi
Pure Appl. Chem., **38** 201-226 (1974)
- [99] T. Kelen, T. T. Nagy, F. Tudos
React. Kinet. Catal. Lett. **1(1)** 93-97 (1974)

- [100] R.M. Lum
J. Appl. Polym. Sci. **23** 1247-1263 (1979)
- [101] M. Blazso, E. Jakab
J. Anal. Appl. Pyrol. **49** 125-143 (1999)
- [102] M. M. O'Mara
Pure Appl. Chem. **49** 649-660 (1977)
- [103] R. P. Lattimer, W. J. Kroenke
J. Appl. Polym. Sci. **25** 101-110 (1980)
- [104] R. P. Lattimer, W.J. Kroenke
J. Appl. Polym. Sci. **27** 1355-1366 (1982)
- [105] R. P. Lattimer, W.J. Kroenke
J. Appl. Polym. Sci. **27** 3633-3636 (1982)
- [106] J. C. W. Chien, P. C. Uden, J. L. Fan
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **20** 2159-2167 (1982)
- [107] "Römpp Chemie Lexikon"
9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992
- [108] E. P. Chang, R. Salovey
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **12** 2927-2941 (1974)
- [109] T. Kelen, B. Ivan, T. T. Nagy, B. Turcsanyi, F. Tudos, J. P. Kennedy
Polymer Bulletin **1** 79-84 (1978)
- [110] L. Lecomte, M. Bert, A. Michel, A. Guyot
Am. Chem. Soc. / Div. Org. Plast. Chem. **36** 732-737 (1975)
- [111] L. Lecomte, M. Bert, A. Michel, A. Guyot
J. Macromol. Sci. – Chem A **11** 1467-1489 (1977)
- [112] M. Bert, A. Michel, A. Guyot
Fire Res. **1** 301-311 (1978)

- [113] W. J. Kroenke
J. Appl. Polym. Sci. **26** 1167-1190 (1981)
- [114] Bin Li
Polym. Degrad. Stab. **68** 197-204 (2000)
- [115] Bin Li
Polym. Degrad. Stab. **74** 195-199 (2001)
- [116] M. Blazso, E. Jakab
J. Anal. Appl. Pyrol. **49** 125-143 (1999)
- [117] D. Edelson, V. J. Kuck, R. M. Lum, E. Scalco, W. H. Starnes
Combust. Flame **38** 271-283 (1980)
- [118] E. D. Owen, K. J. Msayib
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **27** 399-408 (1989)
- [119] Z. Ahmad, M. Saleem, G. Sarwar
J. Chem. Soc. Pak. **6(3)** 191-195 (1984)
- [120] D. P. N. Satchell
Chem. Rev. **69(3)** 251-278 (1969)
- [121] J. Müller, G. Dongmann, C. G. B. Frischkorn
J. Anal. Appl. Pyrolysis **43** 157-168 (1997)
- [122] T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsanyi, F. Tudos
Plaste u. Kaut. **23** 894-896 (1976)
- [123] T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsanyi, F. Tudos
React. Kinet. Catal. Lett. **5(3)** 303-307 (1976)
- [124] B. Ivan, B. Turcsanyi, T. Kelen, F. Tudos
Angew. Makromol. Chem. **189** 35-49 (1991)
- [125] A. O. Peters, M. Turoti, J. B. Adeniyi
Polym. Degrad. Stab. **50** 175-182 (1995)

- [126] Guyot, A., Benevise, J.P.
J. Appl. Polym. Sci., **6** 489-495 (1962)
- [127] W. Jasching
Kunststoffe **52** 458-463 (1962)
- [128] A. Rieche, A. Grimm, H. Mucke
Kunststoffe **52** 265-268 (1962)
- [129] W. J. Bengough, H. M. Sharpe
Makromol. Chem. **66** 31-44 (1963)
- [130] W. C. Geddes
Rubber Chem. Tech. **40** 177-215 (1967)
- [131] D. Braun, R. F. Bender
Eur. Polym. J. (Suppl.) **5** 269-283 (1969)
- [132] B. Ivan, T. T. Nagy, K. Kelen, B. Turesanyi, F. Tudos
Polym. Bull. **2(1)** 83-88 (1980)
- [133] A. Ballistreri, G. Montaudo, C. Puglisi, E. Scamporrino
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **19** 1397-1408 (1981)
- [134] Z. Dobkowski, E. Rudnik
J. Thermal Anal. **48** 1393-1400 (1997)
- [135] G. P. Ravanetti, M. Zini
Thermochim. Acta **207** 53-64 (1992)
- [136] R. E. Lyon
Polym. Degrad. Stab. **61** 201-210 (1998)
- [137] A. Jimenez, J. Lopez, L. Torre, J. M. Kenny
J. Appl. Polym. Sci. **73** 1069-1079 (1999)
- [138] A. Marcilla, M. Beltrán
Polym. Degrad. Stab. **53** 251-260 (1996)

- [139] A. Marcilla, M. Beltrán
Polym. Degrad. Stab. **53** 261-268 (1996)
- [140] Z. Ahmad, W. Manzoor
J. Thermal Anal. **38** 2349-2357 (1992)
- [141] J. G. Dunn
"Encyclopedia of Analytical Chemistry – Theory and Instrumentation"
15, 13206-13226, Wiley Chichester 2000
- [142] J. R. McCallum, J. Tanner
Eur. Polym. J. **6** 907-917 (1970)
- [143] Softwarehandbuch für Netzsch Thermokinetics
Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Germany, 1999
- [144] J. Opfermann
J. Thermal Anal. **60** 641-658 (2000)
- [145] E. Kaisersberger, J. Opfermann
LaborPraxis **4** 360 (1992)
- [146] A. I. Lesnikovich, S. V. Levchik, V. S. Gusler
Thermochim. Acta **77** 357 (1984)
- [147] H. L. Friedman
J. Polym. Sci.-C **6** 183-195 (1964)
- [148] T. Ozawa
Bul. Chem. Soc. Jap. **38** 1881-1886 (1965)
- [149] J. H. Flynn, L. A. Wall
Polym. Lett. **4** 323-328 (1966)
- [150] A. W Coats, J. P. Redfern
Nature **201** 68-69 (1964)
- [151] C. D. Doyle
J. Appl. Polym. Sci. **6** 639-642 (1962)

- [152] J. R. MacCallum, J. Tanner
Eur. Polym. J. **6** 1033-1039 (1970)
- [153] A. Doktor
„Untersuchungen zum Mechanismus des Flammenschutzes von PVC durch Zinksulfid“
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 1998
- [154] P. Kratchovil
„Classical Light Scattering From Polymer Solutions“, Elsevier Science, Amsterdam, 1987
- [155] M. Huglin
„Light Scattering From Polymer Solutions“, Academic Press, London, 1972
- [156] U. Großpietsch
„Größenbestimmung, Syntheseoptimierung und Polymerhüllen-Charakterisierung an Nanokapseln“
Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 2002
- [157] DIN Deutsches Institut für Normung
„Thermische Analyse (TA); Differenzthermoanalyse (DTA); Grundlagen“
DIN 51 007, Juni 1994
- [158] DIN Deutsches Institut für Normung
„Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren; Thermische Analyse; Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK), DIN 53 765,
- [159] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga
„Methoden der Thermischen Analyse“, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1989
- [160] H.-M. Kuß
CLB **42** 11 (1991)
- [161] H.-M. Kuß
Fresenius J. Anal. Chem. **343** 788-793 (1992)

- [162] K. Camman
„Instrumentelle Analytische Chemie“, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg,
Berlin, 2001
- [163] D. A. Skoog, J. L. Leary
„Instrumentelle Analytik“, 1. Auflage, Springer Verlag Berlin, New York, 1996
- [164] J. Kupka, M. Luitjens, V. Grinewitschus, K. Dalsäß
Fresenius Z. Anal. Chem. **347** 87-91 (1993)
- [165] M. Luitjens, J. Kupka, D. Gherban, E. Baumgarten
Fresenius Z. Anal. Chem. **357** 582-588 (1997)
- [166] J. Wylamrzy, A. Golloch, J. Kupka
CLB **10** 368-375 (2002)
- [167] L. Reimer, G. Pfefferkorn
„Raster-Elektronenmikroskopie“, 2. Auflage, Springer Verlag Heidelberg, New
York, 1977
- [168] P. F. Schmidt
„Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse“, 1. Auflage,
Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
- [169] H. Günzler, H. M. Heise
„IR-Spektroskopie“, 3. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, Dortmund, 1996
- [170] Beltrán, M., Marcilla, A.
Eur. Polym. J. **33(7)** 1135-1142 (1997)
- [171] DIN Deutsches Institut für Normung
“Thermische Analyse (TA), Thermogravimetrische Analyse (TGA)“
DIN 51006, Januar 2000
- [172] W. Wendtland
”Thermal Analysis, Chemical Analysis”, 3. Auflage, **Band 19**, Wiley Interscience,
New York, 1986

- [173] A. Kettrup
Analytiker-Taschenbuch, **4** 85-106 (1984)
- [174] A.F Holleman, E. Wiberg
„Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 33. Auflage, Walter de Gruyter Berlin,
New York, 1985
- [175] W. Gottwald
„Statistik für Anwender“, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2000
- [176] DIN Deutsches Institut für Normung
„Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen“
DIN 32 645, Mai 1994
- [177] S. K. Brauman
J. Fire Retard. Chem. **6** 266-275 (1979)
- [178] M. Edge
”Polymers and Rubbers – Applications of Instrumental Methods”, **Volume 9**, 2000
- [179] M. Beltrán, A. Marcilla
Eur. Polym. J. **33(8)** 1271-1280 (1997)
- [180] D. O. Hummel, F. K. Scholl
„Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse“, **Volume 2, Band II/a**, 2. Auflage,
Hanser Verlag, 1978
- [181] M Beltràn, J. C. García, A, Marcilla
Eur. Polym. J. **33(4)** 453-462 (1997)
- [182] S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, A. A. Berens
J. Polym. Sci. A **1** 2621-2650 (1963)
- [183] M. Tasumi, T. Shimanouchi
Spectrochim. Acta **17** 731-754 (1961)
- [184] R. P. Chartoff, T. S. K. Lo, E. R. Harrel, R. J. Roe
J. Macromol. Sci.-Phys. **B20(3)** 287-303 (1981)

-
- [185] S. Thomas
„Enhanced IR-Wizard“
Universität Potsdam, Institut für Chemie
<http://www.chem.uni-potsdam.de/tools/index.html>, Februar 1999
- [186] H. I. Gökçel, D. Balköse, U. Köktürk
Eur. Polym. J. **35** 1501-1508 (1999)
- [187] Z. Vymazal, K. Volka, Z. Vymazalová, L. Mastný, M. W. Sabaa
Eur. Polym. J. **23(4)** 331-335 (1987)
- [188] R. Benavides, M. Edge, N. S. Allen
Polym. Degrad. Stab. **44** 375-378 (1994)
- [189] Q. Su, J. Mao, G. Zhao, M. Zhang
J. Mol. Structure **403** 231-236 (1997)
- [190] D. L. Tabb, J. L. Koenig
Macromolecules **8** 929 (1975)
- [191] G. Holl
“IR-spektroskopische Untersuchung des thermischen Abbaus von Acrylat- und Methacrylat-Copolymeren durch linear temperaturprogrammierte Pyrolyse und Pyrolyse-Chromatographie”
Inaugural-Dissertation, Universität Köln, 1988
- [192] R. T. Morrison, R. N. Boyd,
“Lehrbücher der organischen Chemie“, 3. Auflage, VCH Weinheim, New York, 1986
- [193] K. P. C. Vollhardt
„Organische Chemie“, 1. Auflage, VCH Weinheim, New York, 1988
- [194] C. Anton-Prinet, J. Dubois, G. Mur, M. Gay, L. Auouin, J. Verdu
Polym. Degrad. Stab. **60** 275-281 (1998)
- [195] W. Zhengzhou, W. Ying, E. Metcalfe
J. China University Sci. Tech. **28** 598-604 (1998)

[196] A. L. Petre, P. Budrugaec, E. Segal
Rev. Roumaine Chim. **42(9)** 753-758 (1997)

[197] D. F. Lawson
J. Appl. Polym. Sci. **20** 2183-2192 (1976)

8 Anhang

8.1 Verwendete Geräte, Chemikalien und Gleichungen

8.1.1 Geräte

1. HPLC-Pumpe S 1000 der Firma Sykam
2. HPLC-Probenaufgäbeventil 7125 der Firma Rheodyne
3. Differentialrefraktometer Optilab Multiref 902b der Firma Wyatt Technology
4. Streulichtphotometer-Detektor miniDAWN Tristar von der Firma Wyatt Technology
5. Dynamisches Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter DSC 204 Phoenix[®] und ein TASC 414/3A Controller der Firma Netzsch Gerätebau GmbH
6. FTA Flammability Unit“ der Firma Stanton Redcroft zur LOI-Bestimmung
7. Videokamera Hitachi KP-D50 mit ½''-CCD-Chip
8. Von oben einsehbarer, zylindrischer Ofen, Sonderanfertigung der Firma Schumann Analytische Messtechnik mit symmetrischer Beheizung durch Infrarotstrahler
9. Elektronenmikroskop LEO 1530 FE der Firma LEO Electron Microscopy Ltd.
10. Plasma 40 Emission Spectrometer der Firma Perkin Elmer mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP) als Anregungsquelle; Software: Plasma 400 Software – Color Version 4.10 © 1990
11. Röhrenofen der Firma Heraeus (maximale Temperatur 850 °C)
12. mls 1200 mega der Firma Milestone für den Mikrowellendruckaufschluss mit mega 240 Controller der Firma Milestone
13. Waage AE 240 der Firma Mettler
14. CS30HT-Coulometer der Firma Behr-Labortechnik in Düsseldorf
15. Kugelmühle „Pulverisette 0“ der Firma Fritsch GmbH
16. FT/IR-Spektrometer System 2000 der Firma PerkinElmer
17. Beheizbare IR-Zelle (Eigenanfertigung)
18. Thermowaage STA503 der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH mit Software WinTA 6.0
19. Kinetische Rechensoftware Netzsch Thermokinetics der Firma Netzsch Gerätebau GmbH

8.1.2 Verwendete Chemikalien

Tabelle 8.1 Liste der verwendeten Chemikalien

Substanz	Reinheit	Hersteller	Molare Masse [g/mol]
Tetrahydrofuran	Chromasolv [®]	Riedel-de Haën	72,11
Sb ₂ O ₃	p. a.	Merck	291,50
KBr	Für die IR-Spektroskopie	Merck	119,01
ZnS	Reinst	Riedel-de Haën	97,43
CaCO ₃	p. a.	Merck	100,09
NaOH	p. a.	Riedel-de Haën	40,00
PVC	Purum	Fluka	Low
H ₂ O ₂	30 % p. a.	Fluka	34,02
HCl	37,5 % p. a.	J. T. Baker	36,46
Zn-Standard	1,000 g/l p. a.	Bernd Kraft	65,39
Ca-Standard	1,000 g/l p. a.	Bernd Kraft	40,08
Sb-Standard	1,000 g/l	Bernd Kraft	121,75
HNO ₃	65 % reinst	Merck	63,02

8.1.3 Verwendete Gleichungen zur Statistik

Arithmetischer Mittelwert:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

x_i : Messwert der i-ten Messung

N : Anzahl der Messungen

Standardabweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

x_i : Messwert der i-ten Messung

\bar{x} : Arithmetischer Mittelwert

N : Anzahl der Messungen

Relative Standardabweichung:

$$s_{rel} = \frac{s_x}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

s_x : Standardabweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert

\bar{x} : Arithmetischer Mittelwert

Lineare Regression:

$$y = mx + b \quad \text{(Gleichung der Ausgleichsgeraden)}$$

x : Konzentration

y : Signalwert

m : Steigung (Empfindlichkeit des Verfahrens)

b : Ordinatenabschnitt bei $x = 0$

$$m = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}}$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^N (x_i \cdot y_i) - \left[\frac{\sum_{i=1}^N y_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i}{N} \right]$$

x_i : Konzentrationswert des i-ten Standards

y_i : Signalwert der i-ten Messung

N : Anzahl der Messungen

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N x_i \quad \text{Arbeitsbereichmitte in Konzentrationsrichtung}$$

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^N y_i \quad \text{Arbeitsbereichmitte in Signalrichtung}$$

Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}}$$

R : Korrelationskoeffizient

x_i : Konzentrationswert des i-ten Standards

\bar{x} : Arithmetischer Mittelwert der i Messwerte

y_i : Signalwert der i-ten Messung

\bar{y} : Arithmetischer Mittelwert der i Signalwerte

N : Anzahl der Messungen

R^2 : Bestimmtheitsmaß

Reststandardabweichung der Bezugsgeraden:

$$s_y = \sqrt{\frac{Q_{xx} - \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}}}{N-2}}$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^N (x_i \cdot y_i) - \left[\frac{\sum_{i=1}^N y_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i}{N} \right]$$

- x_i : Messwert der i-ten Messung
 y_i : Signalwert der i-ten Messung
 N : Anzahl der Messungen

Verfahrensstandardabweichung:

$$s_{x0} = \frac{s_y}{m}$$

- s_y : Reststandardabweichung der linearen Regression
 m : Steigung der Ausgleichsgeraden (Empfindlichkeit)

Konzentrationen der Nachweisgrenze:

$$c_{NWG} = \Phi_{N,99} \cdot \frac{s_{Bl}}{m}$$

$\Phi_{N,99}$: Faktor zur Schnellschätzung der Nachweisgrenze mit 99 %iger Sicherheit.

Bei $N=20$ (20 Blindwertmessungen) ist $\Phi_{N,99} = 2,9 \approx 3$

- s_{Bl} : Standardabweichung des Blindwertes
 m : Steigung der Ausgleichsgeraden

8.2 Elementverteilung von Zink, Antimon und Calcium

8.2.1 Widerfindungsraten der Reinsubstanzen

Tabelle 8.2 Bestimmung der Widerfindungsraten von Zn, Ca und Sb beim Mikrowellenaufschluss

Probe	Einwaagen [mg]			Konzentration der Aufschlusslösung [mg/kg]			Standardabweichung [mg/kg]			Widerfindungsrate [%]		
	Sb ₂ O ₃	ZnS	CaCO ₃	Sb	Zn	Ca	Sb	Zn	Ca	Sb	Zn	Ca
R1	3,4	2,4	2,1	2,78	1,63	0,82	0,05	0,06	0,04	98,2	100,9	97,9
R2	3,2	2,0	1,9	2,75	1,31	0,65	0,04	0,08	0,03	103,0	97,3	85,8
R3	2,9	1,6	1,9	2,49	1,02	0,70	0,05	0,02	0,04	102,9	94,9	91,9
R4	3,1	2,3	1,8	2,55	1,56	0,62	0,10	0,03	0,02	98,43	101,2	85,7
Mittelwert										100,6	98,59	90,3
Standardabweichung										2,7	3,0	5,8
relative Standardabweichung [%]										2,7	3,1	6,4

8.2.2 Zink-, Antimon- und Calciumbilanz

Tabelle 8.3 Zink-, Calcium und Antimongehalte der Absorptionslösungen nach der PVC-Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen

Thermolysetemperatur [°C]	Probenbezeichnung	Ca-Gehalt [% d. Einwaage]	Sb-Gehalt [% d. Einwaage]	Zn-Gehalt [% d. Einwaage]
150	P1	0	0,2	0
	P2	0	0,1	0
	P3	0	0,2	0
	P4	0	0,1	0
300	P1	0	0,1	0
	P2	0,1	5,7	0
	P3	0	2,0	0
	P4	0	0,1	0
450	P1	0	0,2	0
	P2	0	6,1	0
	P3	0	2,5	0
	P4	0	0,3	0
600	P1	0	0,8	0,3
	P2	0	6,1	0,1
	P3	0	3,8	0,2
	P4	0	0,4	0

Tabelle 8.4 Zink-, Calcium und Antimon Gehalte der Thermolyserückstände der PVC-Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen

Thermolysetemperatur [°C]	Probenbezeichnung	Ca-Gehalt [% d. Einwaage]	Sb-Gehalt [% d. Einwaage]	Zn-Gehalt [% d. Einwaage]
22	P1	1,5	0	6,6
	P2	1,5	8,0	0,1
	P3	1,7	4,7	3,6
	P4	1,7	0	0,1
150	P1	1,7	0	5,4
	P2	1,5	7,9	0,1
	P3	1,5	4,7	3,2
	P4	2,5	0	0,1
300	P1	1,1	0	5,4
	P2	1,5	0,1	0
	P3	2,0	0,1	4,0
	P4	2,3	0	0,1
450	P1	1,8	0	6,2
	P2	1,4	0	0
	P3	1,9	0,1	3,7
	P4	2,4	0	0,1
600	P1	1,5	0	4,3
	P2	1,5	0	0,1
	P3	1,6	0,1	2,2
	P4	1,6	0	0,1

8.2.3 Schwefelgehalte der festen Thermolyserückstände

Tabelle 8.5 Ergebnisse der coulometrischen Schwefelbestimmung thermisch behandelter PVC-Proben

Thermolysetemperatur [°C]	Schwefelgehalt [% der Einwaage]						
	P4	NP1	NP2	NP3	NP5	P1	Probe 10
22	0,109	0,405	0,577	0,903	1,345	3,226	2,283
200	0,099	0,397	0,565	0,763	1,332	2,590	1,210
300	0,034	0,148	0,502	1,149	1,149	2,540	0,884
450	0,016	0,177	0,307	1,072	1,072	2,003	0,515

8.3 Fotografien der visuellen Analyse der PVC-Zersetzung

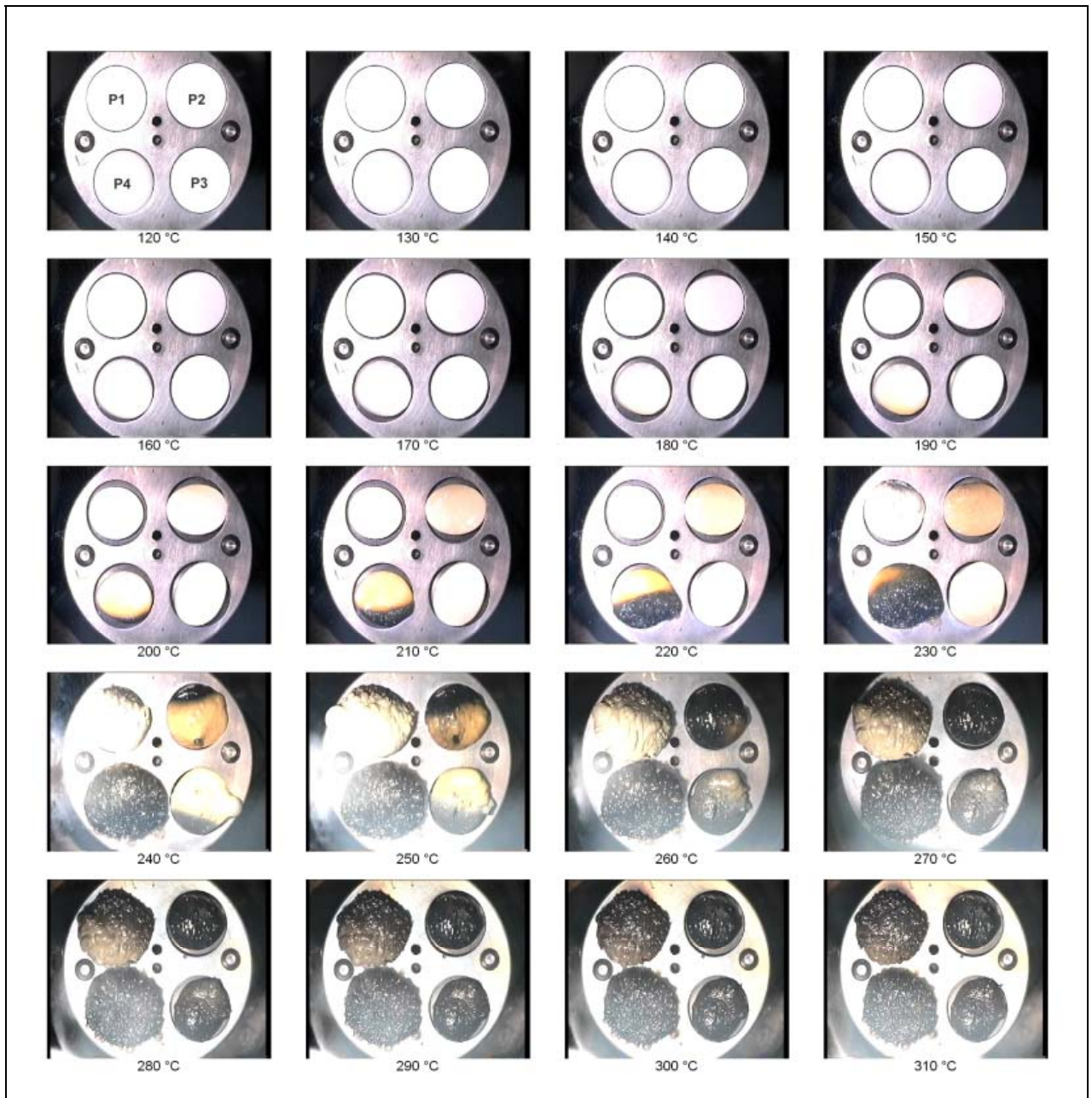


Abbildung 8.1 Thermische Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter Argon

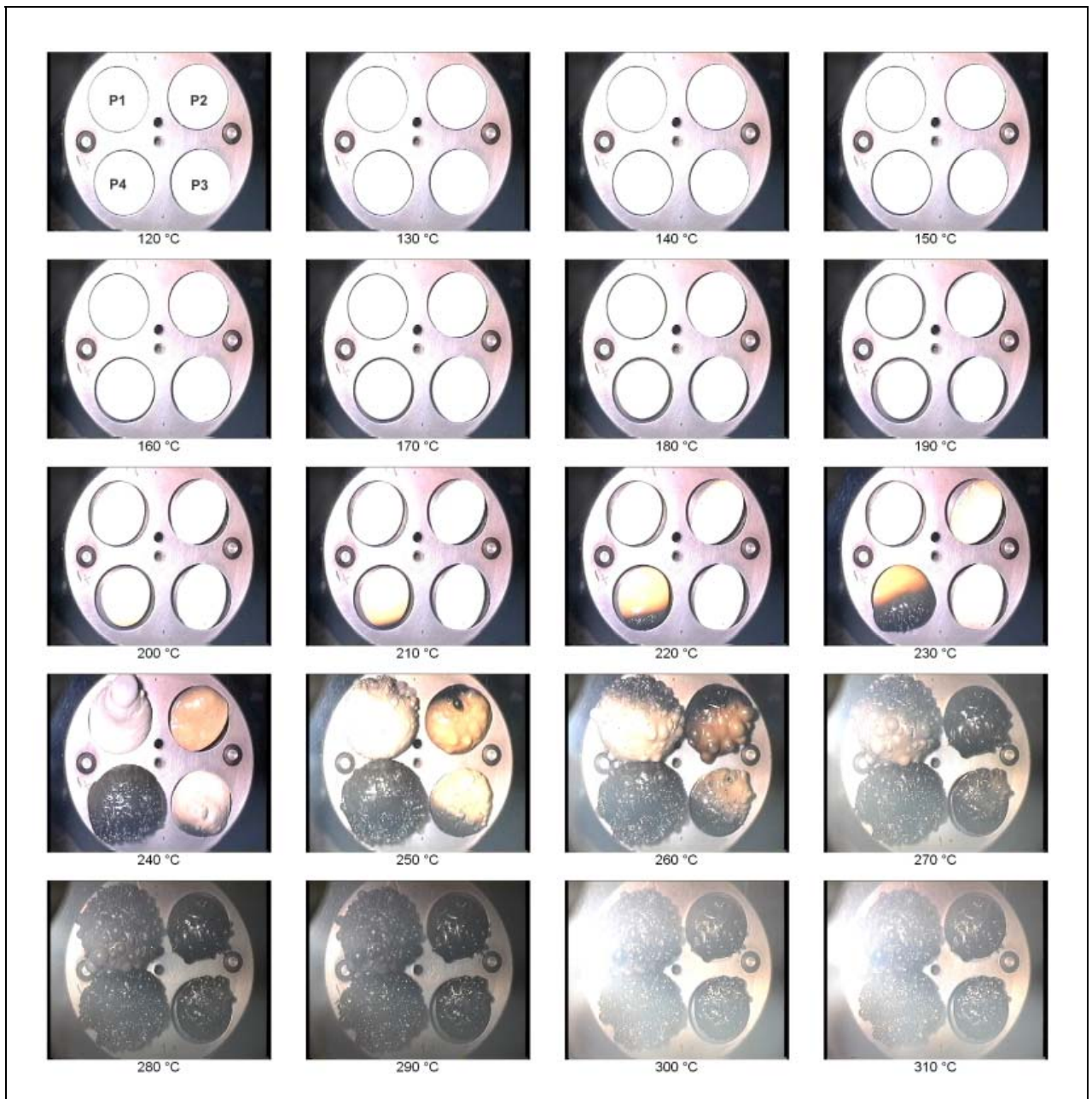


Abbildung 8.2 Thermooxidative Zersetzung von P1, P2, P3 und P4 unter synthetischer Luft

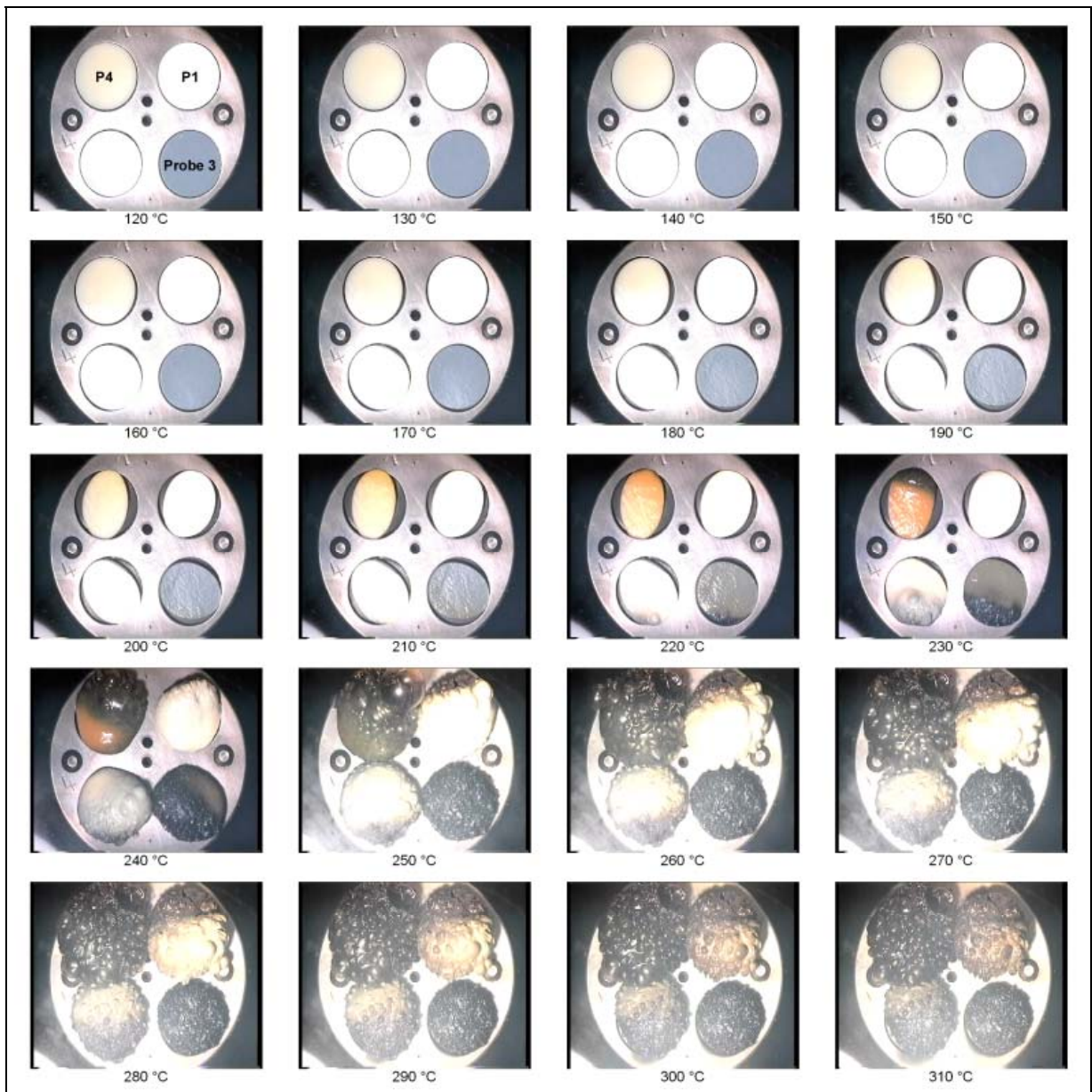


Abbildung 8.3 Thermische Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter Argon

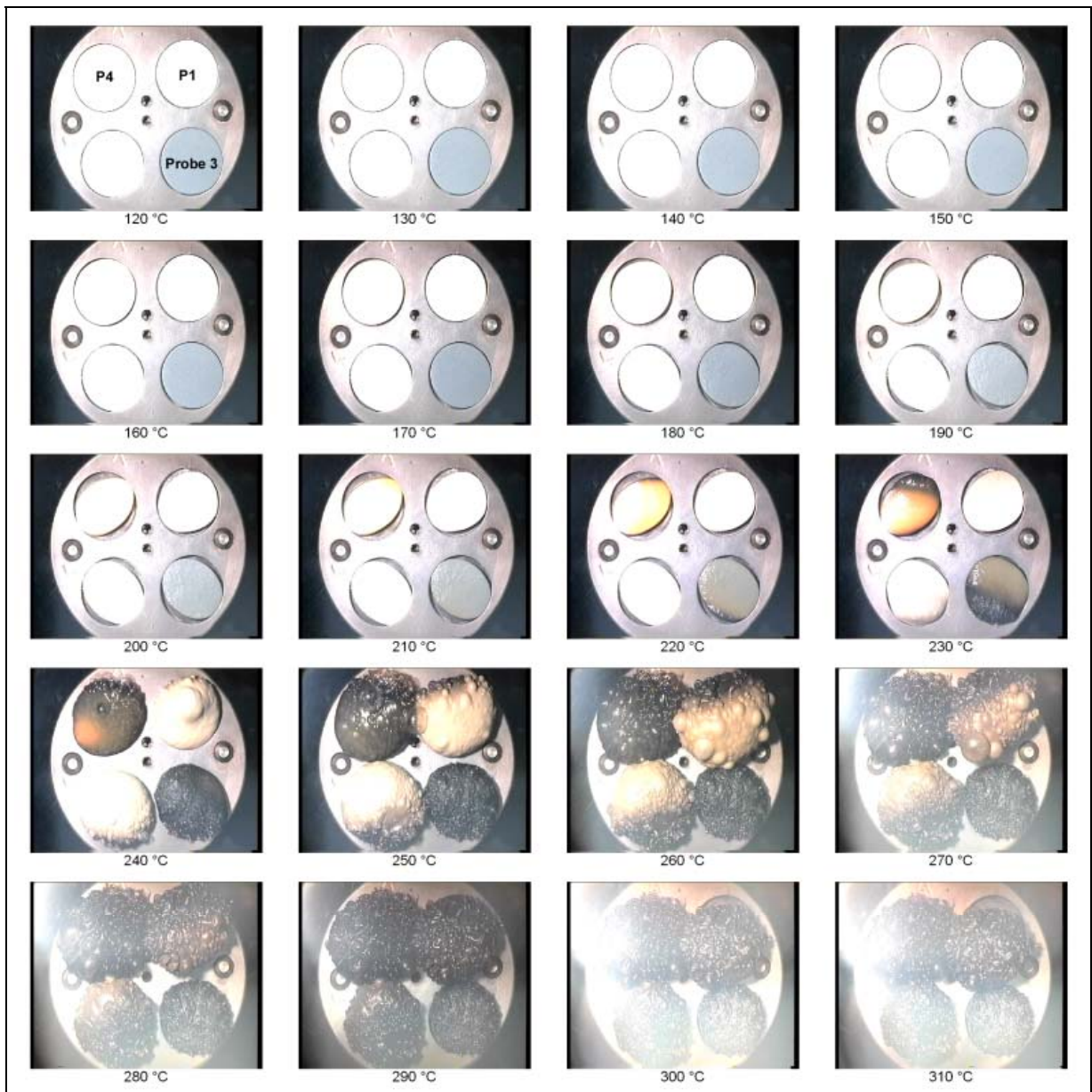


Abbildung 8.4 Thermooxidative Zersetzung von P4, P1 und Probe 3 unter synthetischer Luft

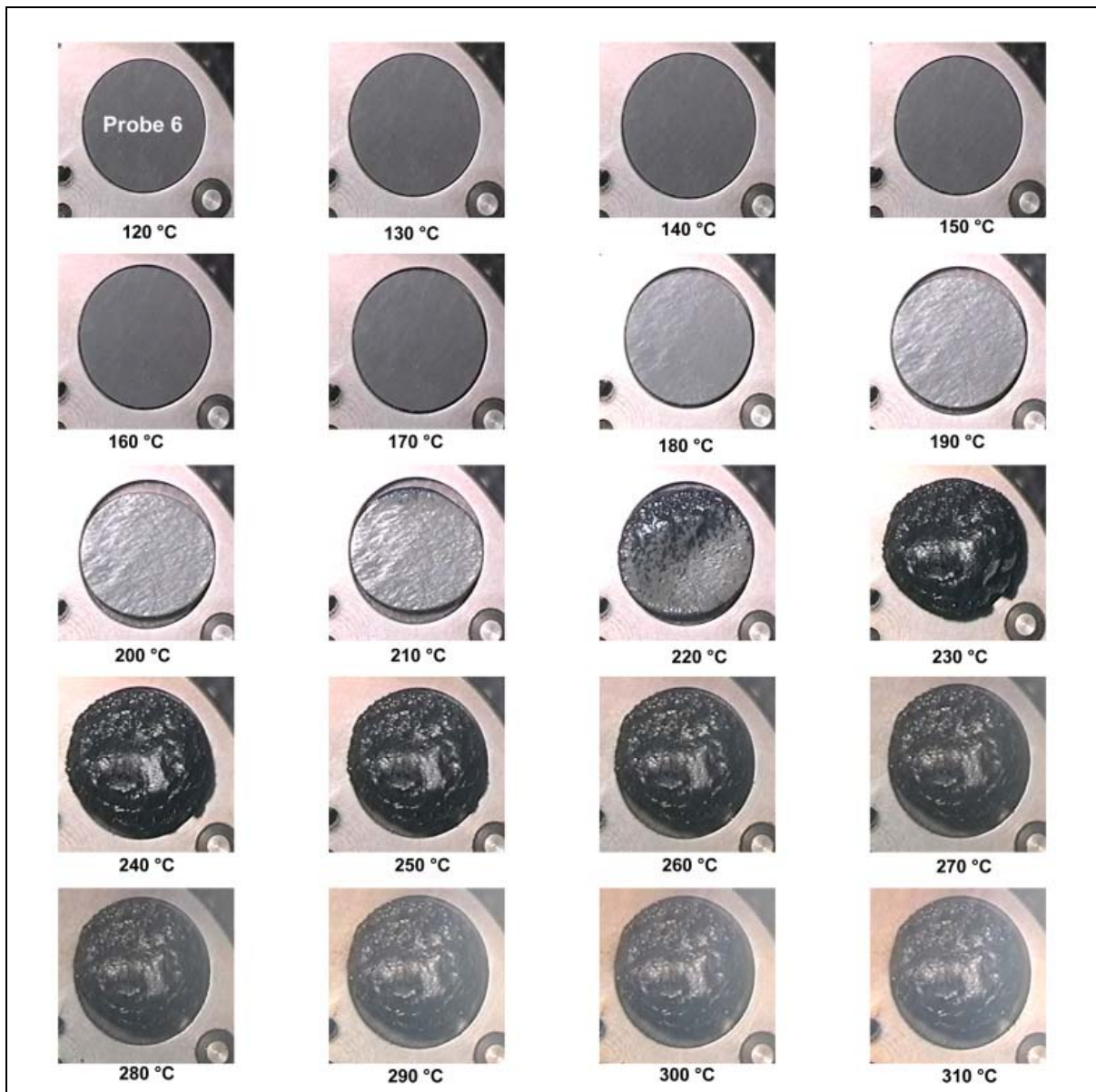


Abbildung 8.5 Thermooxidative Zersetzung von Probe 6 unter synthetischer Luft

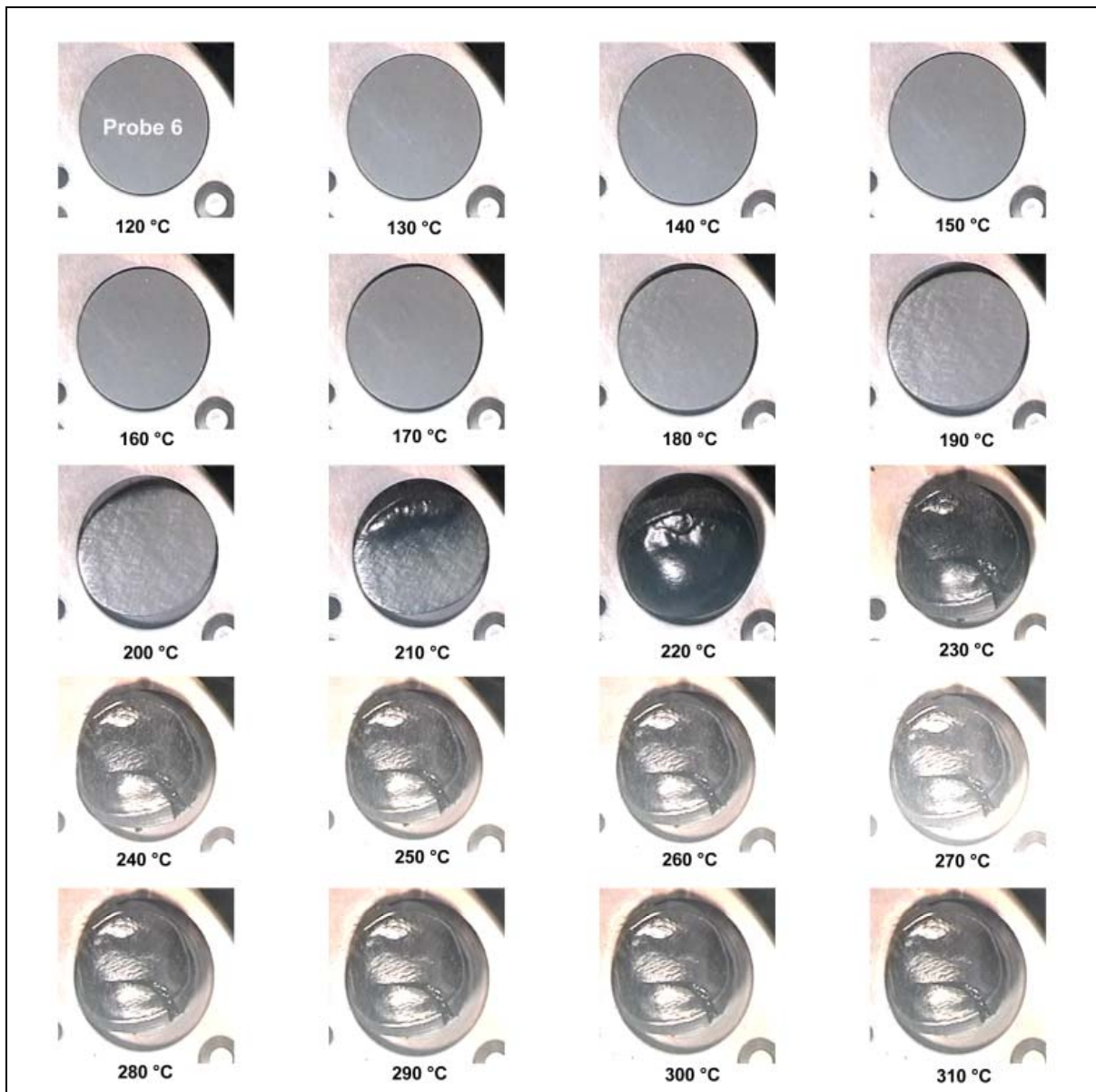


Abbildung 8.6 Thermische Zersetzung von Probe 6 unter Argon

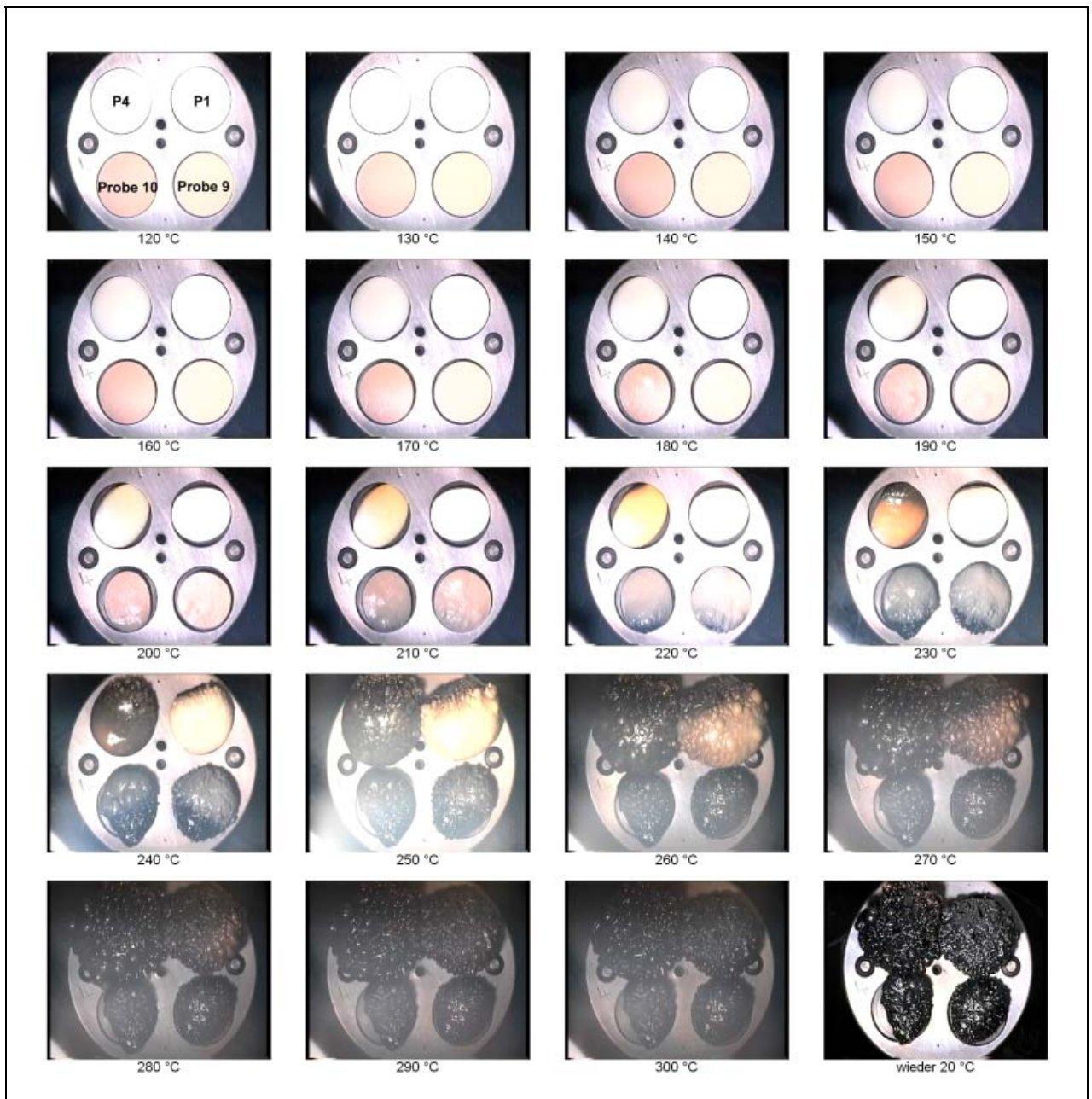


Abbildung 8.7 Thermooxidative Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter synthetischer Luft

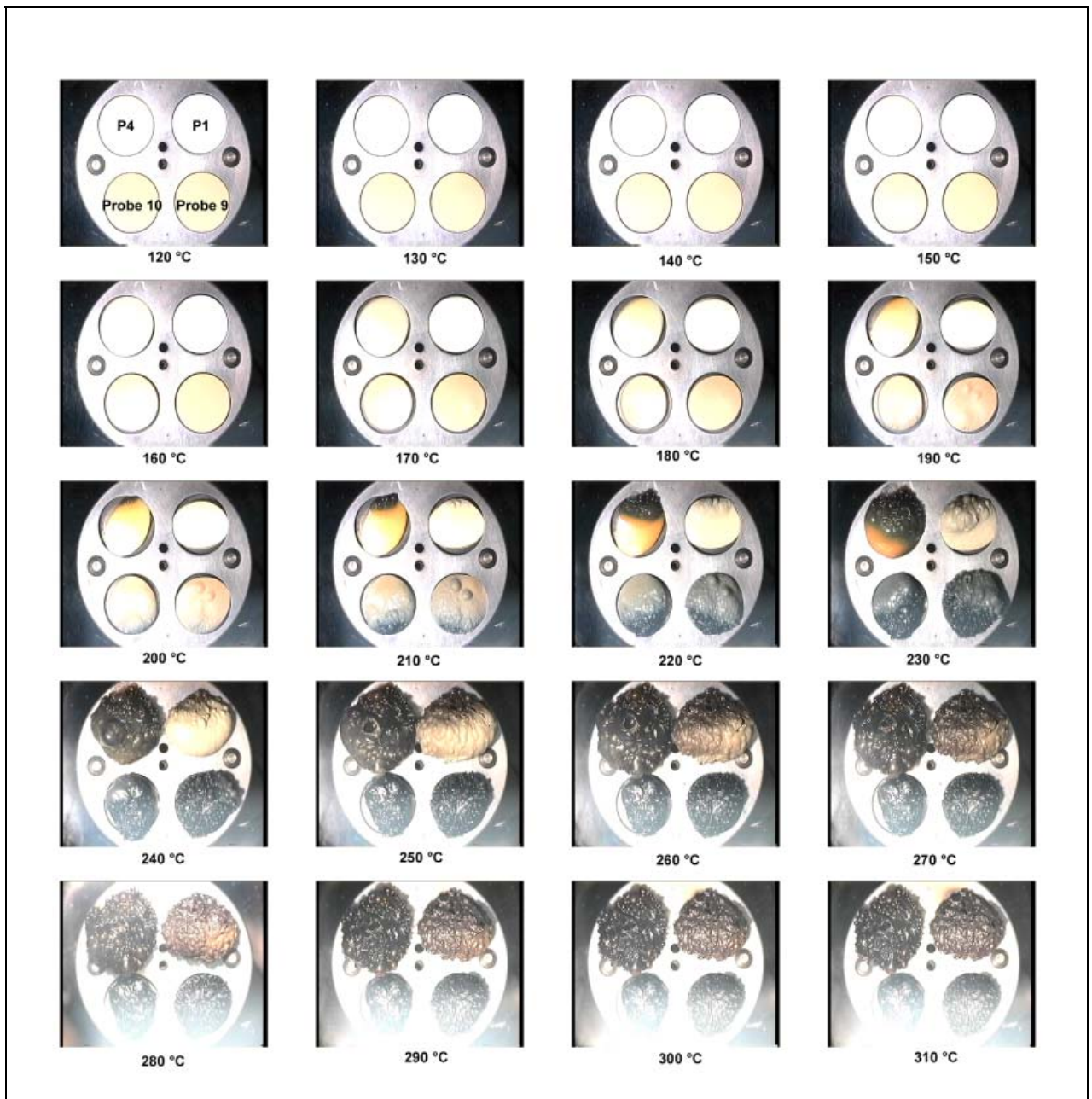


Abbildung 8.8 Thermische Zersetzung von P4, P1, Probe 9 und Probe 10 unter Argon

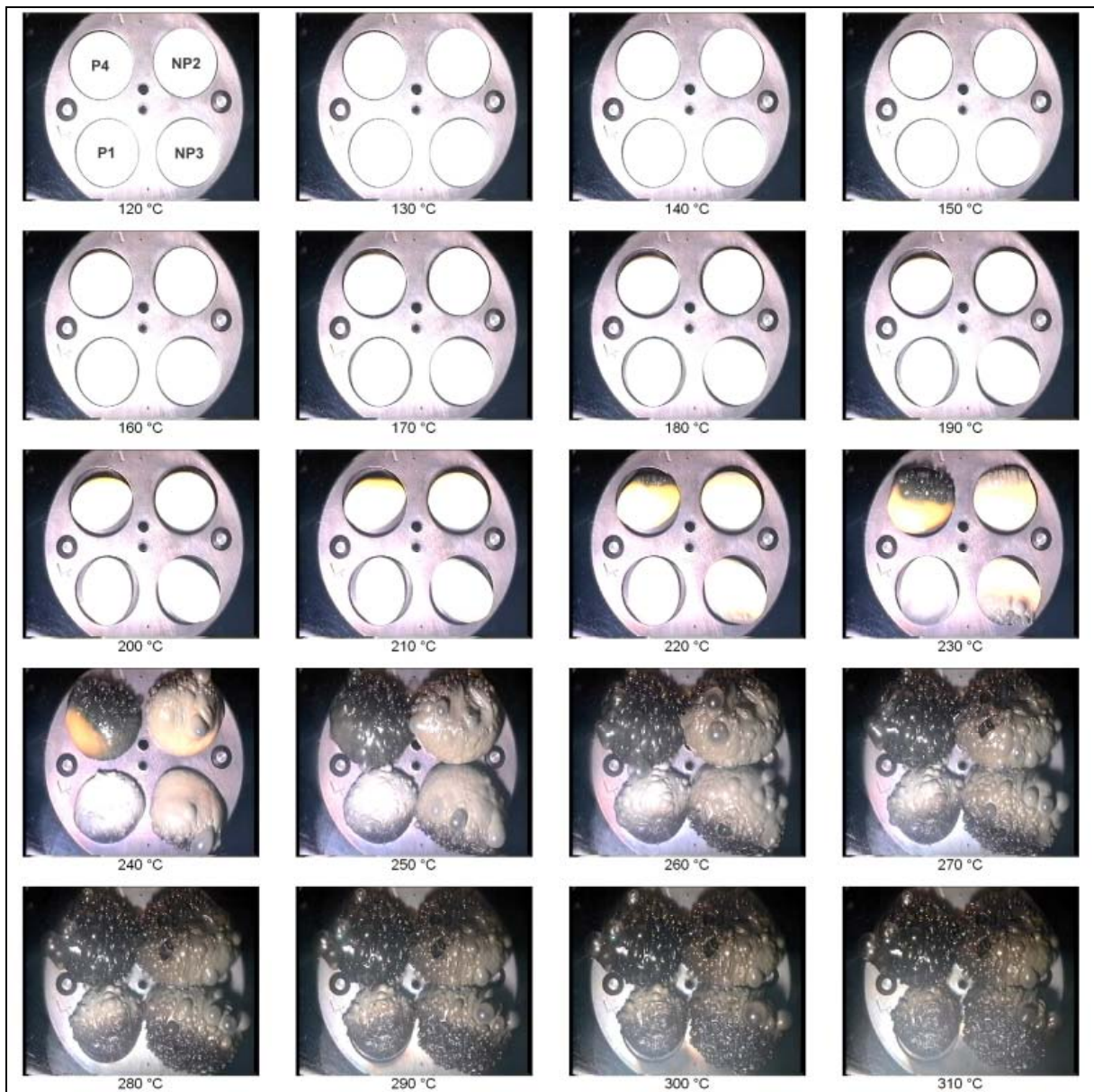


Abbildung 8.9 Thermische Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter Argon

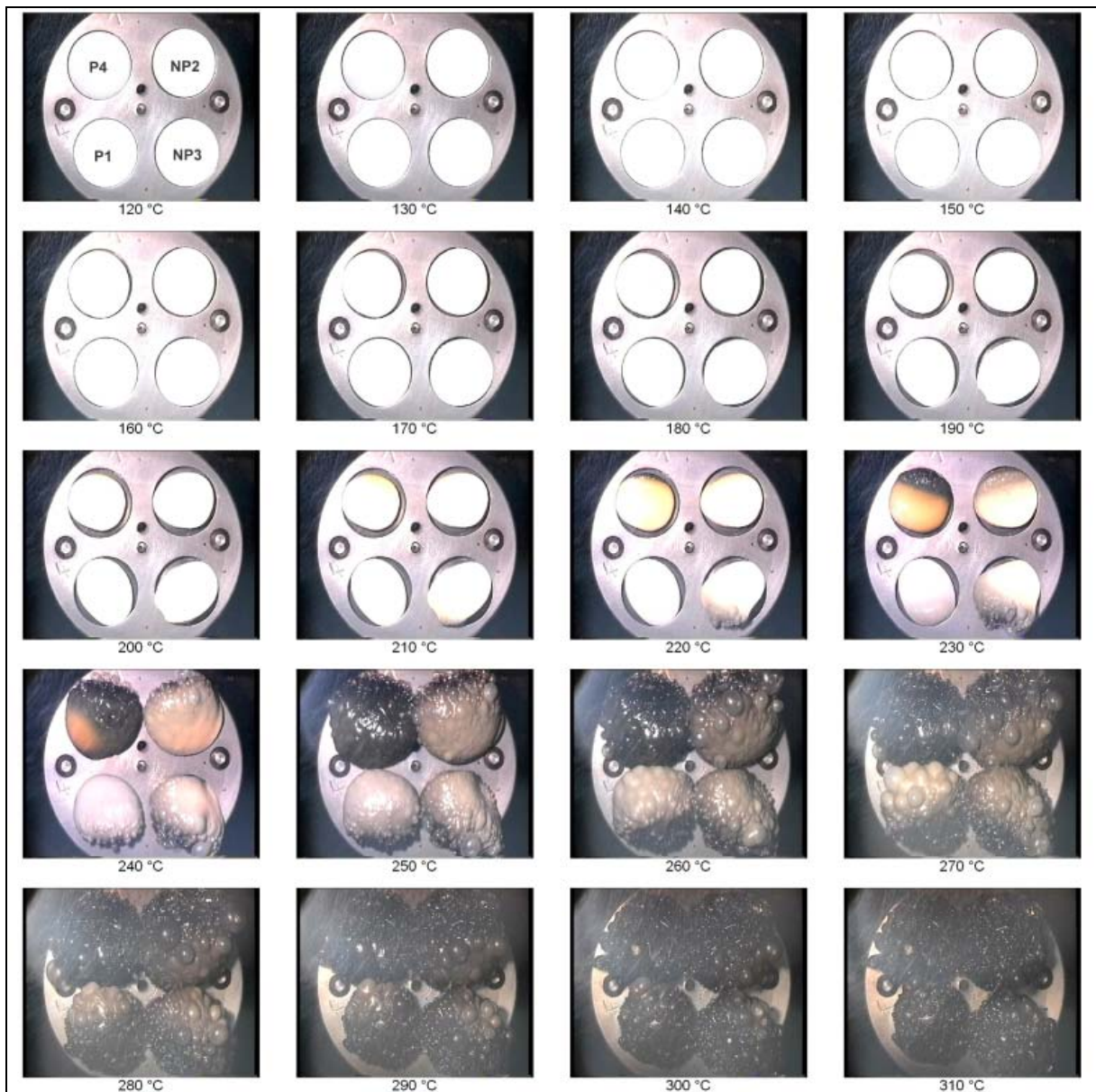


Abbildung 8.10 Thermooxidative Zersetzung von P4, NP2, NP3 und P1 unter synthetischer Luft

8.4 Thermogramme

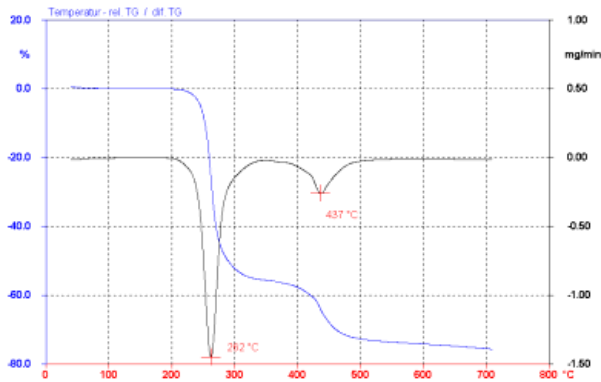


Abbildung 8.11 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon

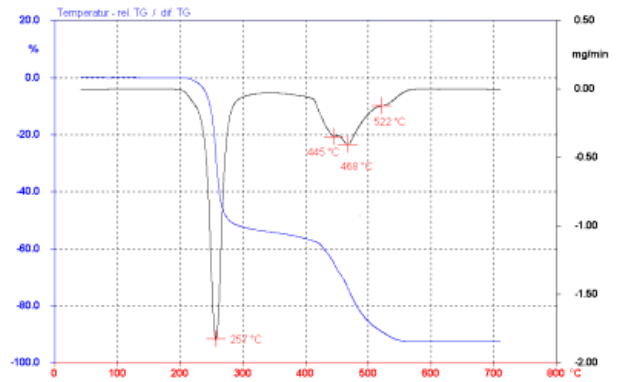


Abbildung 8.14 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP2 unter Luft

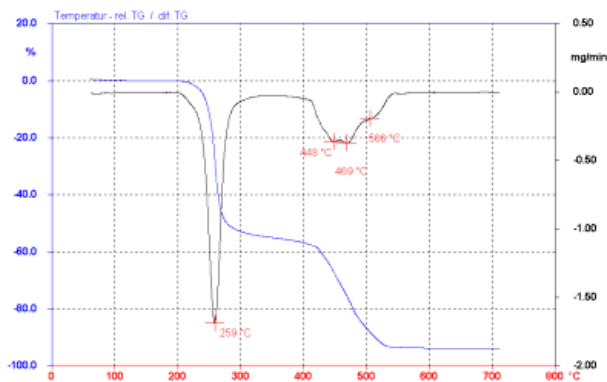


Abbildung 8.12 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft

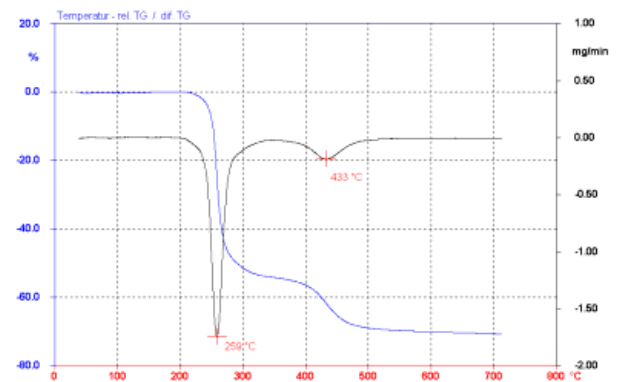


Abbildung 8.15 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon

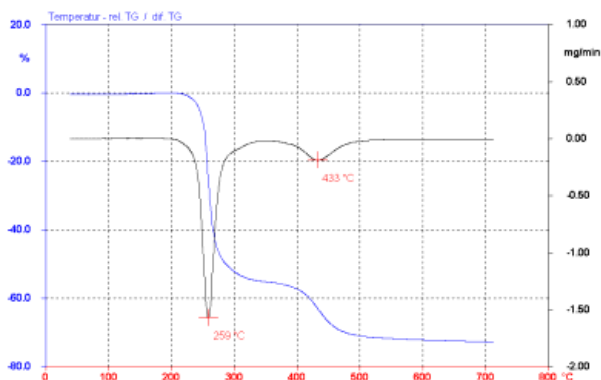


Abbildung 8.13 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon

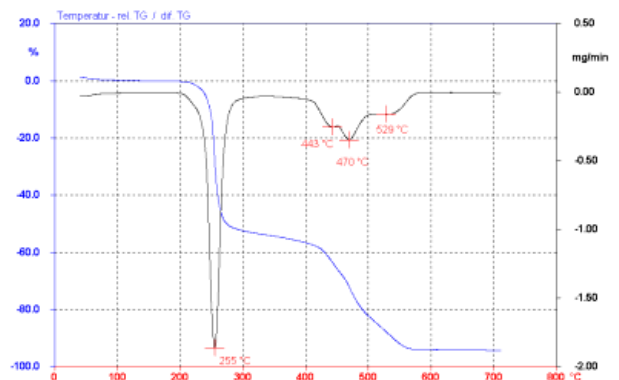


Abbildung 8.16 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP3 unter Luft

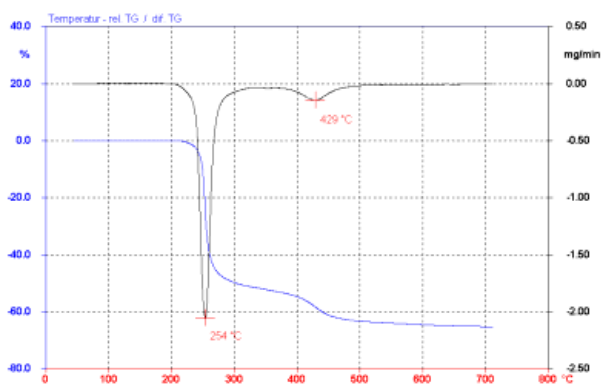


Abbildung 8.17 Thermogramm der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon

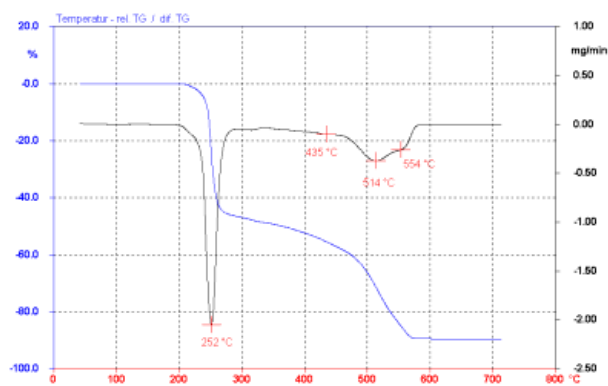


Abbildung 8.20 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P1 unter Luft

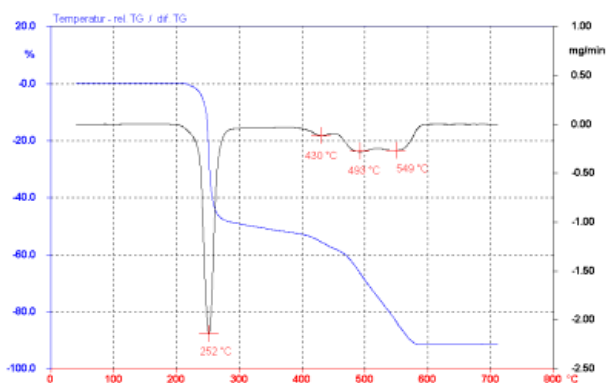


Abbildung 8.18 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von NP5 unter Luft

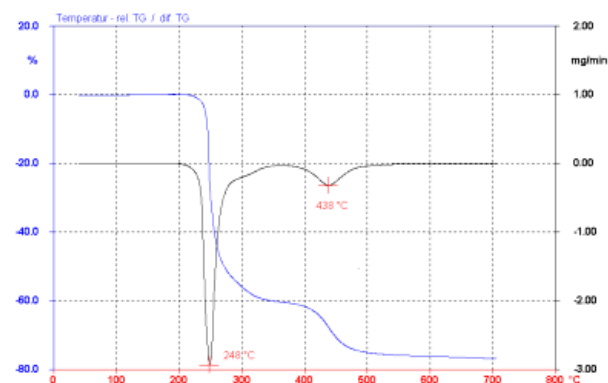


Abbildung 8.21 Thermogramm der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon

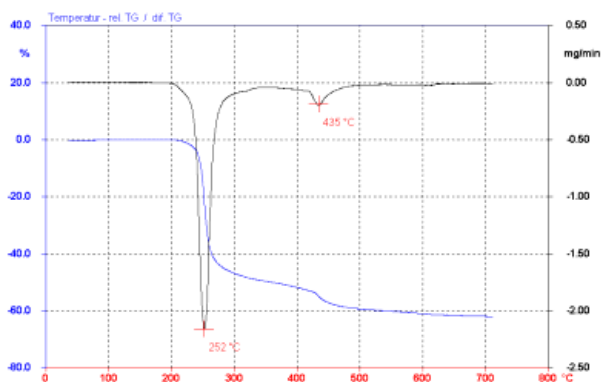


Abbildung 8.19 Thermogramm der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon

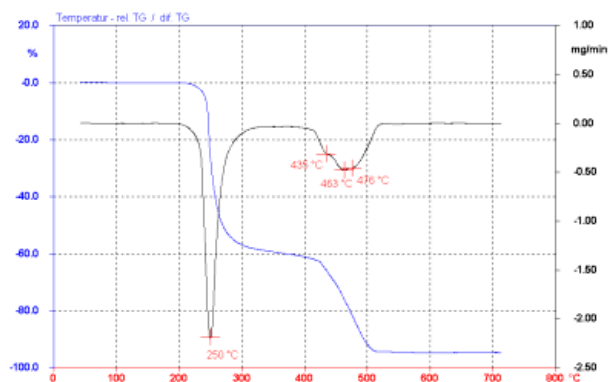


Abbildung 8.22 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P2 unter Luft

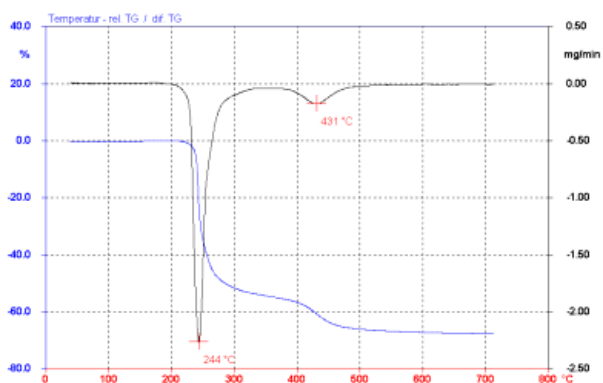


Abbildung 8.23 Thermogramm der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon

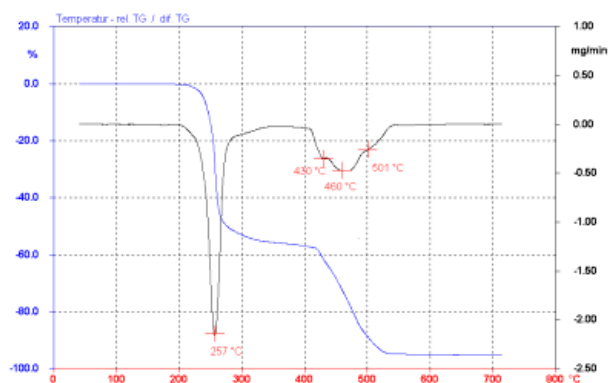


Abbildung 8.26 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P4 unter Luft

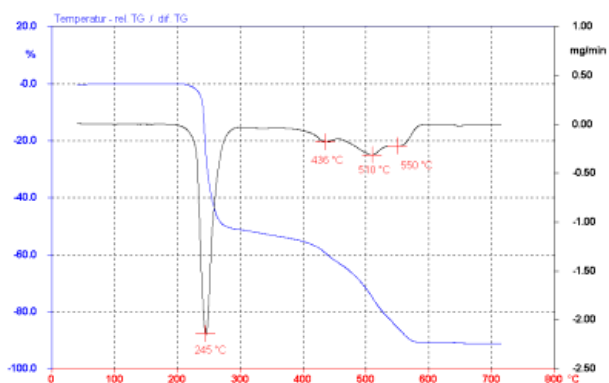


Abbildung 8.24 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von P3 unter Luft

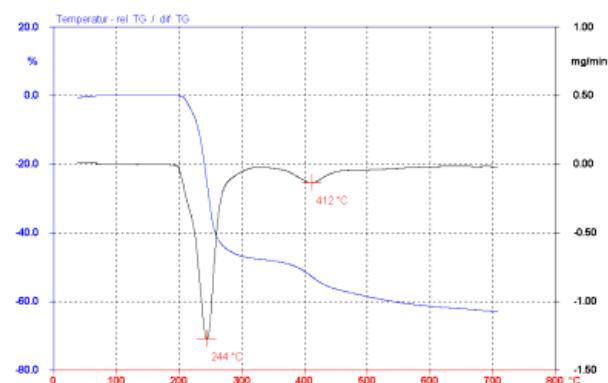


Abbildung 8.27 Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon

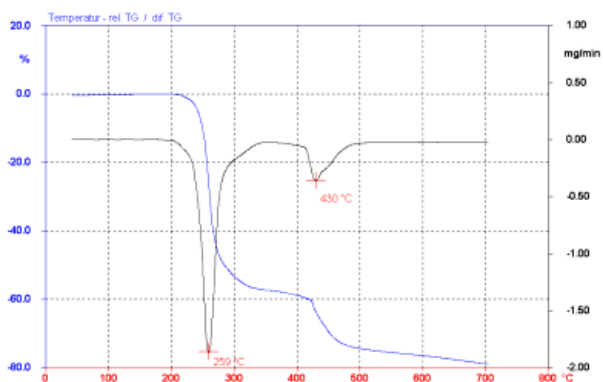


Abbildung 8.25 Thermogramm der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon

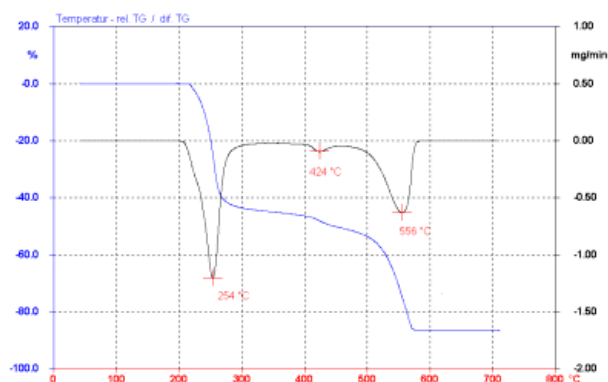


Abbildung 8.28 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 3 unter Luft

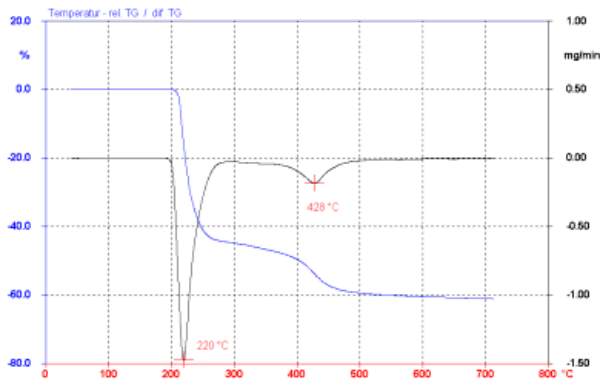


Abbildung 8.29 Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon

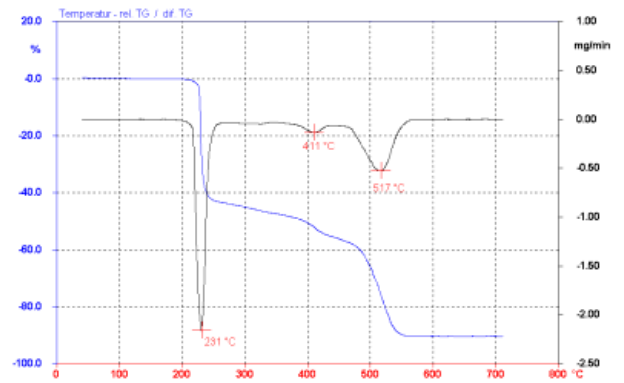


Abbildung 8.32 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9 unter Luft

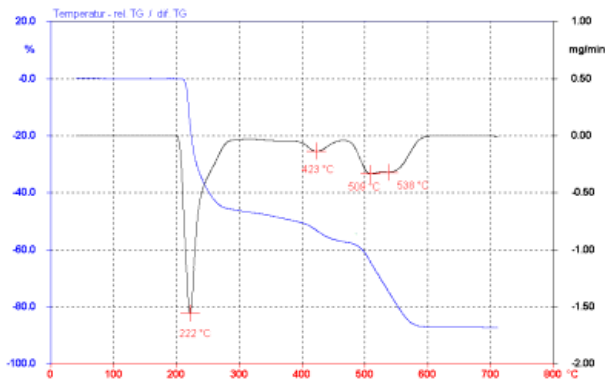


Abbildung 8.30 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 6 unter Luft

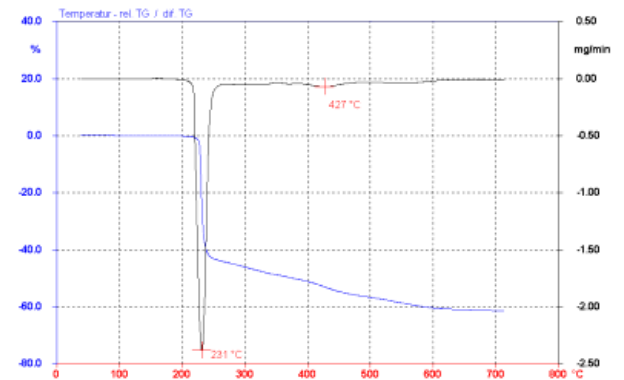


Abbildung 8.33 Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon

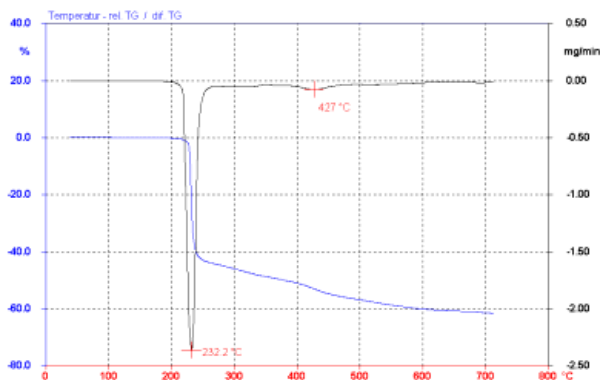


Abbildung 8.31 Thermogramm der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon

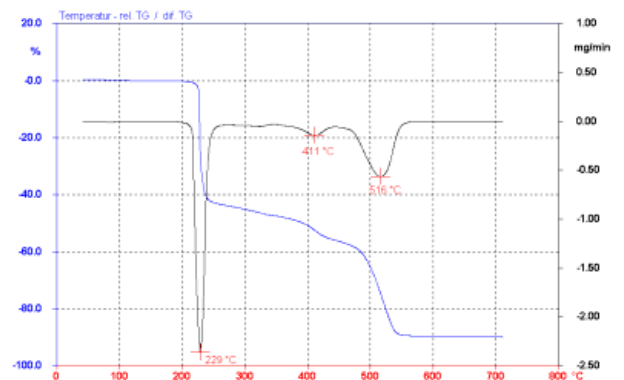


Abbildung 8.34 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von Probe 10 unter Luft

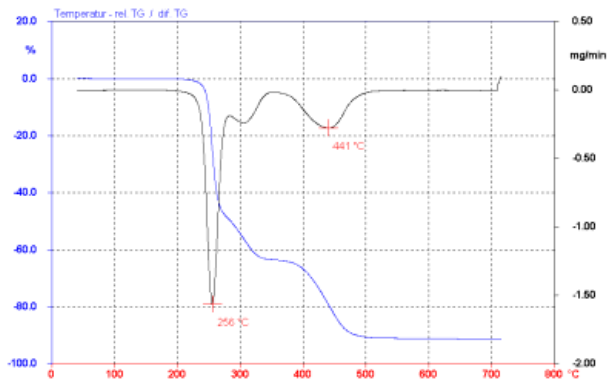


Abbildung 8.35 Thermogramm der thermischen Zersetzung von PVC_purum unter Argon

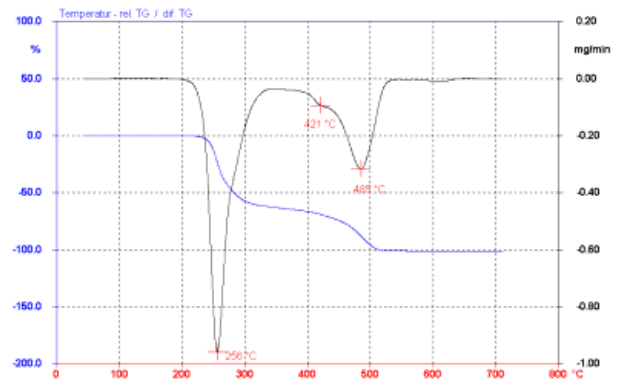


Abbildung 8.36 Thermogramm der thermooxidativen Zersetzung von PVC_purum unter Luft

8.5 IR-Spektroskopie

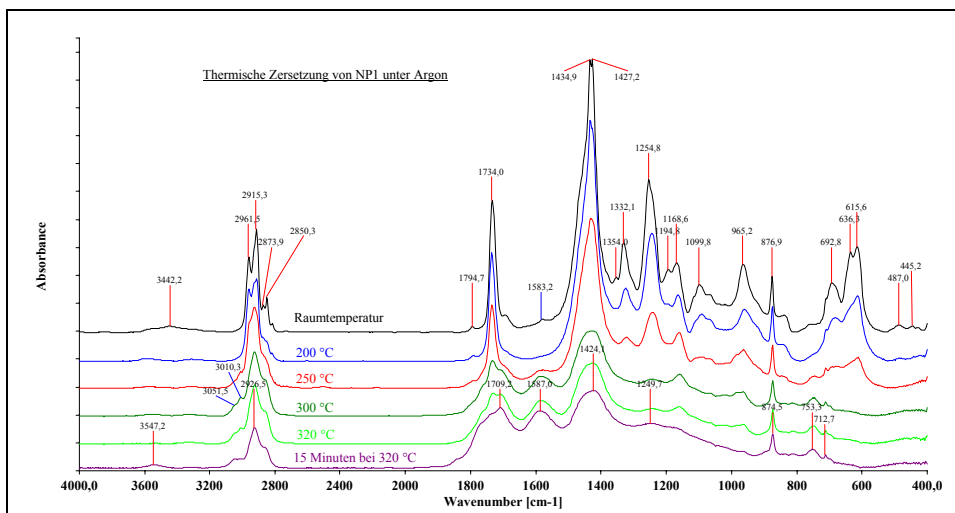


Abbildung 8.37 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon

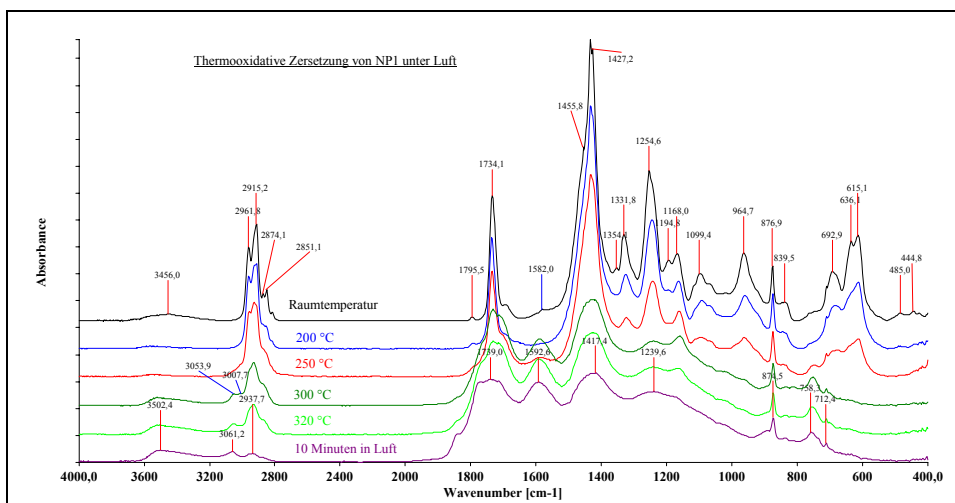


Abbildung 8.38 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft

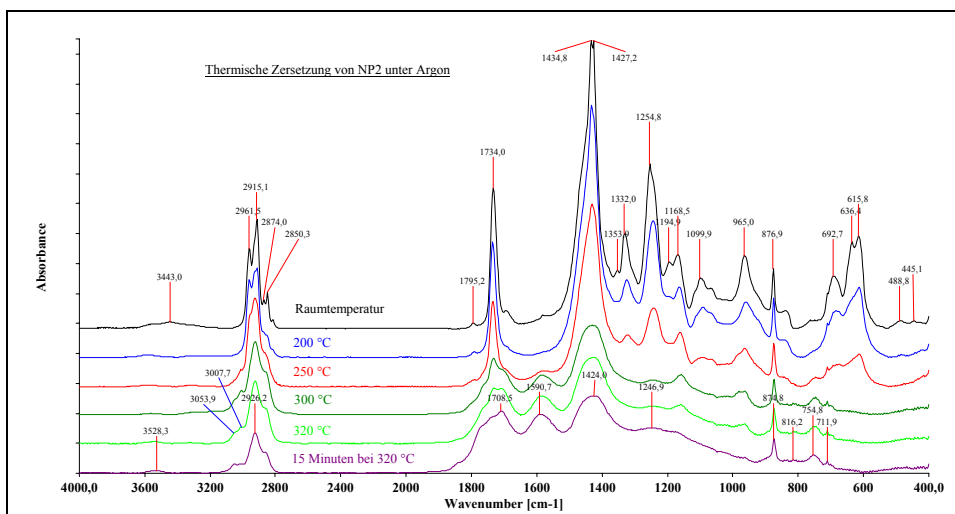


Abbildung 8.39 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon

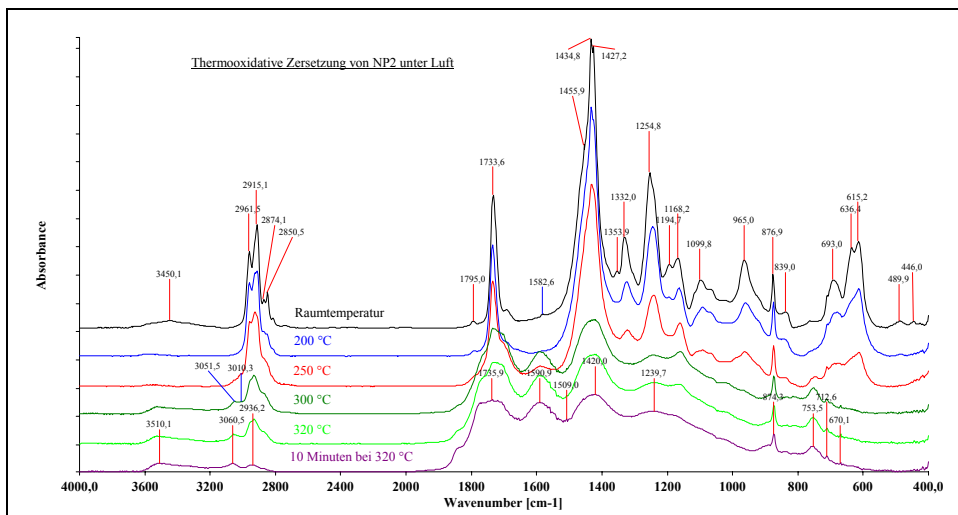


Abbildung 8.40 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP2 unter Luft

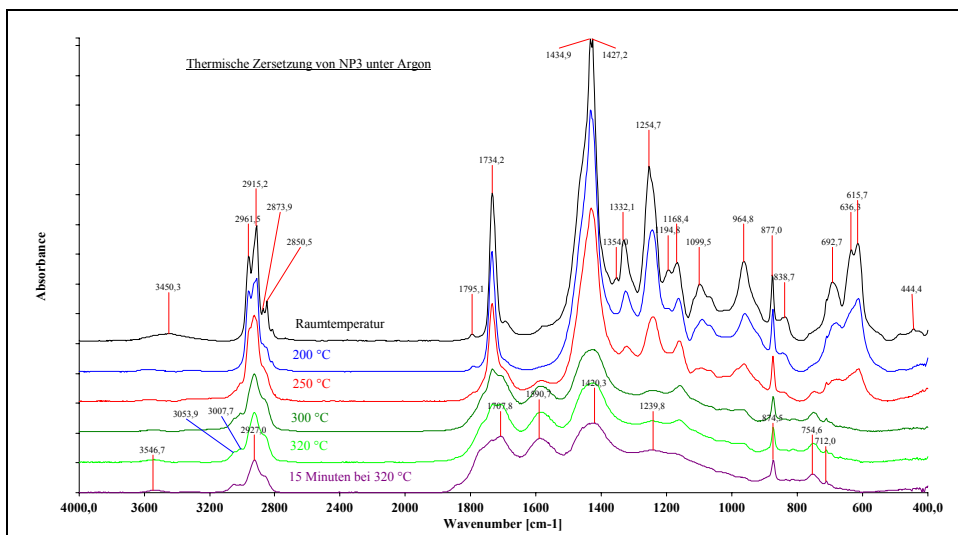


Abbildung 8.41 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon

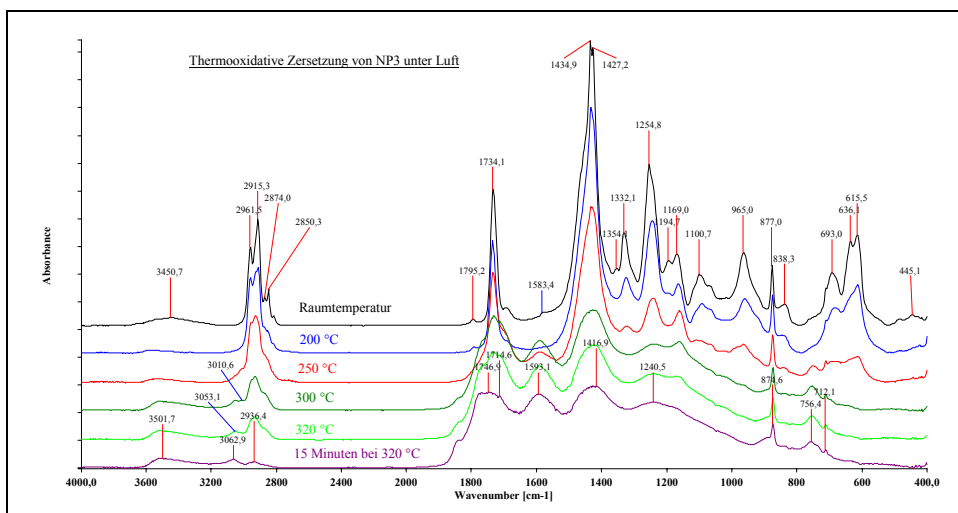


Abbildung 8.42 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP3 unter Luft

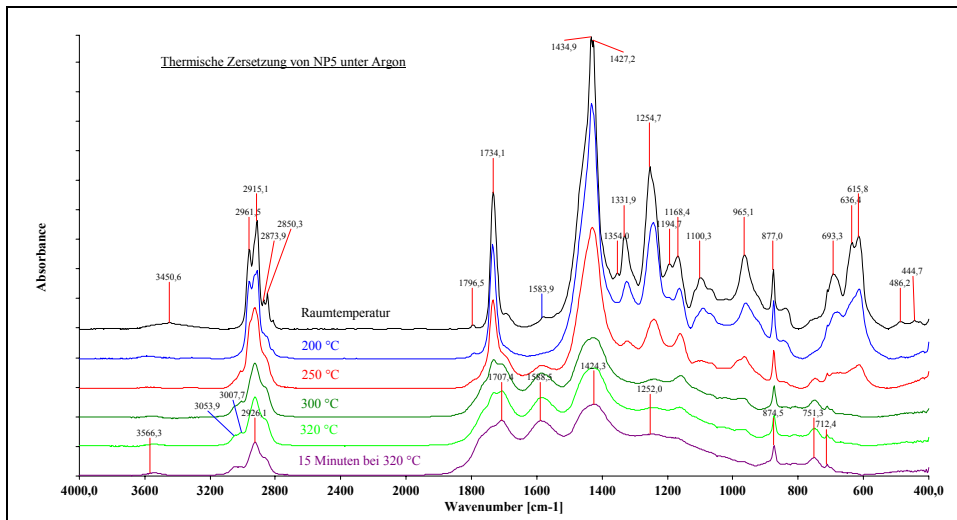


Abbildung 8.43 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon

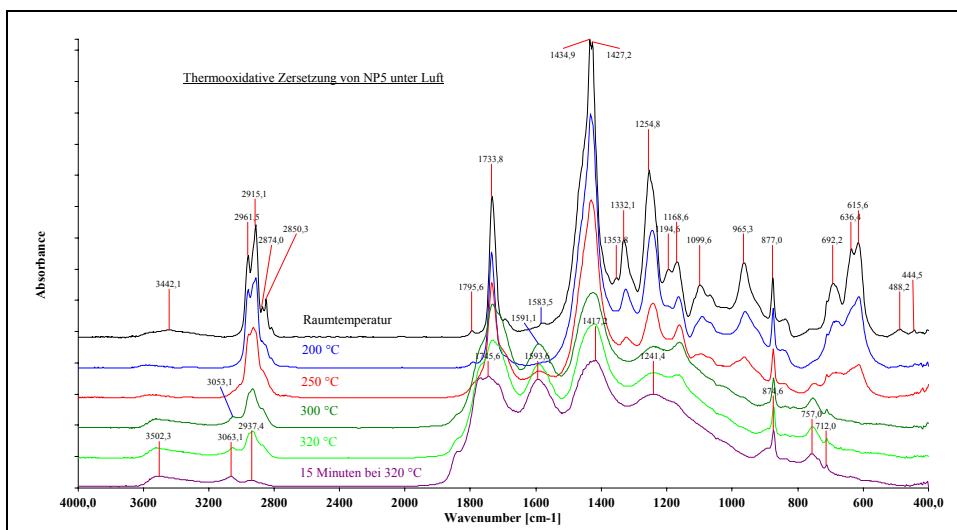


Abbildung 8.44 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von NP5 unter Luft

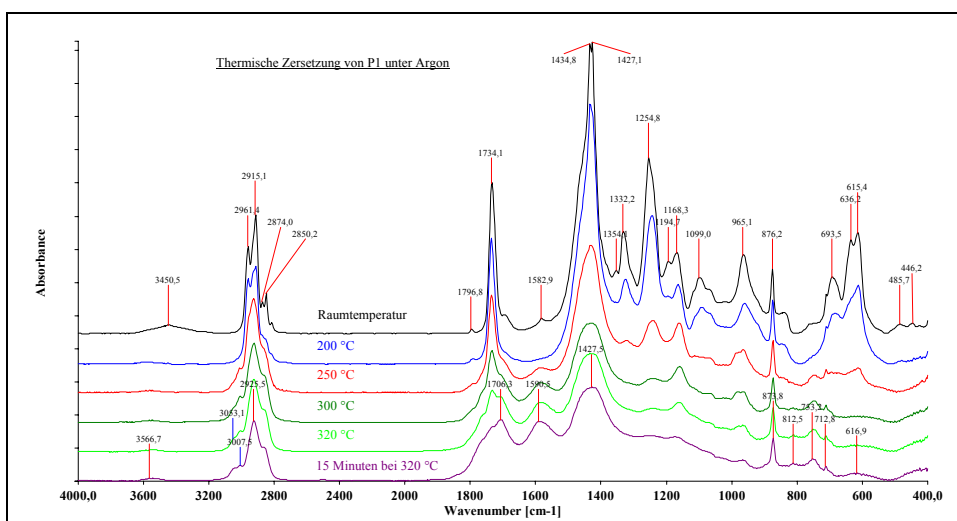


Abbildung 8.45 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon

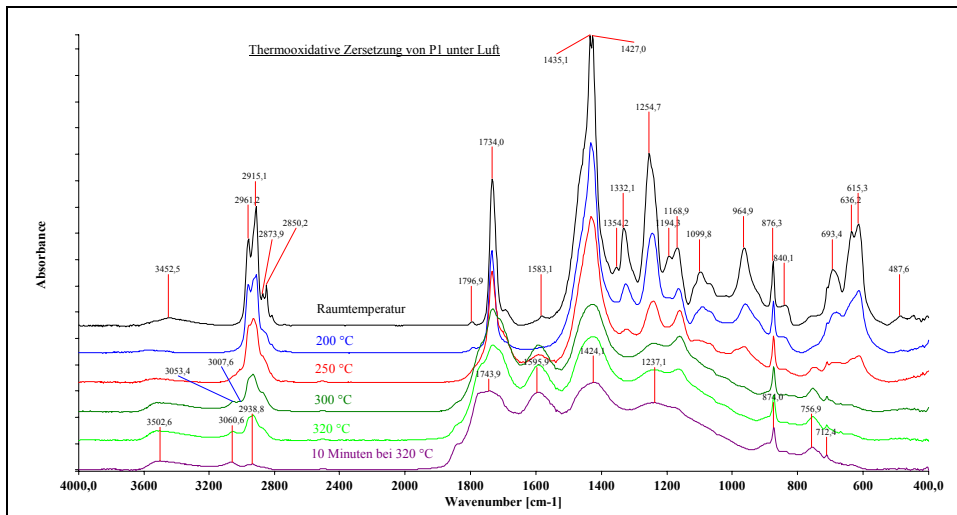


Abbildung 8.46 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P1 unter Luft

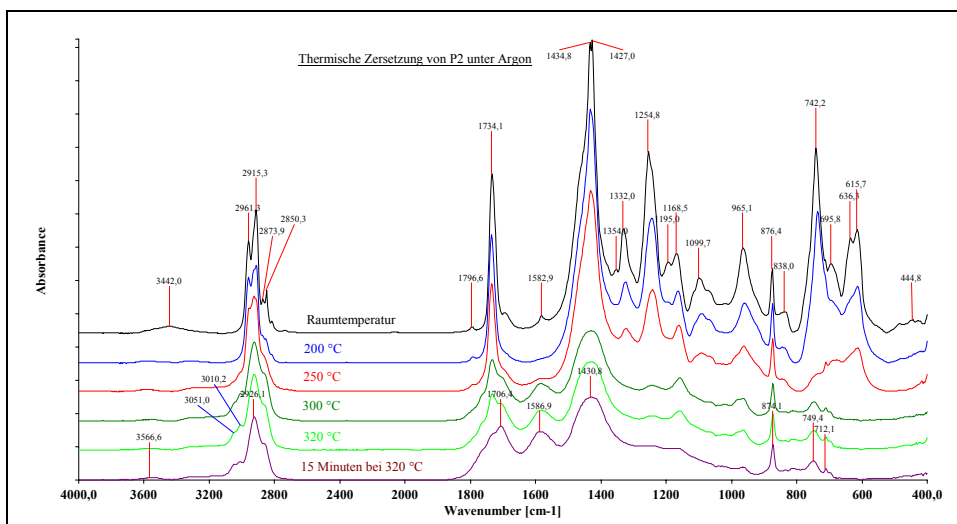


Abbildung 8.47 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon

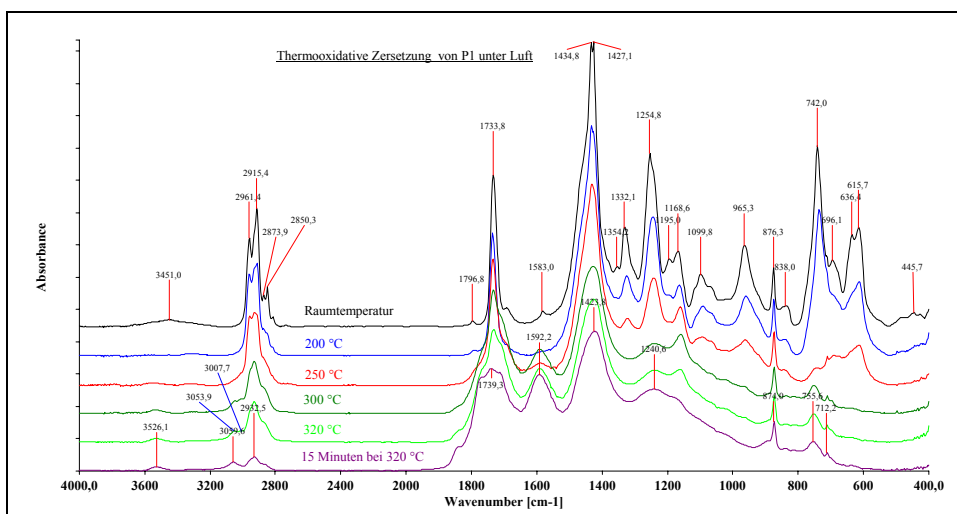


Abbildung 8.48 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P2 unter Luft

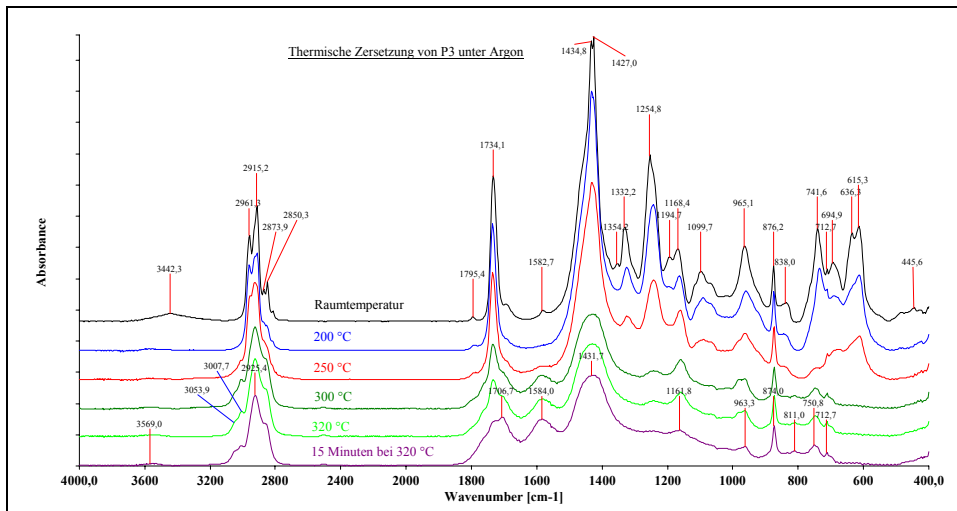


Abbildung 8.49 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon

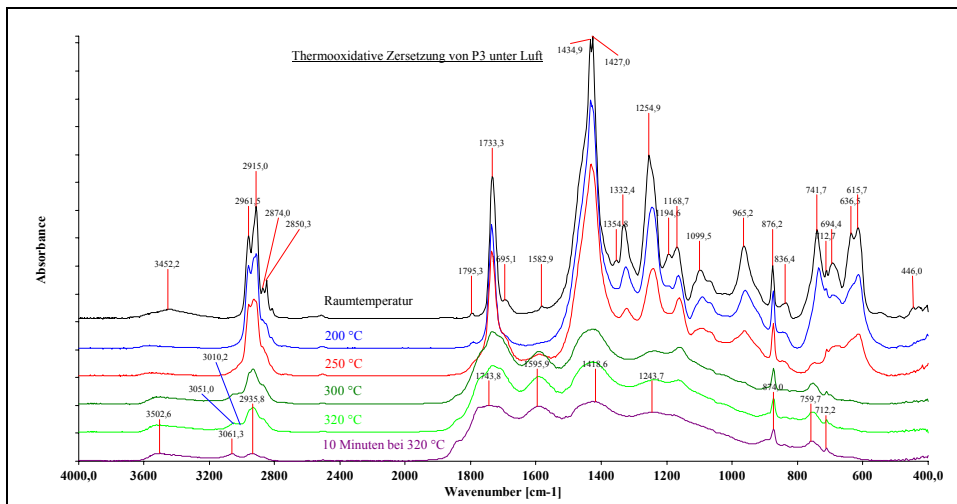


Abbildung 8.50 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P3 unter Luft

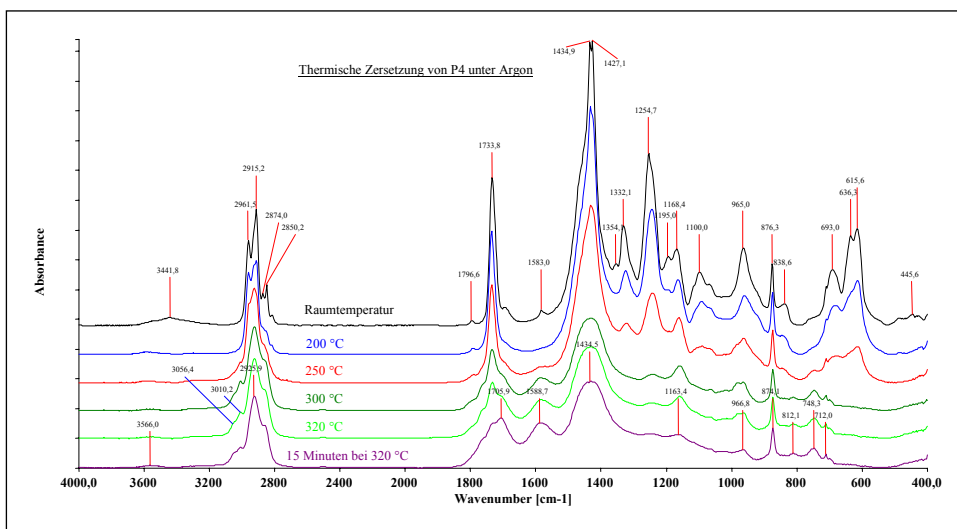


Abbildung 8.51 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon

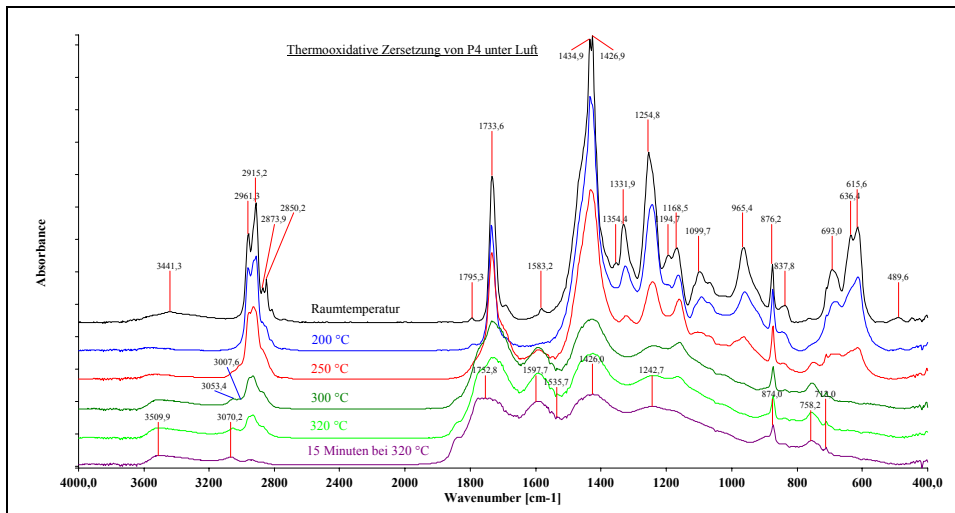


Abbildung 8.52 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von P4 unter Luft

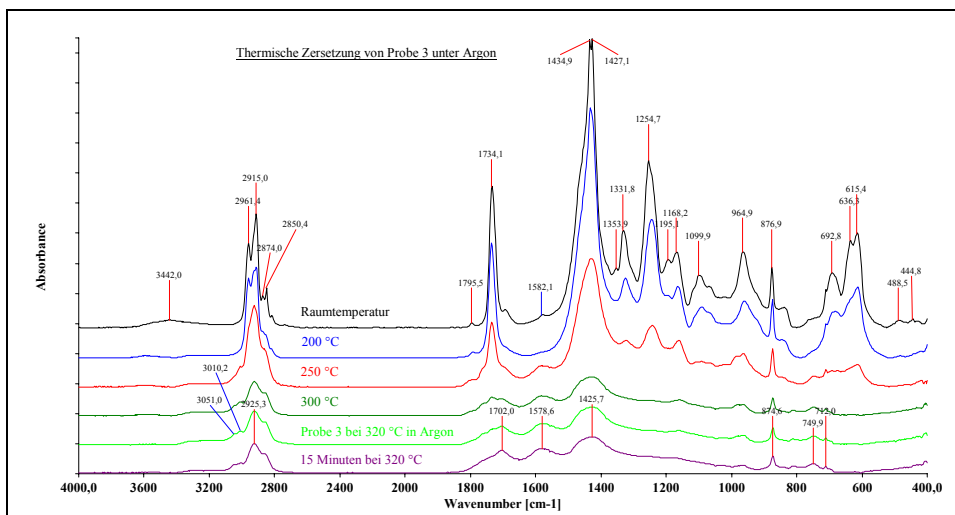


Abbildung 8.53 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon

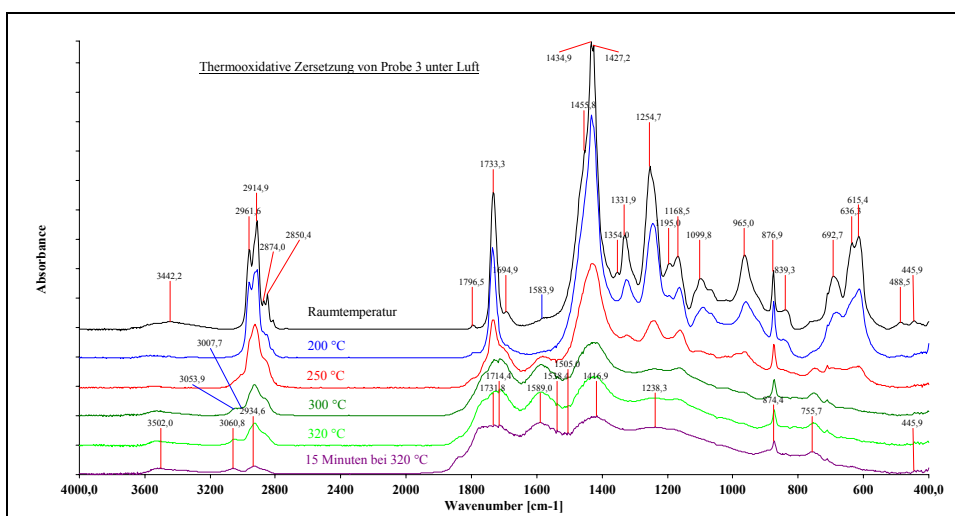


Abbildung 8.54 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 3 unter Luft

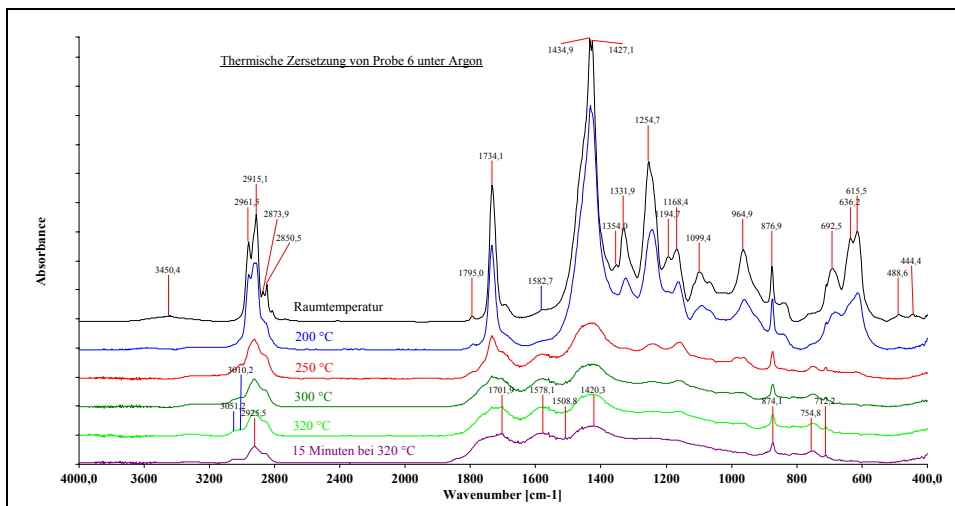


Abbildung 8.55 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon

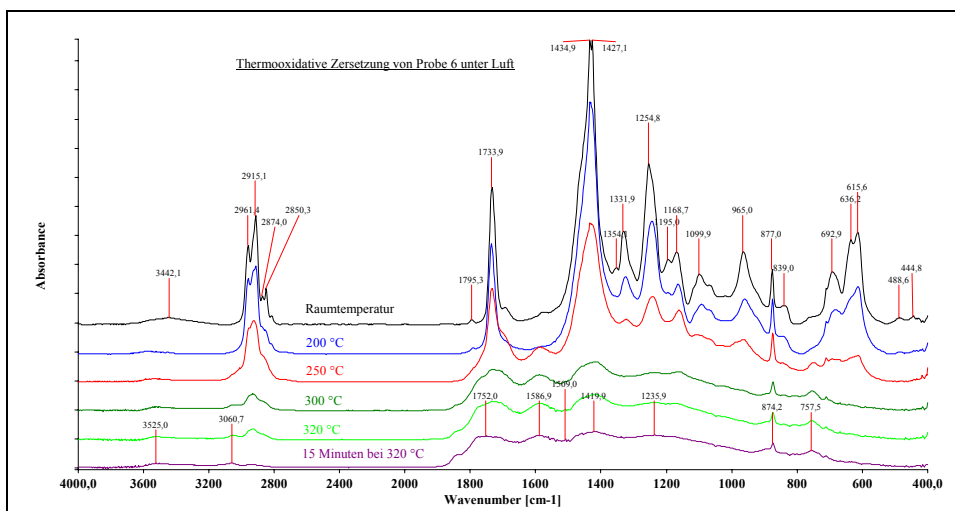


Abbildung 8.56 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 6 unter Luft

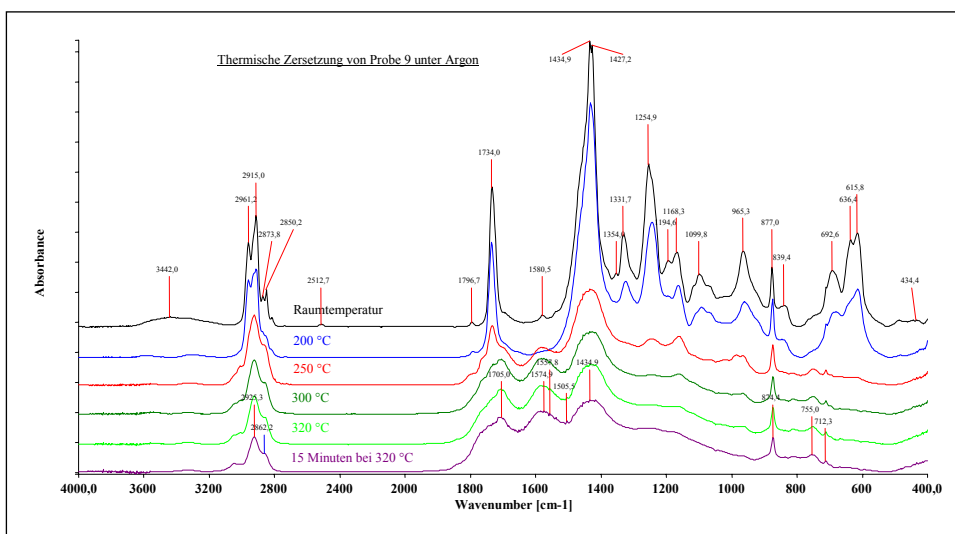


Abbildung 8.57 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon

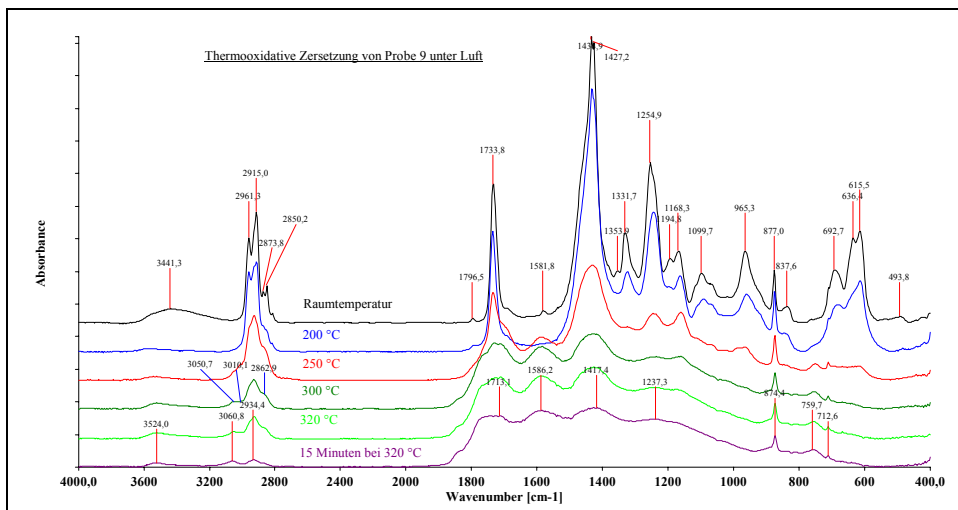


Abbildung 8.58 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9 unter Luft

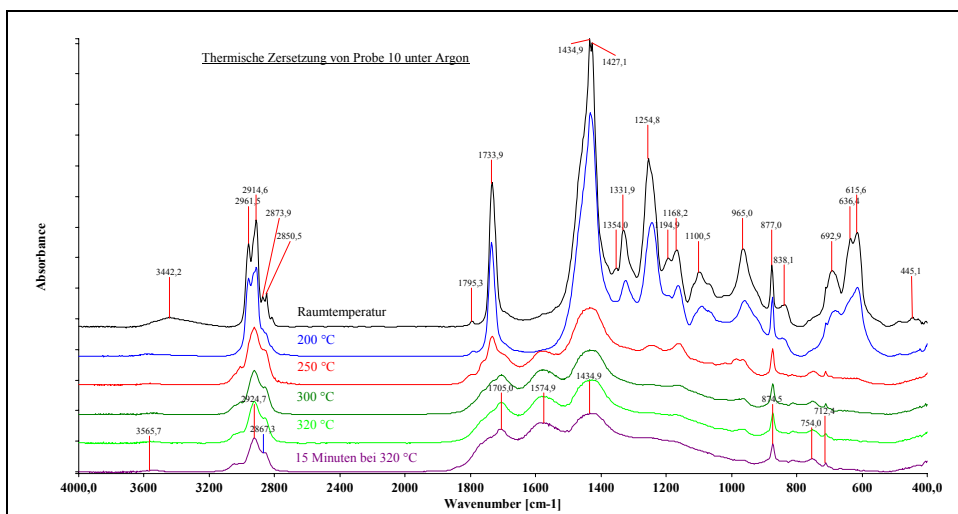


Abbildung 8.59 IR-Spektren der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon

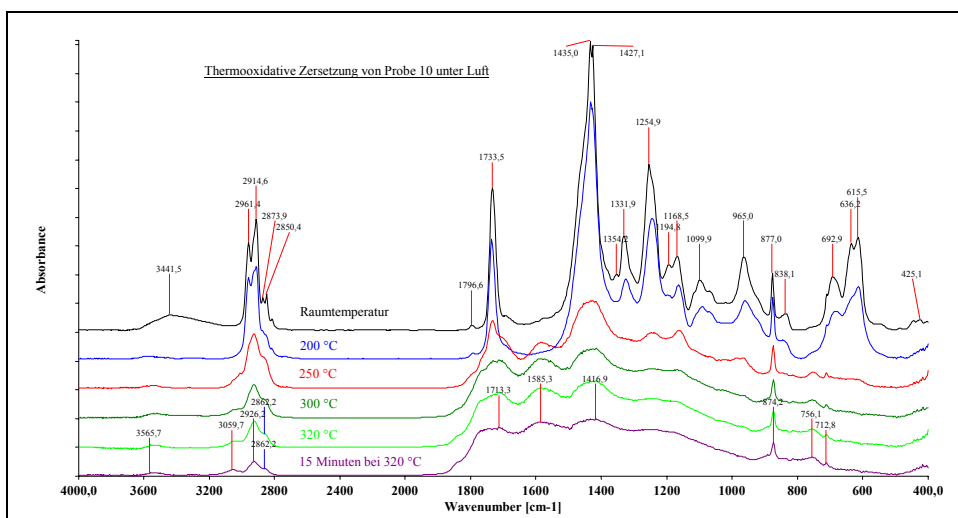


Abbildung 8.60 IR-Spektren der thermooxidativen Zersetzung von Probe 10 unter Luft

8.6 TG-Kinetik

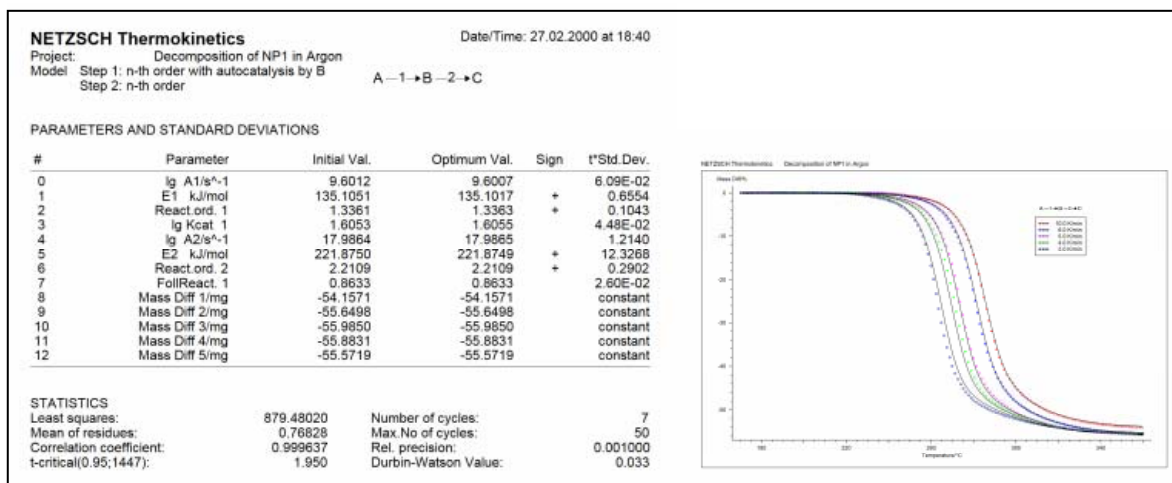


Abbildung 8.61 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP1 unter Argon

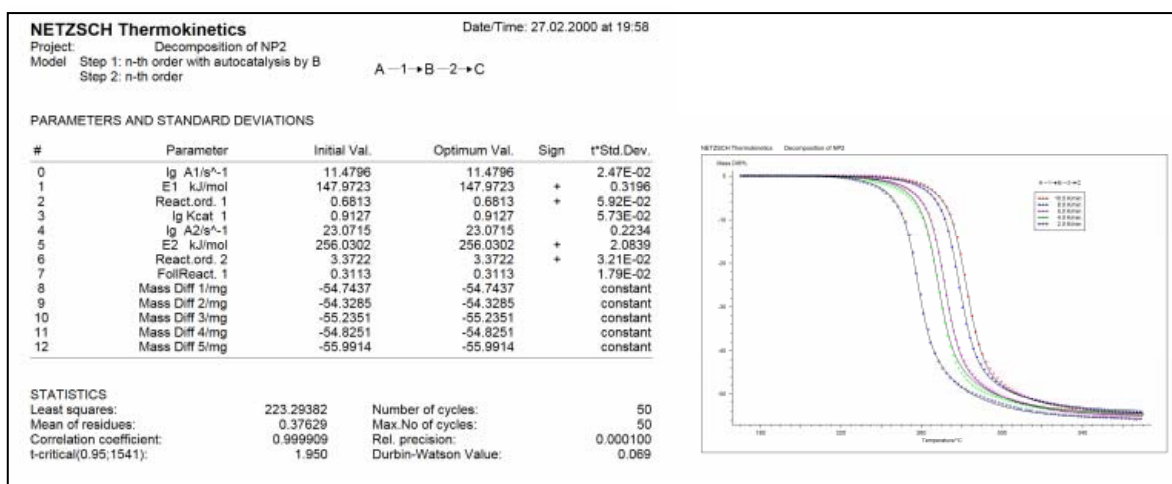


Abbildung 8.62 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP2 unter Argon

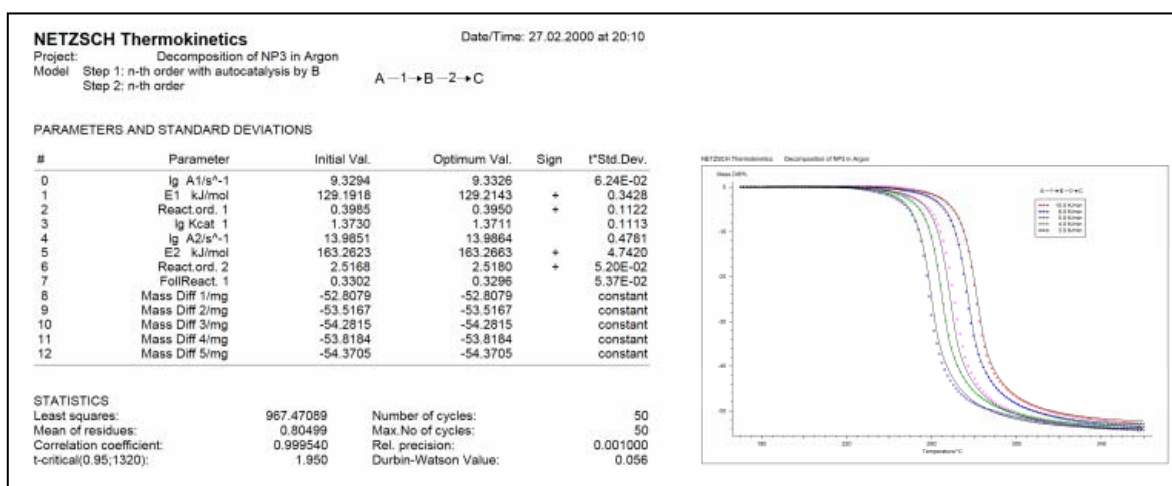


Abbildung 8.63 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP3 unter Argon

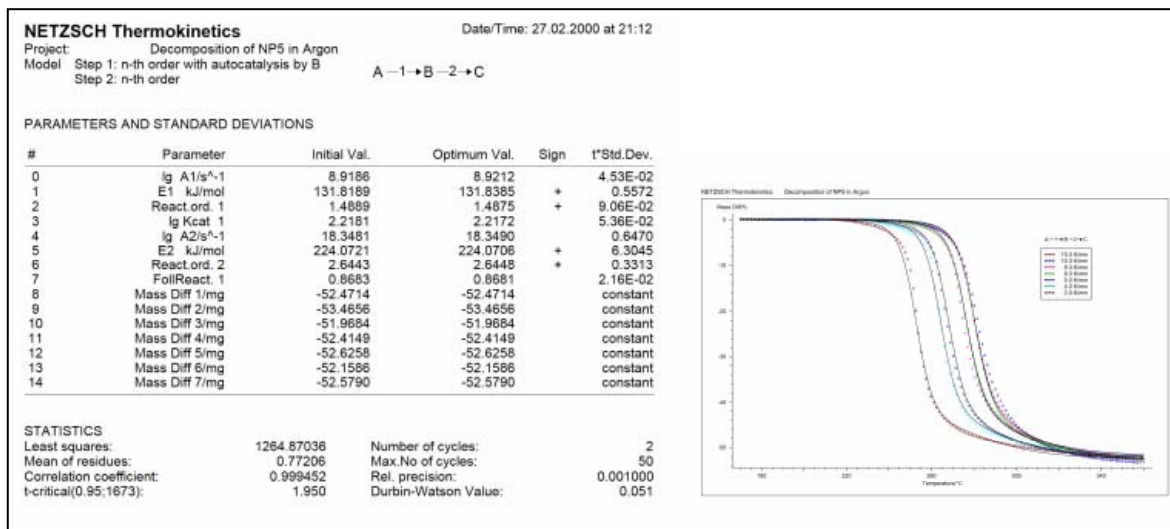


Abbildung 8.64 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von NP5 unter Argon

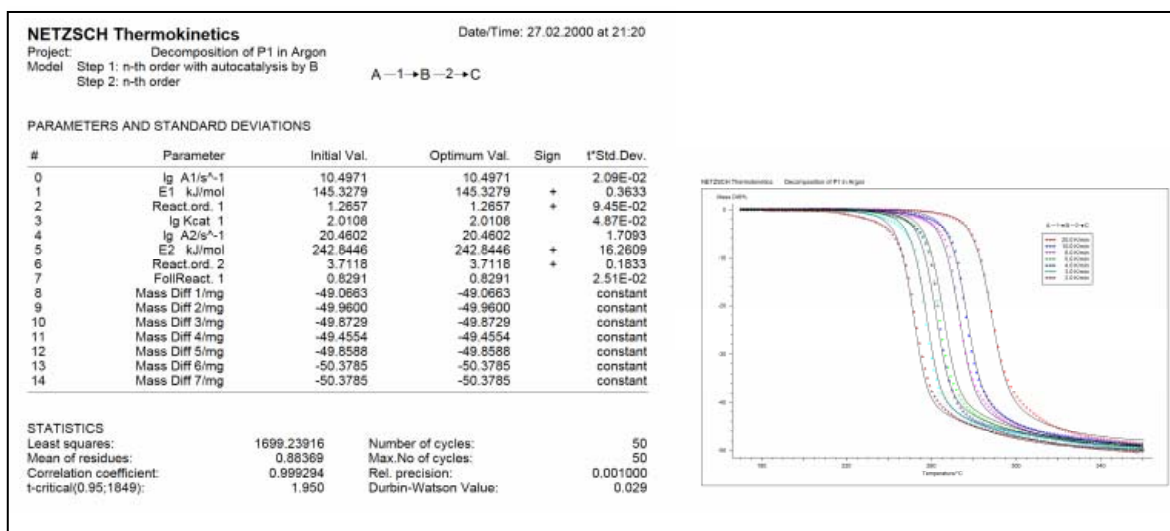


Abbildung 8.65 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P1 unter Argon

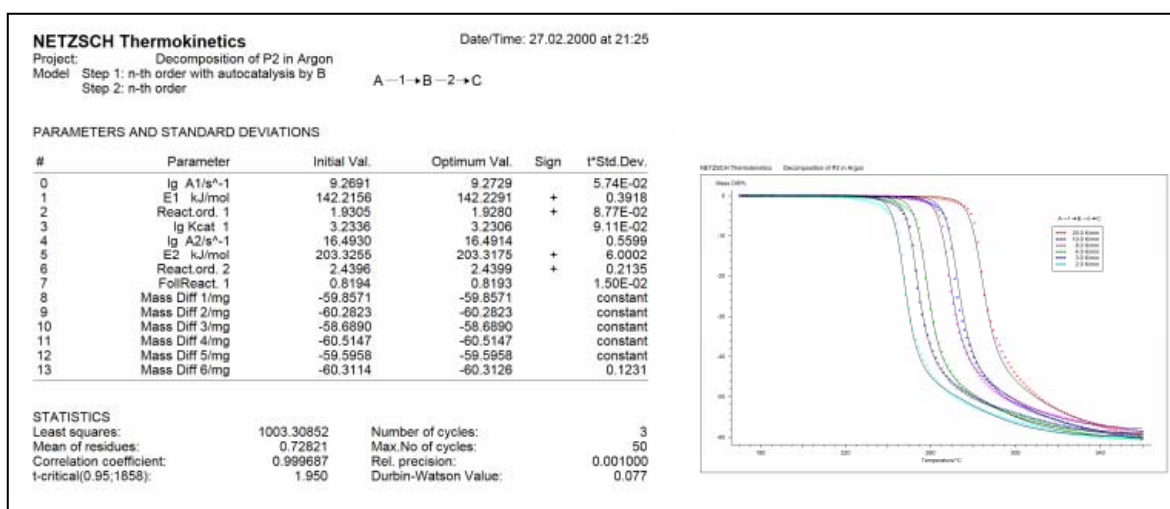


Abbildung 8.66 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P2 unter Argon

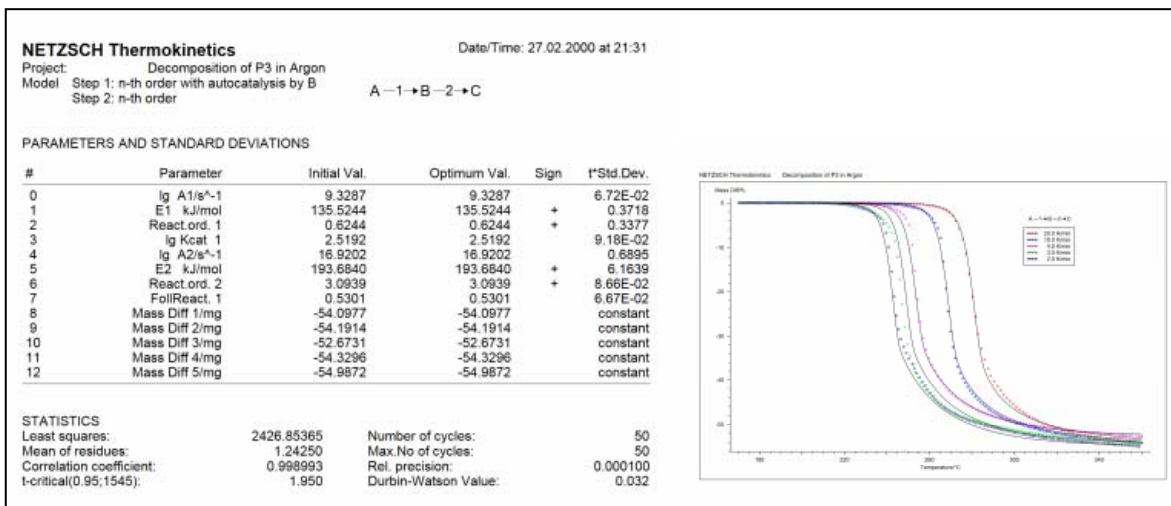


Abbildung 8.67 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P3 unter Argon

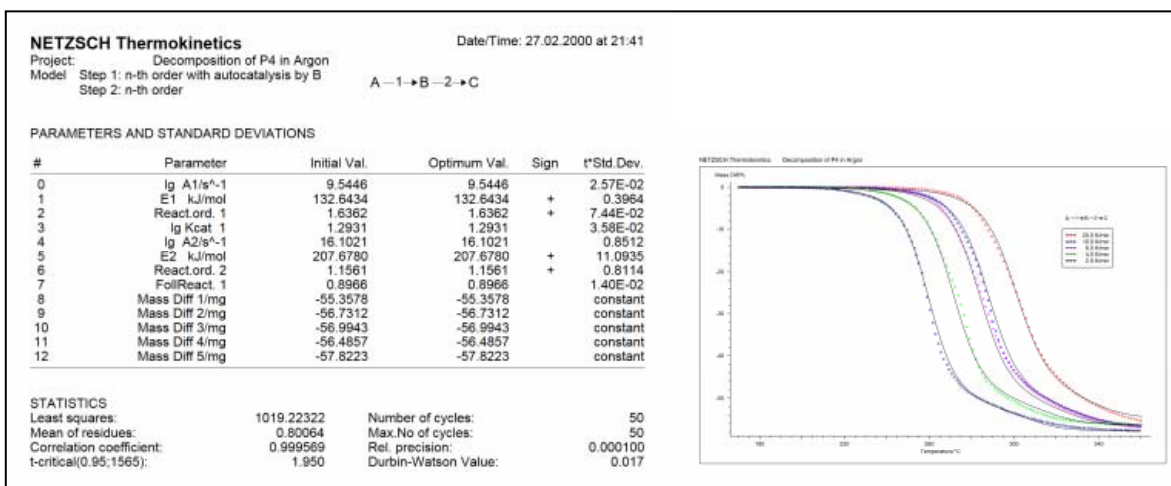


Abbildung 8.68 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von P4 unter Argon

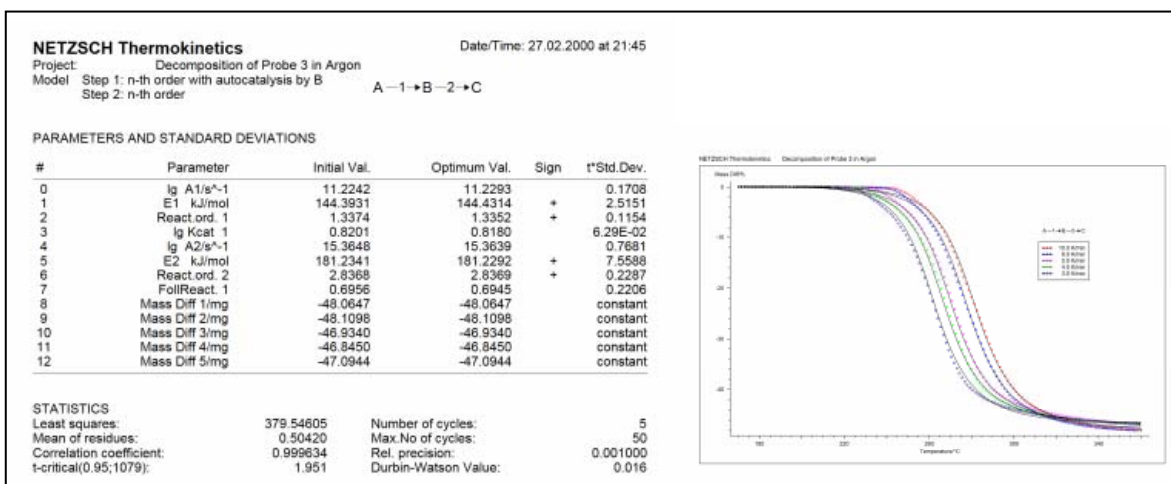


Abbildung 8.69 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 3 unter Argon

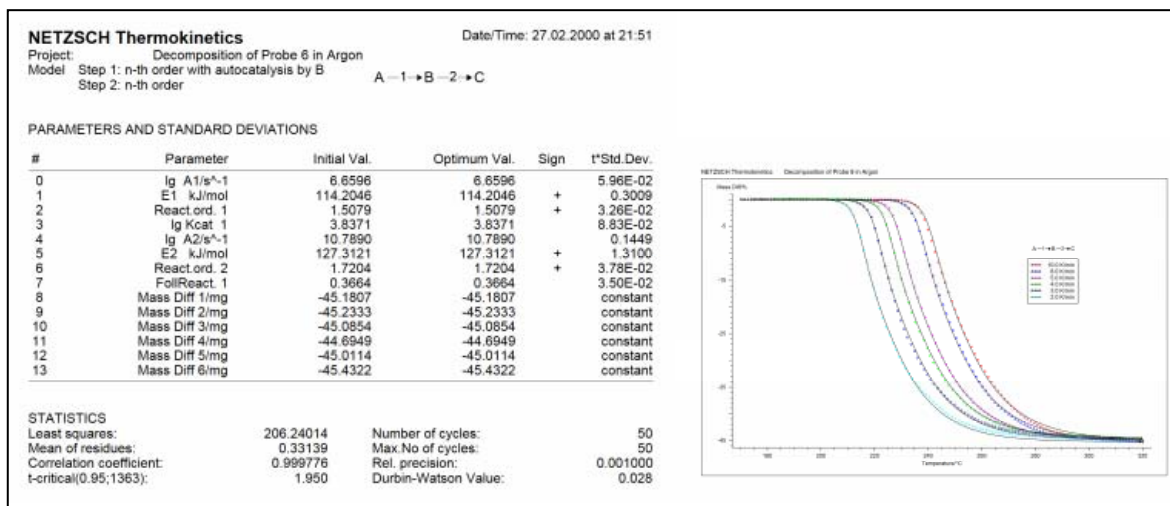


Abbildung 8.70 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 6 unter Argon

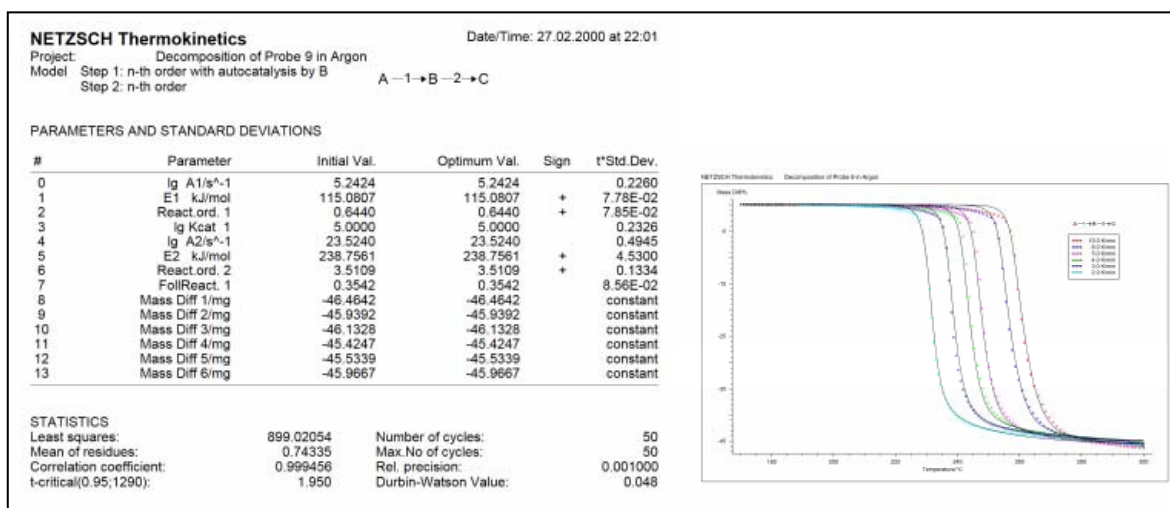


Abbildung 8.71 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 9 unter Argon

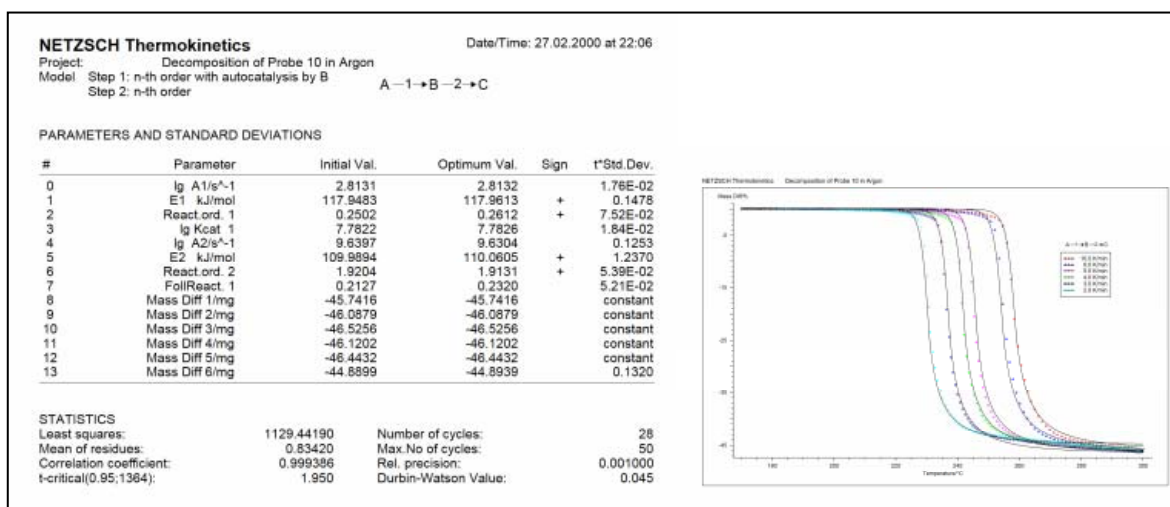


Abbildung 8.72 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von Probe 10 unter Argon

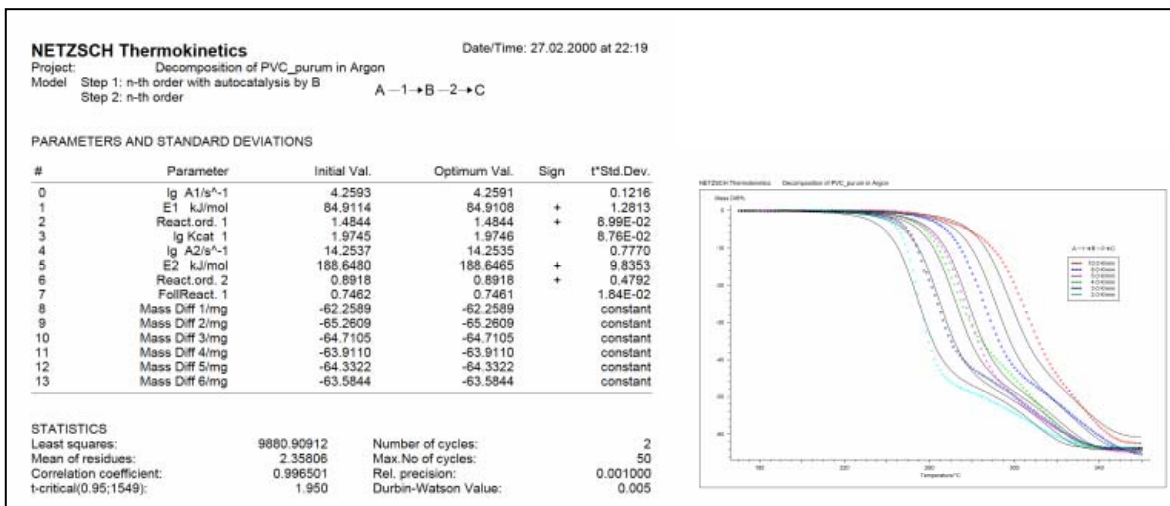


Abbildung 8.73 TG-kinetische Parameter der thermischen Zersetzung von PVC_purum unter Argon

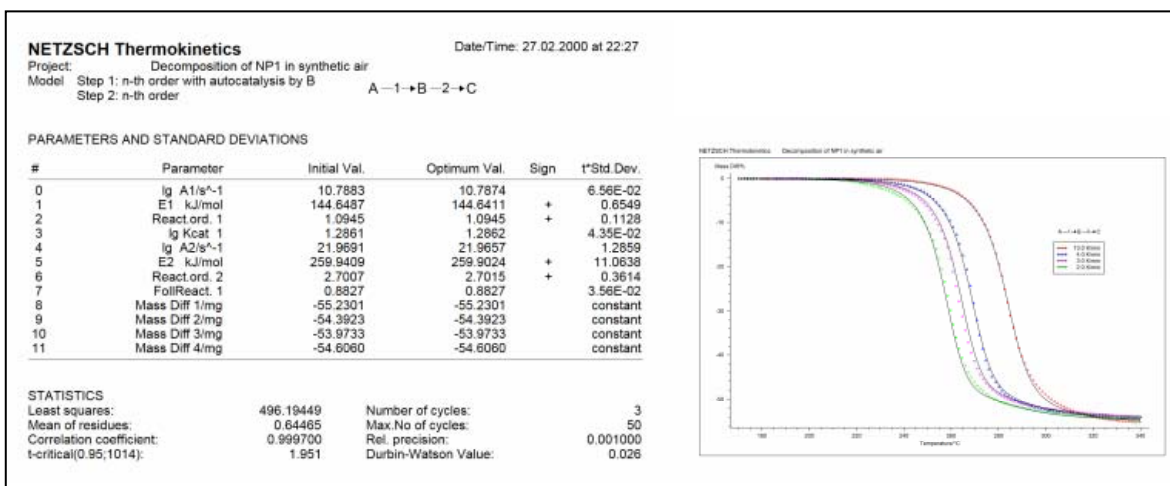


Abbildung 8.74 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP1 unter Luft

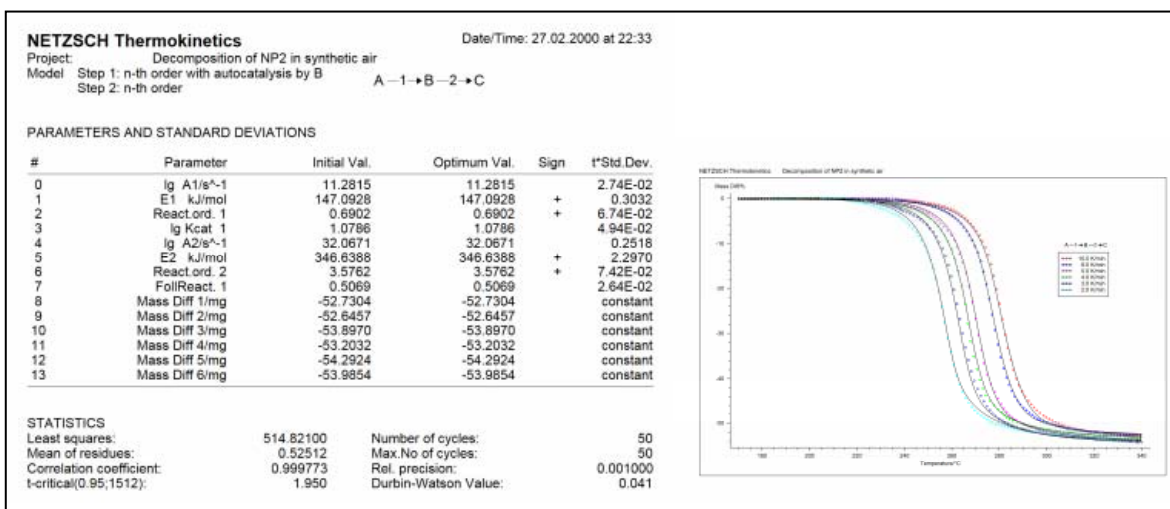


Abbildung 8.75 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP2 unter Luft

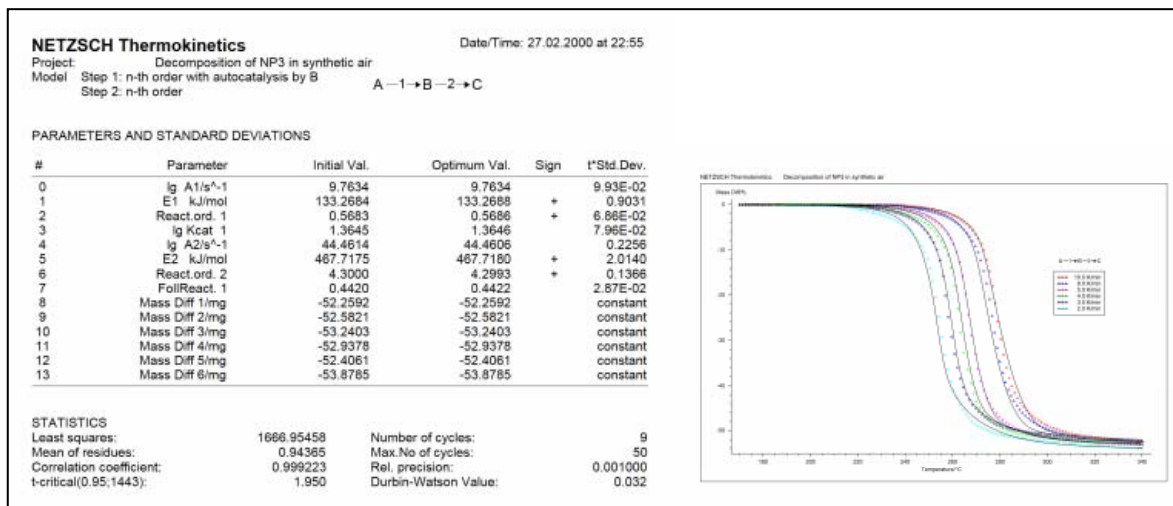


Abbildung 8.76 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP3 unter Luft

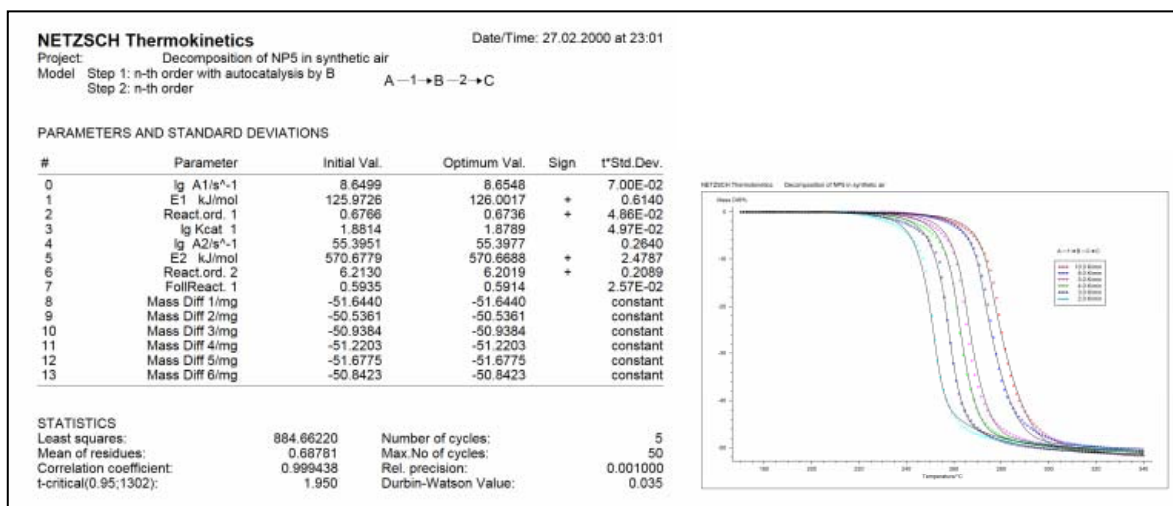


Abbildung 8.77 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von NP5 unter Luft

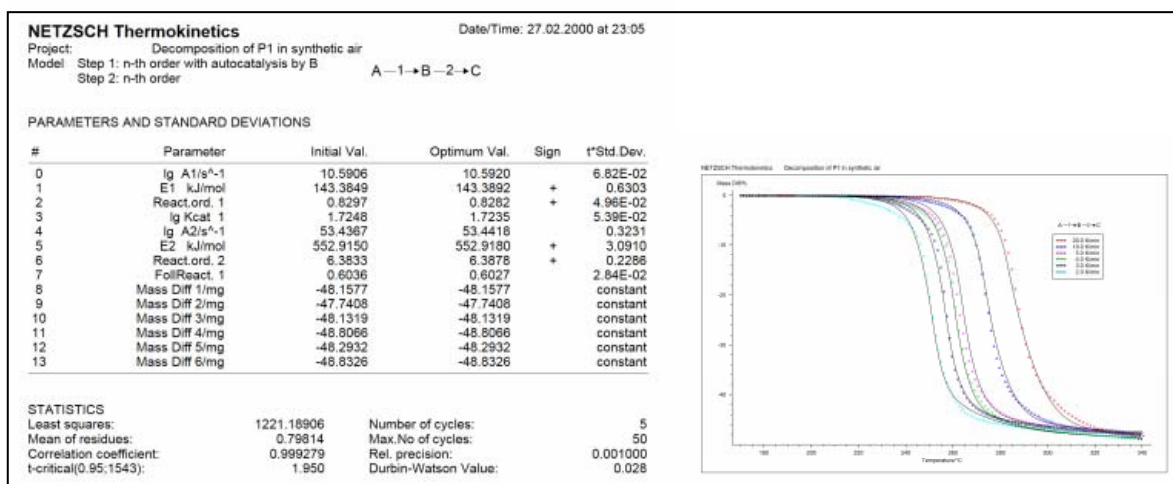


Abbildung 8.78 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von P1 unter Luft

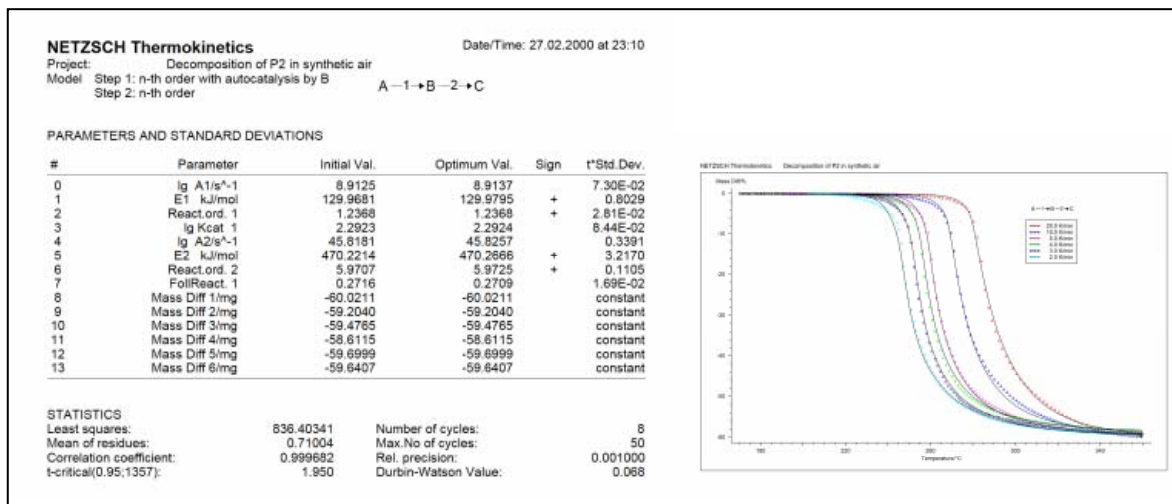


Abbildung 8.79 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von P2 unter Luft

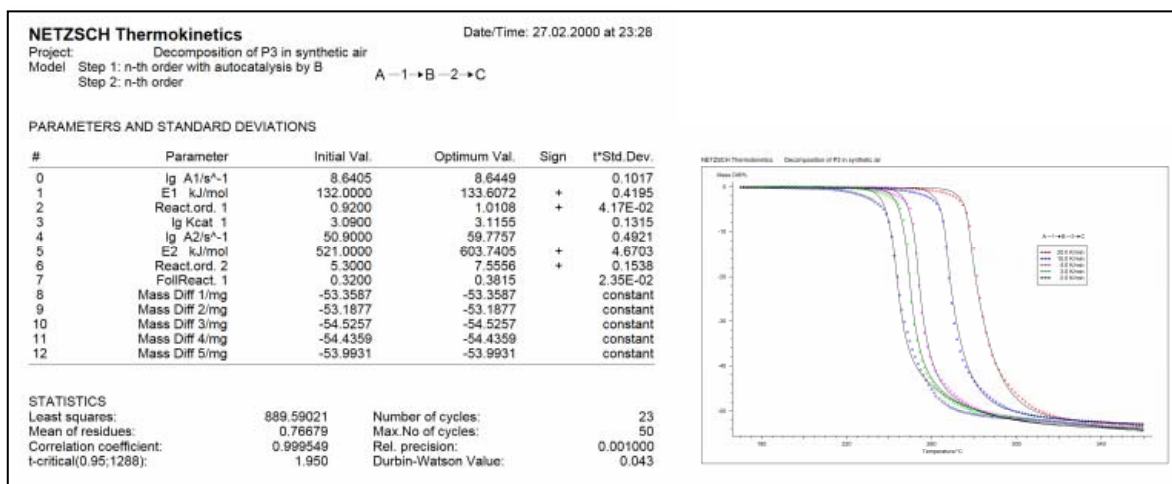


Abbildung 8.80 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von P3 unter Luft

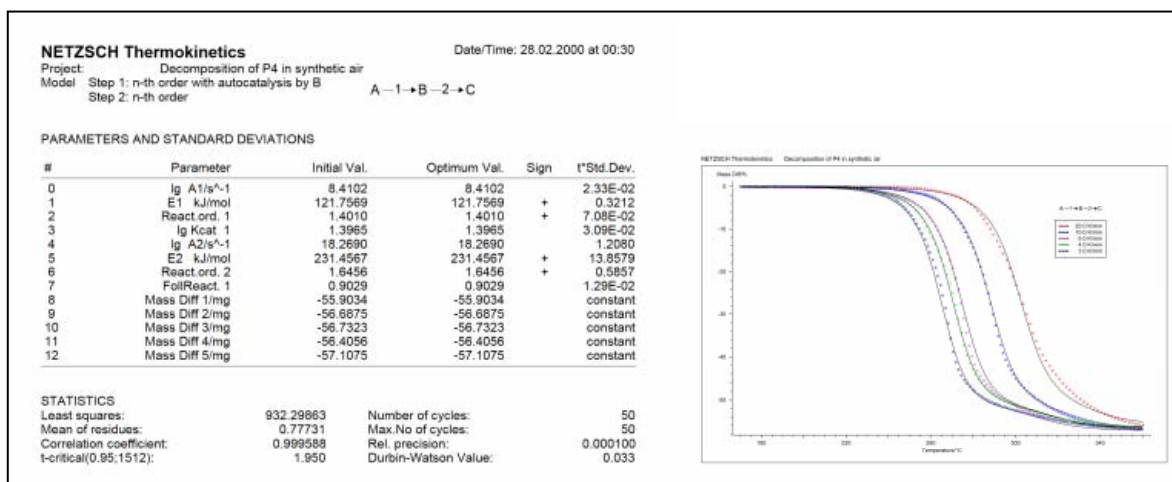


Abbildung 8.81 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von P4 unter Luft

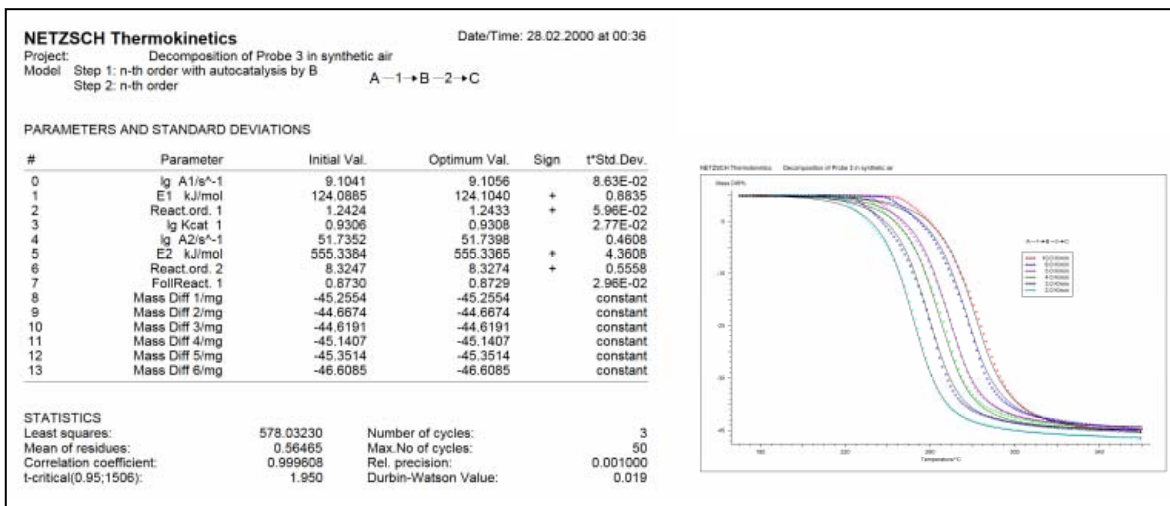


Abbildung 8.82 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von Probe 3 unter Luft

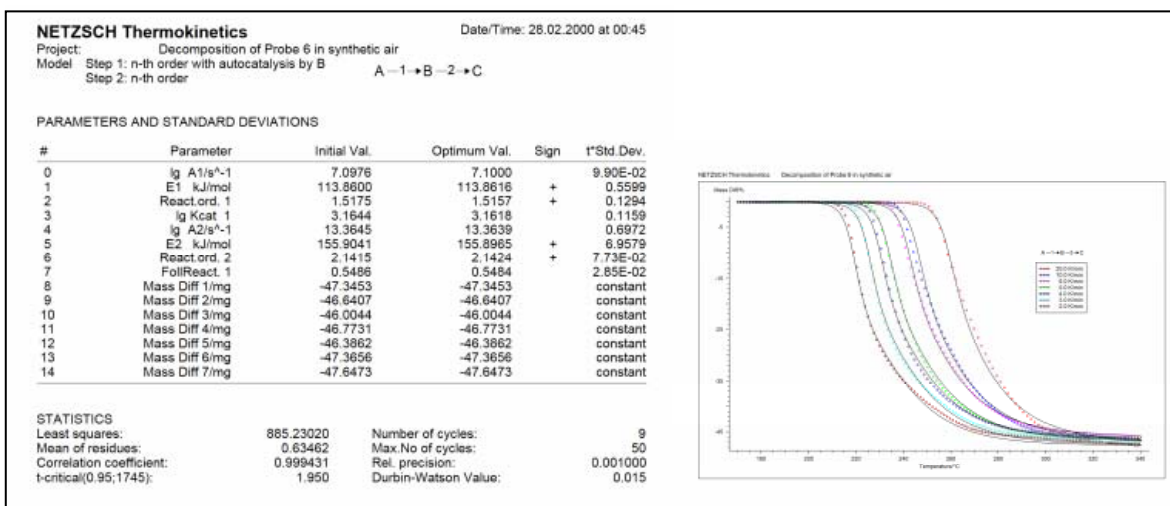


Abbildung 8.83 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von Probe 6 unter Luft

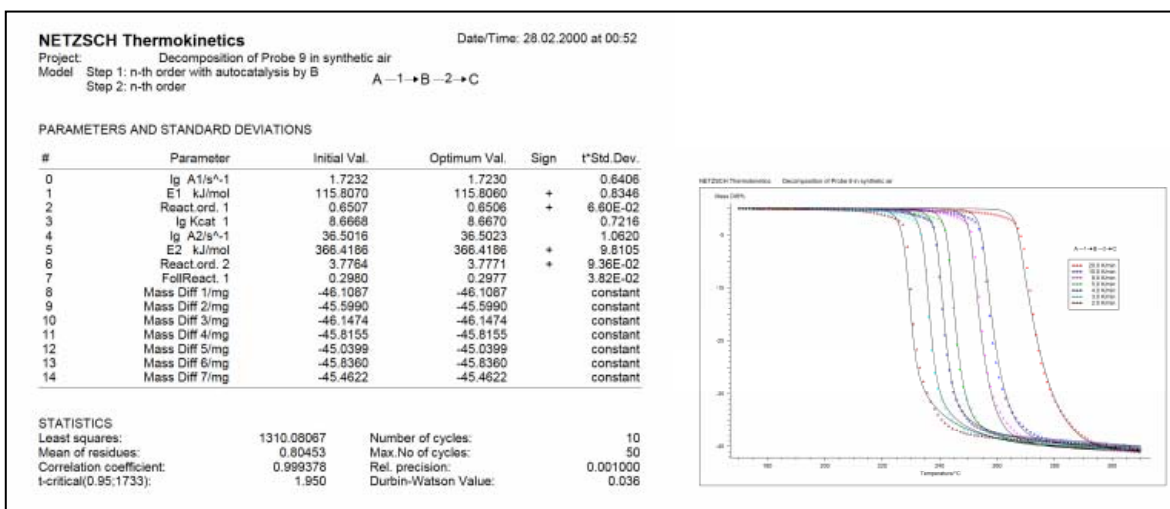


Abbildung 8.84 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von Probe 9 unter Luft

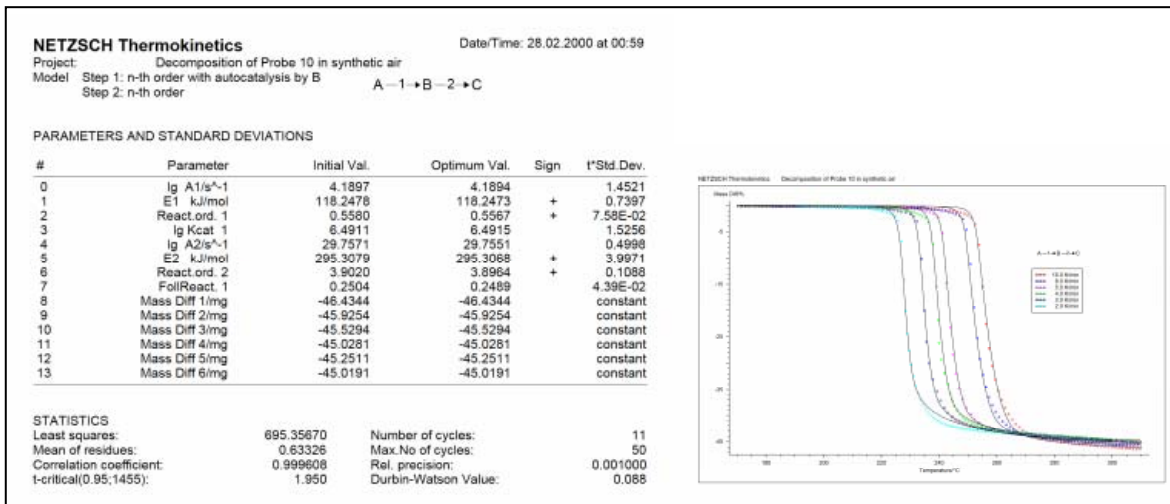


Abbildung 8.85 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von Probe 10 unter Luft

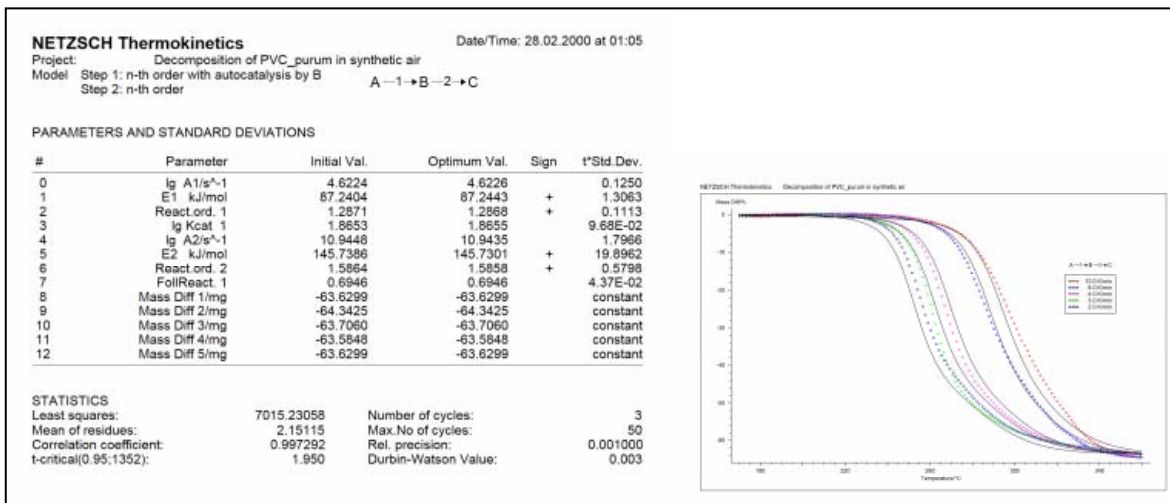


Abbildung 8.86 TG-kinetische Parameter der thermooxidativen Zersetzung von PVC_purum unter Luft