

O. KIRRET, E. KÜLLIK

## PYROLYSE-GASCHROMATOGRAPHIE DER CHEMIEFASERSTOFFE \*

In den letzten Jahren konnten bei den Hauptklassen der synthetischen Fasern keine grundlegenden Neuerungen und Veränderungen verzeichnet werden.

Polyamid-, Polyester- und Polyacrylfasern werden heute in großen Mengen produziert, wobei auch beträchtliche Mengen verschiedener Modifikationen und Copolymere auf dem Markt angeboten werden.

Eine gute Übersicht über die Möglichkeiten, Faserstoffe durch mikroskopische Methoden und auf Grund ihres Löslichkeitsverhaltens in verschiedenen Lösungsmitteln zu identifizieren, ist von M. Stratmann [1] zusammengestellt. Mit dem Erscheinen von neuen modifizierten und Bikomponentenfasern wird diese Identifizierung immer komplizierter. Unser Ziel war es, mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden Chemiefaserstoffe zu untersuchen und zu bestimmen. In Tabelle 1 ist eine Übersicht der meistverwendeten Analysemethoden gegeben.

In unserem Vortrag wollen wir über die Verwendung der Gaschromatographie zur Identifizierung von Chemiefasern näher sprechen. Erstmals wurde die Pyrolyse-Gaschromatographie für die Untersuchung hochmolekularer Verbindungen von W. T. Davidson, A. L. Wragg und S. Slaney [2] benutzt. E. A. Radell und H. C. Strutz [3] untersuchten Polyacrylate und Polymetacrylate, wobei zu bemerken ist, daß die Pyrolyse in der Trägergasströmung durchgeführt wurde, d. h. im gemeinsamen System des Gaschromatographen und des Pyrolysators. Hauptsächlich wurden Polymere untersucht, deren thermische Zersetzung uns besonders interessant erschien. Die Identifizierungsmöglichkeiten der Polymere, insbesondere von Faserstoffen, wurden gelegentlich auch für Sonderzwecke untersucht. So wurden zum Beispiel Baumwolle und auf der Basis von Zellulose hergestellte Faserstoffe mittels der sogenannten Flash-Pyrolyse untersucht. Die systematische Analyse von natürlichen und Chemiefasern mit Hilfe der Pyrolyse-Gaschromatographie haben O. Kirret und E. Küllik [4,6] in ihren Arbeiten behandelt.

Um maximal-charakterisierende Chromatogramme, d. h. maximal trennbare Pyrolyseprodukte zu erhalten, muß man die Analysenbedingungen sorgfältig auswählen. In Tabelle 2 sind die grundlegenden Analysenparameter zusammengestellt, deren richtige Auswahl bei der gaschromatographischen Analyse der Faserstoffe die gewünschten Resultate ergibt. Daraus wird die Tatsache ersichtlich, daß ungeachtet der in den letzten Jahren zahlreich durchgeführten Versuche zur Standardisierung der

\* Nach einem Vortrag anläßlich der XII Internationalen Chemiefasertagung in Dornbirn vom 18. bis zum 20. September 1973.

Tabelle 1

## Die häufigsten Methoden zur Identifizierung der Faserstoffe

Chemische Methoden	Mikroskopische Methoden	Bestimmung der physikalischen Konstante	Spektralmethoden	Chromatographische Methoden
Brennprobe Testfärbung Löslichkeitsverhalten der Fasern in verschiedenen Lösungsmitteln Typenreaktionen Bestimmung der funktionellen Gruppen Elementaranalyse (C, H, N, O)	Mikrobild der Fasern Löslichkeitsversuche unter dem Mikroskop Einbetten in Immersionsöl Verhalten der Faserstoffe im polarisierten Licht Mikroschmelzpunktbestimmung	Schmelzpunkt Dichte Erweichung	Infrarot-, Massen-, Röntgen-, UV-, Kernresonanz-, Röntgenspektrometrie	Pyrolyse- Gaschromatographie



Tabelle 2

Parameter, welche die pyrolyse-gaschromatographische Analyse beeinflussen

Pyrolysator		Gaschromatograph	
Pyrolyse	Heizspirale Curie-Temperatur (nach Simon) Ofenpyrolyse selbstgemacht	Detektor	Flammenionisationsdetektor Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Hitzdrahtdetektor, Thermistor) Elektroneneinfangdetektor
	Temperatur Zeit Substanzmenge Strömungs- geschwindigkeit	Kolonne	Träger stationäre Phase (polare, nichtpolare) verwendete Säulen (Kupfer, rostfrei, Glas)
Pyrolyse-		andere Bedingungen	Temperatur (isothermal, Programmie- rung) Trärgas (He, Ar, N <sub>2</sub> ) Einlaßtemperatur gaschromatographische Empfindlichkeit

Tabelle 3

Arbeitsbedingungen des Gaschromatographen

Bedingungen	A	B	C	D
Pyrolysator	Heizspirale, selbst- gemacht 900	Heizspirale, selbst- gemacht 700	Hewlett- Packard Pyrolysator 80 900	Heizspirale, selbst- gemacht 550
Pyrolysen- temperatur, °C	60	10—12	12	12
Fasermenge, mg	5—10	1,7—3,0	0,3—0,6	1,7—3,0
Gaschromato- graph Detektor	HL-3 Thermistor	UH-1 Hitzdraht	Perkin- Elmer 900 Zweiflammen F.I.O.	UH-1 Hitzdraht
Innerer Säulendurch- messer u. Länge, cm	0,28×200	0,39×400	3×200	0,39×600
Stationäre Phase	Carbowax 4000, 20%	Carbowax 1000, 25%	Apiezon L, 7%	2,4-Dimethyl- sulfolan (DMS), 20%
Träger	Diatomit	Chromosorb P, 35—80 mesh	Chromosorb P, 80—100 mesh	Chromosorb P, 60—80 mesh
Säulentempe- ratur, °C; min	100	100	70; 2 min	100
Starttemperatur				
Heizrate, °C/min	—	—	5	—
Endtemperatur, °C/min	100	100	190; 30 min	100
Trärgas	N <sub>2</sub>	He	He	He
Analysenzeit, min	15	35	60	15

Bedingungen für die pyrolyse-gaschromatographische Analyse keine bemerkenswerten Erfolge erzielt wurden, so daß einheitliche Bedingungen zur pyrolyse-gaschromatographischen Analyse von Fasern und anderen polymeren Stoffen noch immer fehlen. Soweit die bei der gaschromato-

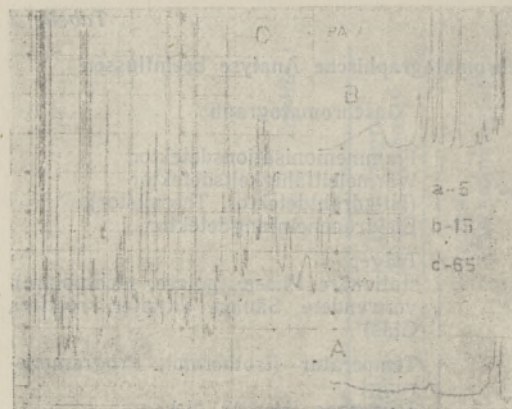


Abb. 1. Chromatogramme von Pyrolyseprodukten des Polyamids 7.

A — Detektor (Thermistor), Kolonne der Fasern 2 m, Trägergas  $N_2$ ; B — Detektor (Heizdraht), Kolonne 2 m, Trägergas He; C — Flammenionisationsdetektor, Kolonne 2 m, Trägergas He Temperaturprogrammierung: a, b, c — Anzahl der Pyrolyseprodukte.

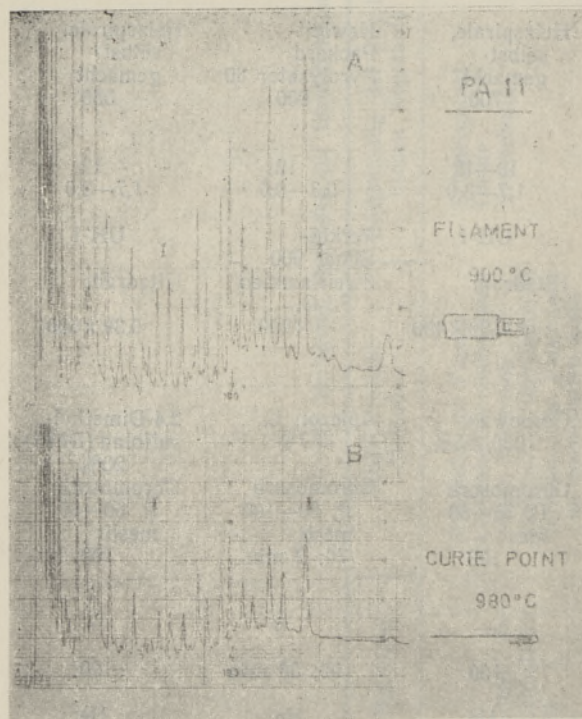


Abb. 2. Pyrolyse der Fasern.

A — Heizspirale  $900^\circ C$  (Modell Hewlett-Packard 80); B — Curie-Temperaturpyrolysator (Firma Pye).

graphischen Analyse erhältliche Information von Gaschromatograph und von Pyrolysator abhängig ist, ist in Abbildung 1 der PA-Chromatogramme ersichtlich. Die Arbeitsbedingungen der verwendeten Säulen sind in Tabelle 3 gegeben.

Die Resultate sind von der Empfindlichkeit des Gaschromatographen abhängig, d. h. von der Empfindlichkeit des Detektors und den Eigenschaften der Kolonnen, die Pyrolyseprodukte aufzutrennen. Bei der Gegenüberstellung der Bedingungen A, B und C (Abb. 1) verringern sich die Substanzmengen von 10 mg auf bis zu 0,3 mg, wobei aber die Zahl der Peaks von 5 bis 65 wächst.

Manche Faserstoffe ergeben bei der Pyrolyse bei Bedingung C sogar 80 gaschromatographisch trennbare Komponenten (Peaks). Gleichzeitig verlängert sich die Dauer des Pyrolyseprozesses von 15 min auf 60 min, und die Bearbeitung der Informationsdaten mit gewöhnlichen Methoden wird immer schwieriger. Die Standardisierung ist behindert, weil die unterschiedlichen Pyrolysesysteme keine einheitlichen Resultate ergeben. Die in Abbildung 2 dargestellte PA 11-Pyrolyse wurde unter Verwendung eines Heizdraht- und eines Curie-Punktpyrolysesystems erhalten, die Abweichungen voneinander sind dabei minimal.

Vom Standpunkt der Befestigung der Faserstoffprobe muß man zwar das Heizdrahtsystem A bevorzugen (z. B. das Hewlett-Packard-Modell 80),



dagegen liefert das Curie-Punktsystem reproduzierbare Pyrolysetemperaturen. Liegen strukturähnliche Fasern und qualitativ ähnliche Pyrolysechromatogramme vor, so ist eine Unterscheidung bei der Bedingung A (Tabelle 3) fast unmöglich (Abb. 3, A). Bei der Bedingung B kann man die Polyamide nach den spezifischen vier Peak-Gruppen identifizieren.

Die selektive Empfindlichkeit

Abb. 3. Chromatogramme von Polyamidfasern.

A — Thermistor, Kolonne 2 m, Trägergas  $N_2$ ; B — Heizdraht, Kolonne 4 m, Trägergas He.

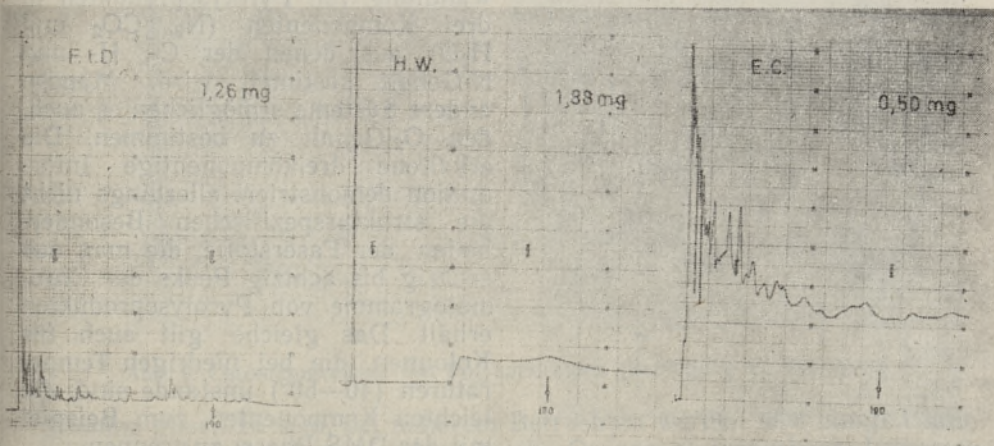
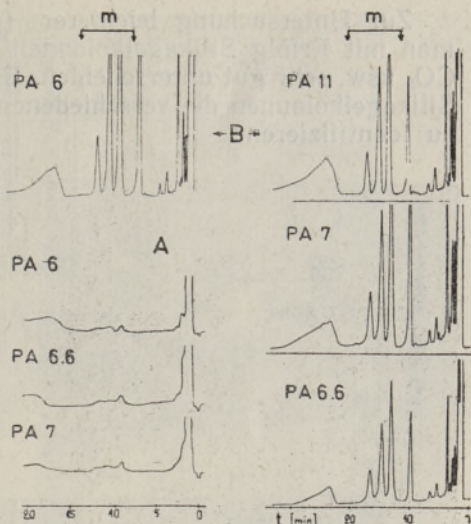


Abb. 4. Pyrolyseprodukte von Teflonfasern, die durch drei verschiedene Detektoren getrennt wurden.

der Detektoren hat sehr große Bedeutung. Die empfindlichsten Detektoren bei der Pyrolyse der Faserstoffe sind die Flammenionisationsdetektoren. Abbildung 4 zeigt Chromatogramme von Pyrolyseprodukten des Teflons, die mit Hilfe dreier verschiedener Detektoren erhalten wurden. Für die Pyrolyse der halogenhaltigen Faserstoffe sind die empfindlichsten Elektroneneinfangdetektoren zu verwenden, welche die Komponenten auch bei kleinen Problemengen gut analytisch zu unterscheiden vermögen. Abhängig vom Ziel der Analyse haben passende Füllmaterialien der Säulen große Bedeutung.

Verwendbar sind die universellen stationären Phasen, die polaren Phasen Carbo-Waxen (1000, 1500, 20 M) und die nichtpolaren Phasen (Apiezon L, Silikonöl SE 30). Der Vorzug dieser Phasen ist die hohe erlaubte obere Temperaturgrenze (200—375°C). Diese ermöglicht sehr effektiv die höhersiedenden Pyrolyseprodukte aufzutrennen und die Temperaturprogrammierung bei ziemlich hohen Temperaturen, ehe sich die stationäre Phase verflüchtigt, zu verwenden.



Zur Untersuchung leichterer (gasförmiger) Pyrolyseprodukte kann man mit Erfolg Silikagelkolonnen benutzen, die zum Beispiel  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  usw. sehr gut unterscheiden. Es ist prinzipiell möglich, mit Hilfe von Silikagelkolonnen die verschiedenen Pyrolysekomponenten der Faserstoffe zu identifizieren.

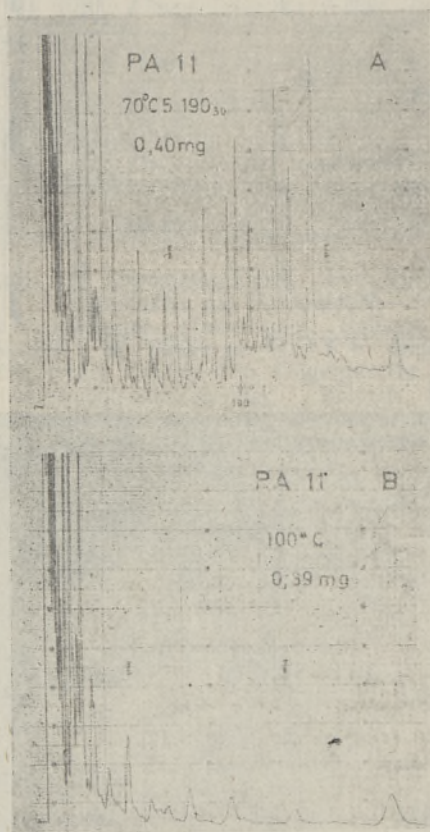


Abb. 5. Analyse von Pyrolyseprodukten der PA 11 Fasern, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden (Flammenionisationsdetektor).

A — Temperaturprogrammierung 70° C, 2 min, Anstieg 5°/min bis 190° C, 30 min; B — Temperatur der Kolonne 100° C.

Die Methode ist mit der auf der Gaschromatographie basierenden Mikroelementaranalyse nicht vergleichbar. Die erforderliche Genauigkeit garantiert die katalytische Verwandlung von Pyrolyseprodukten in drei Komponenten ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ), aus denen der C-, H- und N-Gehalt bestimmt wird. Manche andere Systeme ermöglichen es auch, den  $\text{O}_2$ -Gehalt zu bestimmen. Die erhaltene dreikomponentige Information demonstriert allerdings nicht die strukturspezifischen Besonderheiten der Faserstoffe, die man aus sechzig bis achtzig Peaks der Chromatogramme von Pyrolyseprodukten erhält. Das gleiche gilt auch für Kolonnen, die bei niedrigen Temperaturen (40–50°) imstande sind, die leichten Komponenten, zum Beispiel mit der DMS-Phase, zu trennen.

Die Verwendung verschiedener Kolonnen ist unbedingt erforderlich, falls man den Mechanismus des pyrolytischen Abbaus der Fasern untersucht. Eine bessere gaschromatographische Trennung erreicht man, wenn man Kapillarkolonnen verwendet, wobei sich aber die Dauer der Analysenzeit merklich verlängert. Eine Temperaturerhöhung beim Gaschromatographieren kann die Analysenzeit verkürzen und genauere Informationen liefern. Auf Abbildung 5 sind die Chromatogramme des PA 11 wiedergegeben. In diesem Fall wurde folgende Temperaturprogrammierung benutzt: 2 min bei 70°, dann erfolgte ein Anstieg von 5° pro min bis 190°, welche Temperatur 30 min lang beibehalten wurde. Im Rahmen eines Laboratoriums kann man immer reproduzierbare Analysenresultate bekommen. Es ist auch möglich einige Strukturänderungen in Faserstoffen, die durch eine Angliederung neuer funktioneller Gruppen usw. bedingt sind, festzustellen. Aus den folgenden Chromatogrammen ersieht man die Möglichkeiten, die für die Analyse wichtigster Chemiefasern und Multipolymerisatfasern bestehen.

In Abbildung 6 sind Chromatogramme von Polyamiden dargestellt. Normalerweise unterscheiden sich diese Polyamide durch die Länge der  $\text{CH}_2$ -Ketten. Beim ersten Anblick scheinen die PA 3- und PA 6-Chromato-



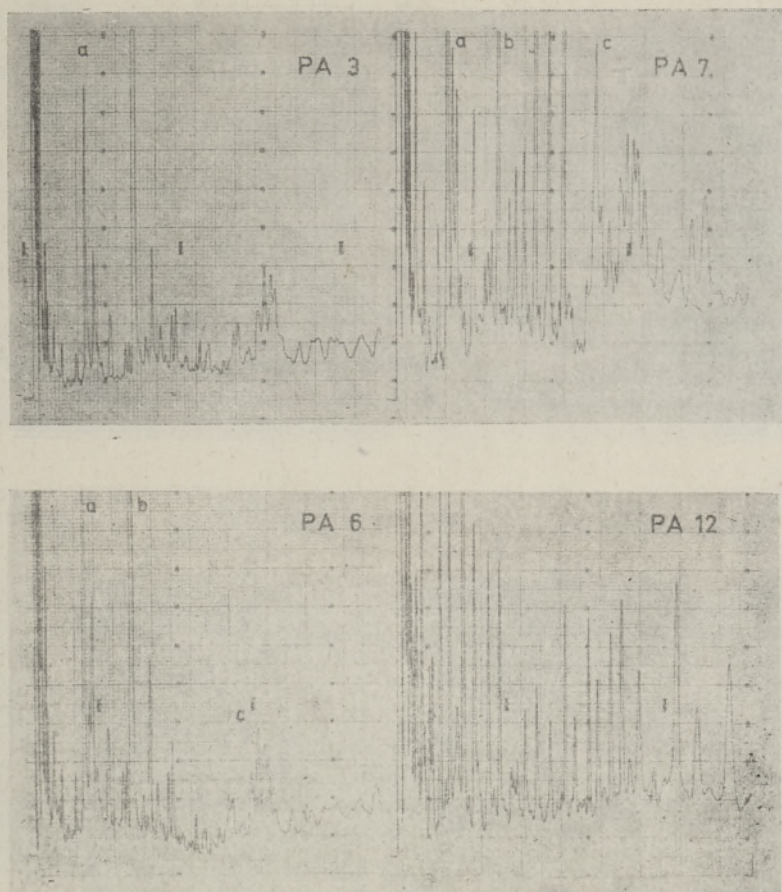


Abb. 6. Chromatogramme von Polyamidfasern (Bedingung C, Tabelle 3).

gramme gleich zu sein, bei näherem Betrachten werden aber einige Unterschiede in den Pyrolyseprodukten (siehe Gruppe a) bemerkbar. Insbesondere scheinen die Unterschiede beim Vergleich der PA 6- und PA 7-Chromatogramme in den a-, b- und c-Stellungen auf. Mit zunehmender  $\text{CH}_2$ -Kette vergrößert sich auch die Zahl der Pyrolyseprodukte. Das Chromatogramm des PA 12 unterscheidet sich wesentlich von den zuletzt erwähnten Chromatogrammen. Die folgenden Chromatogramme sind nach Bedingung C in Tabelle 3 erhalten.

Abbildung 7 zeigt Chromatogramme aromatischer Polyamidfasern, die merklich weniger Pyrolyseprodukte liefern. Hier hat man es mit thermisch stabileren Fasern zu tun. Die Unterschiede der beiden aromatischen Polyamide sind durch deren strukturelle Eigentümlichkeiten bedingt (trennbar nach den Kennzeichen d und e).

Die Chromatogramme von zwei Polyesterfasern, Trevira<sup>R</sup> und Grilene<sup>R</sup> sind in Abbildung 8 dargestellt. Der Unterschied scheint in Stellung f auf und läßt sich durch die Polyesteräther-Struktur letzterer Faser erklären. Bedeutend größere Unterschiede zeigen modifizierte Polyesterfasern (Abb. 9).

Dralon<sup>R</sup> und Crylor<sup>R</sup> sind zwar typische Polyacrylnitrilfasern (Abb. 10), es sind jedoch einige Unterschiede in den Chromatogrammen zu sehen, die auf unterschiedliche Modifizierung zurückzuführen sind.

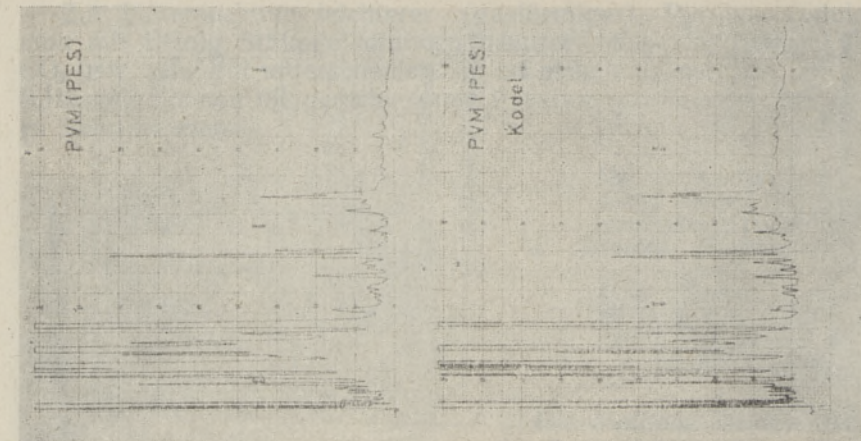


Abb. 9. Chromatogramme von modifizierten Polyesterfasern.

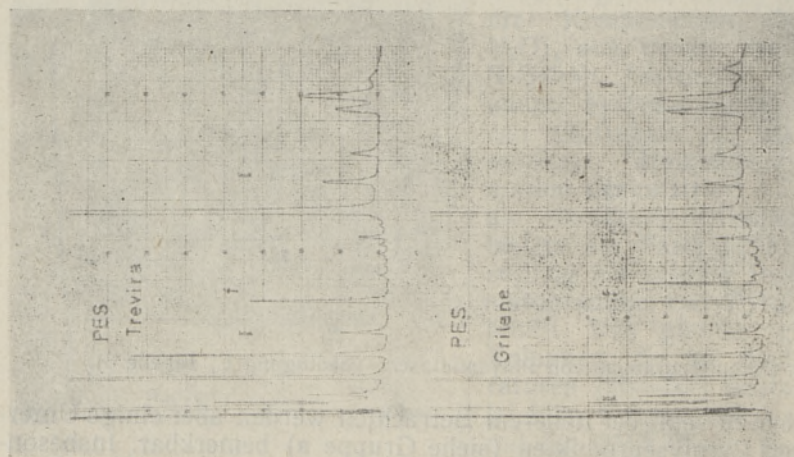


Abb. 8. Chromatogramme von Polyesterfasern.

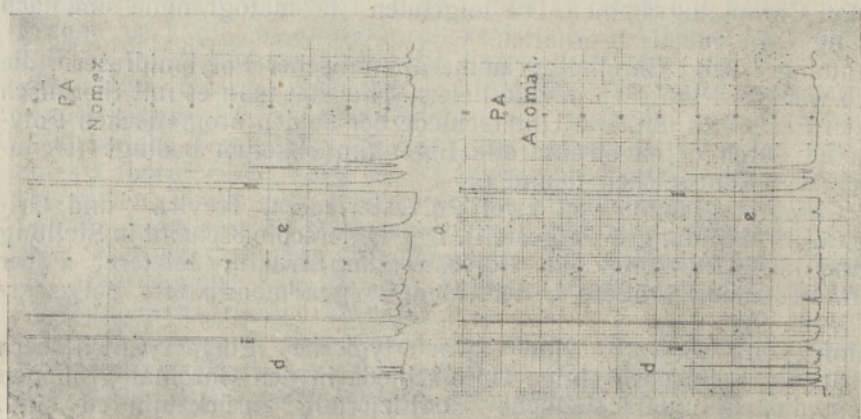


Abb. 7. Chromatogramme von aromatischen Polyamidfasern.



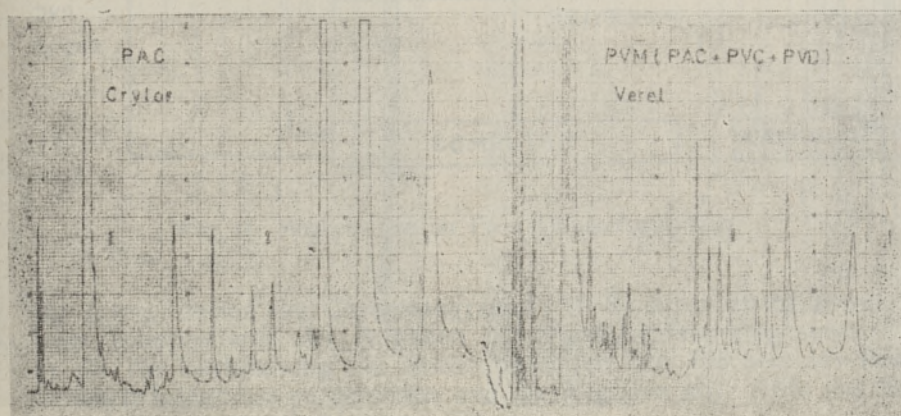
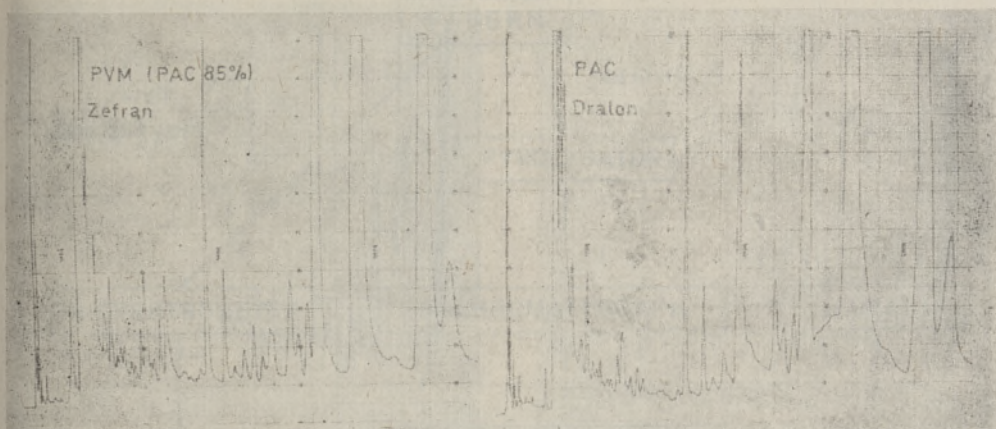


Abb. 10. Chromatogramme von Polyacrylfasern und deren Modifikationen.

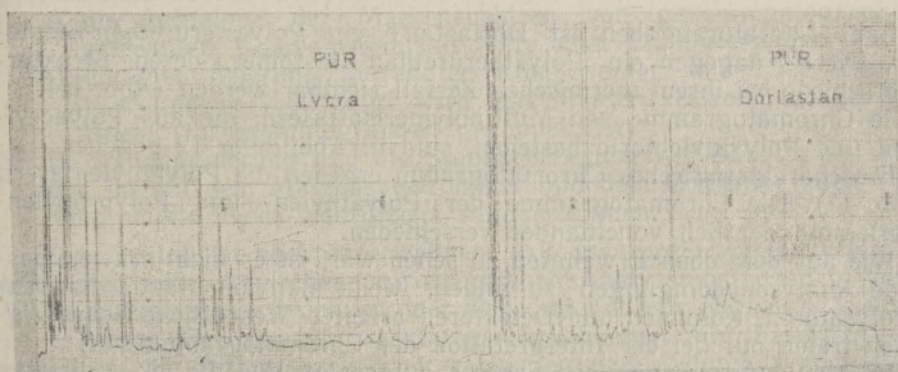


Abb. 11. Chromatogramme von Polyurethan-Elastomerfasern.

Zefran<sup>R</sup> enthält neben Polyacrylnitril noch N-vinyl-2-pyrrolidon, was aus dem Chromatogramm erkennbar wird. Größere Unterschiede kommen bei Verel<sup>R</sup> vor, das im Makromolekül neben Polyacrylnitril noch Polyvinyliden- und Polyvinylchlorid enthält.

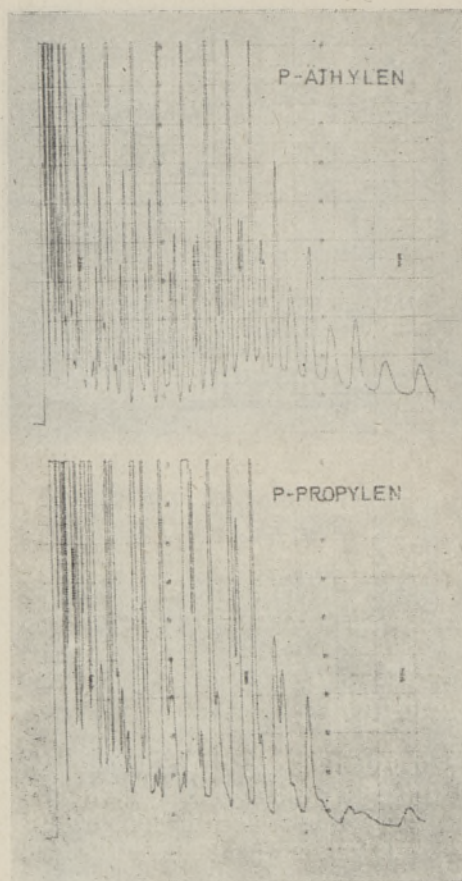


Abb. 12. Chromatogramme von Polyolefinfasern.

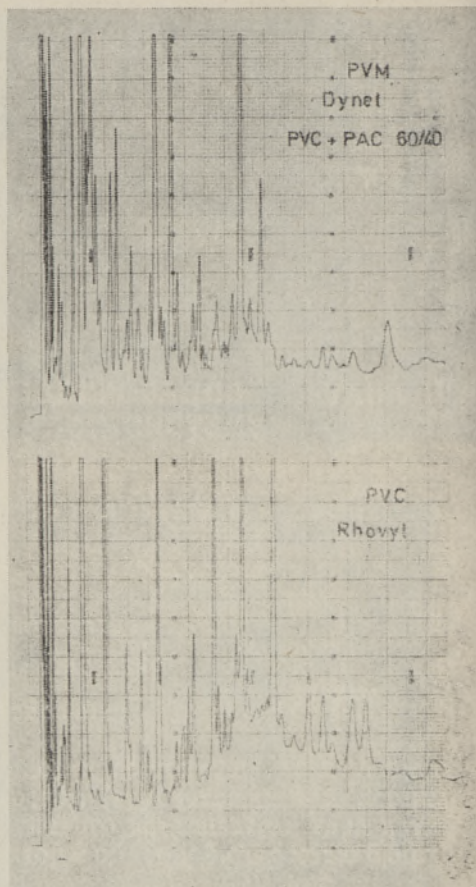


Abb. 13. Chromatogramme der Multipolymerisatfaser (Dynel) und der Polyvinylchloridfaser.

Laut Literaturangaben ist Dorlastan<sup>R</sup> ein Polyesterurethan-Elastomer, Lycra<sup>R</sup> dagegen ein Polyätherurethan-Elastomer, deren Strukturunterschiede bei ihrem thermischen Zerfall sichtbar werden (Abb. 11).

Die Chromatogramme von Multipolymerisatfasern, die aus Polyacrylnitril und Polyvinylchlorid bestehen, sind in Abbildung 12 gegeben.

Ein charakteristisches Chromatogramm ergeben die Polyäthylenfasern (Abb. 13). Die Chromatogramme der Polyäthylen- und Polypropylenfasern sind deutlich voneinander verschieden.

Wie aus dem oben Erwähnten zu sehen war, ist es nicht schwer, passende Analysenbedingungen zu finden, wenn man mit standardisierten Pyrolysatoren, Kolonnen und Detektoren arbeitet. Wesentliche Schwierigkeiten treten nur bei der Interpretation der Chromatogramme auf.

In Abbildung 14 wird ein Schema aufgezeigt, das die Möglichkeiten von Faserstoffuntersuchungen in verschiedenen ausgerüsteten Laboratorien darstellt.

Demnach ist es möglich:

1. von den Faserstoffen Pyrolysechromatogramme zu bekommen, wobei die Retentionszeiten und die Flächen unter den Peaks gemessen werden,



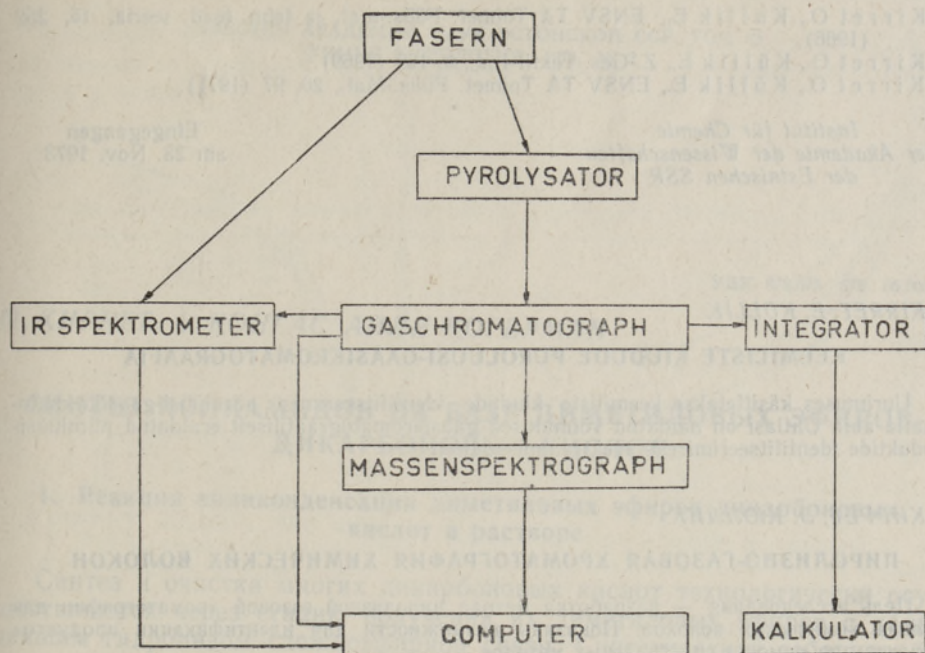


Abb. 14. Möglichkeiten für Faserstoffuntersuchungen.

2. zur Interpretation der Chromatogramme IR-Spektren zu benutzen,
3. beim Interpretieren der Angaben der Pyrolysechromatographie
  - a) für die Bestimmung der Retentionszeiten und Flächen der Peaks einen Integrator zu benutzen und die Angaben mit Hilfe des Kalkulators auszugeben, oder
  - b) die Bearbeitung der Angaben mit dem Computer durchzuführen,
4. bei der Detailuntersuchung von Pyrolyseprodukten sind zwei Möglichkeiten zu benutzen, nämlich
  - a) die Aufnahme der Massenspektren von gaschromatographisch getrennten Komponenten mit Hilfe eines Computers und
  - b) die Identifizierung getrennter Komponenten mit Hilfe der IR-Spektrometrie (bevorzugt wird ein Massenspektrometer, der mit einem Gaschromatographen gekoppelt ist),
5. die Automatisierung und die Standardisierung der Analyse zu erwirken, da mit dem Massenspektrometer und dem Computer auch Pyrolyseprodukte leicht identifiziert werden können.

Zum Schluß ist noch zu erwähnen, daß das vorgetragene System die bekannten mikroskopischen und chemischen Analysenmethoden in keiner Weise zu ersetzen beabsichtigt oder diese ablehnt bzw. verneint. Vielmehr ist es unser Ziel, die Untersuchungsmöglichkeiten für Faserstoffe zu erweitern, die Analysenzeiten zu verkürzen und dadurch systematische Information zu erhalten.

#### LITERATUR

1. Stratmann M., Z. Ges. Textil-Ind., 71, No. 2, 3, 4 (1969).
2. Davidson W. T., Slaney V., Wragg A. L., Chem. Ind., 1556 (1954).
3. Radell E. A., Strutz H. C., Anal. Chem., 31, 1890 (1959).

4. Kirret O., Küllik E., ENSV TA Toimet. Füüs.-mat. ja tehn. tead. seeria, 15, 252 (1966).
5. Kirret O., Küllik E., Z. Ges. Textil-Ind., 3, 169 (1969).
6. Kirret O., Küllik E., ENSV TA Toimet. Füüs.-Mat., 20, 97 (1971).

Institut für Chemie  
der Akademie der Wissenschaften  
der Estnischen SSR

Eingegangen  
am 23. Nov. 1973

O. KIRRET, E. KÜLLIK

## KEEMILISTE KIUDUDE PÜROLÜÜSI-GAASIKROMATOGRAAFIA

Uurimuses käsitletakse keemiliste kiudude identifitseerimist pürolüüsi-gaasikromatograafia abil. Uhtlasi on näidatud võimalused gaasikromatograafiliselt eraldatud pürolüüsi-produktide identifitseerimiseks spektraalmeetoditel.

O. КИРРЕТ, Э. КЮЛЛИК

## ПИРОЛИЗНО-ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Цель исследования — разработка метода пиролизной газовой хроматографии для анализа химических волокон. Показаны возможности для идентификации продуктов пиролиза при помощи спектральных методов.