

Systematische Untersuchungen zur Flash-Pyrolyse



DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

-Doktor der Naturwissenschaften-

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Bianca Heise (M. Sc.)

aus Duisburg

Wuppertal, 2. Juni 2022

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit

von Mai 2018 bis Juni 2022

unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling

im Arbeitskreis

Management chemischer Prozesse und Analytische Chemie

der Bergischen Universität Wuppertal

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis Management chemischer Prozesse und Analytische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wuppertal, 2. Juni 2022

Bianca Heise

Danksagung

An dieser Stelle gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling, der nicht nur meine Promotion betreut hat, sondern auch während meines gesamten Studiums stets ein offenes Ohr und einen guten Ratschlag für mich hatte. Besonders in schwierigen Situationen konnte mich Herr Kling immer wieder motivieren weiterzumachen. Vielen Dank!

Des Weiteren möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Thorsten Benter für das Erstellen des Zweitgutachtens, sowie bei Herrn Prof. Dr. Fabian Mohr und bei Herrn Dr. Bernd Jakob bedanken, die sich bereit erklärt haben als Mitglieder der Prüfungskommission zu fungieren.

Ich danke außerdem Frau Dr. Helga Mölleken für die vielen lustigen Momenten in den vergangenen neun Jahren.

Außerdem danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, die ich in den letzten neun Jahren kennen lernen durfte und die mich schnell als Teil des Teams aufgenommen haben. Speziell danke ich den Brüdern Dr. Marco und Dr. Steffen Lübke für die gute Zusammenarbeit im Labor und die tolle Arbeitsatmosphäre.

Meinem Freund Christian danke ich für seine hilfreiche Unterstützung und sein Verständnis während meiner gesamten Promotion. Besonders in der Endphase und während der Anfertigung dieser Doktorarbeit konnte er mich immer wieder ermutigen weiterzumachen.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, denn ohne deren Unterstützung wäre all dies nicht möglich gewesen.

Dabei gilt mein größter Dank meiner Mutter. Sie hat mich bei all meinen Entscheidungen gestärkt und unterstützt und mir mein Studium überhaupt möglich gemacht.

Abstract

In many fields of analytical chemistry gas chromatography as separation method is an absolute must. Analysis of macromolecular compounds, former not available, can now be performed using a pyrolyzer.

Since introduction of this coupling technology numerous publications were published. But in many cases with nonreproducible pyrolysis conditions. This leads to non-comparable results and systematic investigations to this topic are rarely published.

Within the scope of this work the preferred appearing flash pyrolysis fragments for various model substances were systematically analyzed respecting different parameters especially reproducibility.

It is shown that in the area of low molecular-compounds (< 300 DA) evaporation process and pyrolytic fragmentation compete. The compound structure also plays a vital part. It is shown that binding energy of the used compound has influence on the fragmentation process. The influence declines with raising temperature. For different model compounds this hypothesis is supported by quantum chemical calculation.

Moreover, for the chemical class of ester hydrolysis as competing reaction to pyrolytic fragmentation is observed. Here to hydrolysis declines when the pyrolytic temperature rises.

Finally on the basis of fatty acid as example the influence of heat-up rate on pyrolysis rate was investigated. It could be proven that analytes hovering on the edge of pyrolysis and evaporation will increase the outcome of pyrolytic products when the heat-up rate rises. It is also seen that the chemical composition does not change.

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
1D	erste Dimension der zweidimensionalen Gaschromatographen
2D	zweite Dimension der zweidimensionalen Gaschromatographen
CI	Chemische Ionisation
DC	Dünnschichtchromatographie
et al.	Und andere
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GCxGC	zweidimensionale Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
LC	Säulenchromatographie
MALDI	matrixunterstützte Laserdesorptions-/Ionisationsmassenspektrometrie
Ms	Millisekunden
MS	Massenspektrometer
PEG	Polyethylenglycol
Pt	Platin
PVC	Polyvinylchlorid
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
s. u.	siehe unten
Stdab	Standardabweichung
TIC	Total Ion Current

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Zielsetzung	3
3. Theoretischer Teil	5
3.1. Gaschromatographie	5
3.2. Pyrolyse	9
3.2.1. Ofenpyrolyse	12
3.2.2. Curie-Punkt-Pyrolyse	13
3.2.3. Flash-Filament-Pyrolyse	14
3.2.4. Geschichte der Pyrolyse von Polyethylenglycol	16
4. Ergebnisse und Diskussion	19
4.1. Auswahl des Messverfahrens	19
4.2. Auswahl der Analyten	22
4.3. Reproduzierbarkeit der Messergebnisse	24
4.4. Bestimmung der molekularen Mindestgröße für die Pyrolyse	25
4.5. Pyrolyse von PEG	31
4.5.1. Qualitative Bestimmung der Pyrolyseprodukte	32
4.5.2. Quantitative Bestimmung ausgewählter Pyrolyseprodukte	38
4.6. Pyrolyse von Triglyceriden	60
4.6.1. Qualitative Bestimmung der Pyrolyseprodukte	61
4.6.2. Quantitative Bestimmung ausgewählter Pyrolyseprodukte	67
4.7. Auswirkungen der Aufheizrate auf die Pyrolyse	83
5. Zusammenfassung	86
6. Ausblick	88

7. Anhang	90
7.1. Geräteparameter und Analysemethoden	90
7.2. Literaturverzeichnis	92
7.3. Abbildungsverzeichnis.....	96
7.4. Tabellenverzeichnis.....	100

1. Einleitung

Der Begriff Chromatographie stammt aus dem Griechischen und bedeutet übersetzt Farbenschreiben (Chroma = Farbe; graphein = schreiben). Seinen Namen verdankt dieses analytische Trennverfahren dem russischen Botaniker Michail Semjonowitsch Tswett, der in der Literatur als der Entdecker der Chromatographie gilt.¹ Tswett ermöglichte 1901 durch seine Absorptionstechnik die Auftrennung verschiedener Blattfarbstoffe.² In den nachfolgenden Jahren wurde diese Technik kaum berücksichtigt, was vor allem an der Tatsache lag, dass Tswett seine Werke in russischer Sprache verfasste.³ Erst in den 1940er Jahren wurde die Chromatographie als analytische Trennmethode allgemein anerkannt und ist bis heute ein fester Bestandteil in den Bereichen der Chemie, Biochemie, Biotechnologie, Mikrobiologie, Lebensmittelchemie und Umweltchemie.¹

Im Allgemeinen handelt es sich bei der Chromatographie um eine analytische Methode Stoffgemische zu trennen. Das Prinzip der Trennung beruht dabei auf unterschiedlichen Wechselwirkungen der Analyten mit einer stationären Phase und einer sich darüber bewegenden mobilen Phase.⁴⁻⁶ Je nach Beschaffenheit der stationären Phase unterscheidet man zwischen Papier- oder Dünnschichtchromatographie (DC), Gaschromatographie (GC), Säulenchromatographie (LC) und Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC). Bei den Wechselwirkungen unterscheidet man zwischen der Verteilungs- und der Adsorptionschromatographie. Dabei ist unter Adsorption die Anlagerung eines Stoffes an die stationäre Phase und unter Verteilung die Löslichkeit in zwei miteinander nicht mischbaren Verbindungen zu verstehen.⁴⁻⁷

Insbesondere die HPLC und die GC sind heutzutage in allen Bereichen der Forschung bis hin zur Routineanalytik essentiell. Vor allem die Gaschromatographie zeichnet sich aufgrund einer vergleichsweise deutlich höheren Bodenzahl in ihren Kapillarsäulen aus, welche zu schmalere Peaks und somit zu einer erhöhten Peakkapazität führt.^{1 8} So lassen sich durch die GC mehr Analyten gleichzeitig analysieren.⁹ Allerdings kann auch dieses Messverfahren bei sehr komplexen Proben aufgrund einer limitierten Peakkapazität an seine Grenzen geraten. Aus diesem Grund hat sich die Anwendung moderner Verfahren, wie der multidimensionalen Chromatographie, bewährt. Dabei

handelt es sich um eine effizientere Trennmethode, die Coelutionen, welche aufgrund von ähnlichen Retentionsverhalten einzelner Probenbestandteile auftreten können, verringert.

Die hohe Trennleistung und die vergleichsweise niedrigeren Kosten zeichnen die Gaschromatographie aus. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Bedingung, dass sich der Analyt unzersetzt verdampfen lassen muss. Um jedoch auch hochmolekulare Proben wie Polymere, Proteine oder Lignin mittels GC analysieren zu können, hat sich die Kopplung mit einem Pyrolysator bewährt. Die Anwendung der Pyrolysetechnik als Methode der Probenvorbereitung ermöglicht die Nutzung der Gaschromatographie bei großen Molekülmassen. So wurden bereits 1953 Kopplungen eines Pyrolysators mit einem Massenspektrometer entwickelt, die 1959 durch einen Gaschromatographen erweitert wurden.¹⁰⁻¹² Seither wurden eine Vielzahl an Publikationen über die Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Pyrolysator veröffentlicht. Allerdings wurde bei den Untersuchungen vielmehr pragmatisch als systematisch vorgegangen. Je nach Zielrichtung wurden unterschiedliche Pyrolysatoren mit teils nicht reproduzierbaren Pyrolysebedingungen ausgewählt. Diese Tatsache erschwert die Vergleichbarkeit der Veröffentlichungen. In Bezug auf die Intensitäten bzw. der Mengenverteilung der gebildeten Pyrolysate variierten die Messwerte stark.¹³⁻¹⁸ Dies ist auf unterschiedliche Probengrößen und Pyrolysebedingungen zurückzuführen. Außerdem war, aufgrund der Vielzahl der entstanden Pyrolyseprodukte, die richtige Zuordnung erschwert und die Anwendung mehrdimensionaler Gaschromatographen fand selten statt.

2. Zielsetzung

Die Nutzung der Pyrolyse als analytisches Instrument ist bisher nicht ausreichend und systematisch untersucht worden. In der einschlägigen Fachliteratur sind wenige bzw. widersprüchliche Angaben zum Pyrolyseverhalten einzelner Verbindungen in Abhängigkeit verschiedener Parameter zu finden. Deshalb sollen im Rahmen dieser Arbeit die Abhängigkeiten der Fragmentierungen während der Pyrolyse für verschiedene Modellsubstanzen näher untersucht werden. Die dabei auftretenden Abbauewege sollen anhand folgender Parameter überprüft werden:

- der Bindungsart, -energie und -klasse
- der Pyrolysetemperatur und -geschwindigkeit, sowie
- der Molekülgröße und -geometrie

Dabei muss beachtet werden, dass bei der Pyrolyse hochmolekularer Verbindungen eine große Anzahl an Fragmenten generiert werden können, sodass eine geeignete chromatographische Trenntechnik mit ausreichender Trennleistung als Vorbedingung für diese Untersuchungen auszuarbeiten ist.

Für eine überschaubare Anzahl an möglichen Bindungsarten sollen sich die zuvor ausgewählten Modellsubstanzen ausschließlich aus den Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammensetzen.

Zusätzlich sollen möglicherweise auftretende Konkurrenzreaktionen zur Pyrolyse in Abhängigkeit zu den verschiedenen Parametern genauer untersucht werden.

Auf Basis der gewonnenen Daten sollen allgemeingültige Regeln zur Fragmentierung und somit zur Nutzung der Pyrolyse als analytisches Instrument aufgestellt und diskutiert werden.

3. Theoretischer Teil

3.1. Gaschromatographie

In der Gaschromatographie (GC) handelt es sich bei der stationären Phase um *fused silica* Kapillarsäulen. Die gewünschten Trennleistungen können durch Auftragung unterschiedlich modifizierter Polymerschichten auf der Innenseite erreicht werden. Als mobile Phasen dienen Inertgase, wie Stickstoff oder Helium, die die Analyten durch die temperierte Kapillarsäule transportieren.¹⁹ Nach Elution werden die Substanzen mittels geeigneter Detektoren registriert und durch spezifische Software hinsichtlich Retentionszeit, Signalhöhe und -fläche ausgewertet.⁵

Die herkömmliche GC kann, trotz einer Vielzahl an möglichen stationären Phasen, bei komplexen Stoffgemischen an die Grenzen ihrer Trennleistung und einer effizienten Auflösung geraten, sodass die Folge eine Coelution, bedingt durch ähnliche Stoffeigenschaften, sein kann.^{20 21} Durch Kopplung zweier in Serie geschalteter Kapillarsäulen mit unterschiedlichen Eigenschaften können diese Coelutionen verringert bzw. behoben werden. Die sogenannte comprehensive zweidimensionale Gaschromatographie (GCxGC) zeichnet sich dadurch aus, dass neben einer erheblichen Steigerung der Trennleistung und der Analysegeschwindigkeit im Vergleich zu herkömmlich gekoppelten Techniken, sich zwei vollständige Sätze von Retentionsdaten für alle Bestandteile einer Probe darstellen lassen. Aufgrund der unterschiedlichen Retentionsdaten bietet dies zusätzliche Unterstützung bei der qualitativen Auswertung der Messdaten.²⁰ Erste Untersuchungen mit dieser Technik wurden erstmals Anfang der 1990er Jahre unter anderem zur Analyse von Erdölfraktionen angewandt.²²

Die verwendeten Kapillarsäulen unterscheiden sich erheblich in ihren Ausmaßen. Während bei der ersten Säule (1D) in der Regel eine Länge von 10 – 60 m und ein Innendurchmesser von 0,10 bis 0,53 mm mit einer unpolaren stationären Polysiloxan-Phase mit organischen Seitengruppen (wie z.B. Dimethylseitenketten) eingesetzt wird,⁵ so wird in der zweiten Dimension (2D) eine wesentlich kürzere Kapillare mit einer Länge zwischen 0,5 bis 2 m und einem Innendurchmesser von 0,10 bis 0,18 mm verwendet.^{5 20 23 24} Sie werden meist mit einer deutlich polarerer stationären Phase,

wie beispielsweise Polyethylenglycol, gewählt, um orthogonale, also voneinander unabhängige, Stofftrennungen zu erreichen.²⁵ In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau eines GCxGC dargestellt. Die zweite Säule kann sich in einem separaten Ofen befinden, sodass hier eine unabhängige Temperatursteuerung möglich wäre. Vorteil eines zweiten Ofens ist die Verhinderung eines möglichen wrap-around (s. u.)²⁰

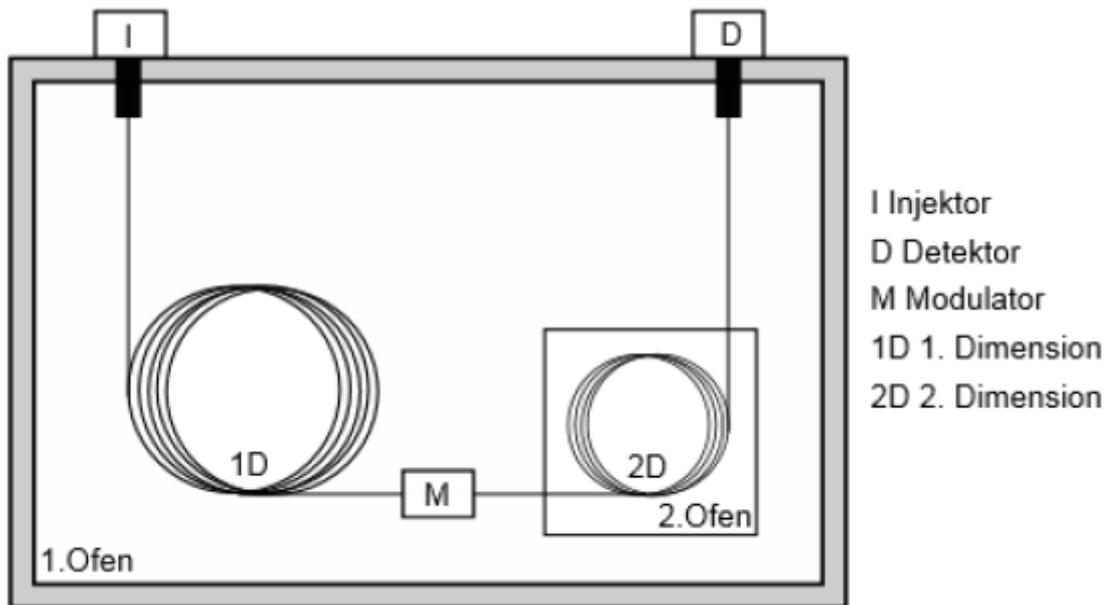


Abbildung 1: schematischer Aufbau einer GCxGC mit einem optionalen 2. Ofen²⁶

Das in dieser Arbeit verwendete System der Firma Shimadzu stellt eine GCxGC-Kopplung mit nur einem Heizofen dar. Die beiden Trennsäulen werden durch einen Modulator verbunden. Dieser fokussiert als Interface die Eluate der ersten Dimension und injiziert in die zweite Dimension, wobei die Trennung aus der 1D erhalten bleibt.²⁷ Die Fokussierung erfolgt mittels cold- und hot-Jet, die in einem 90°-Winkel zueinanderstehen.

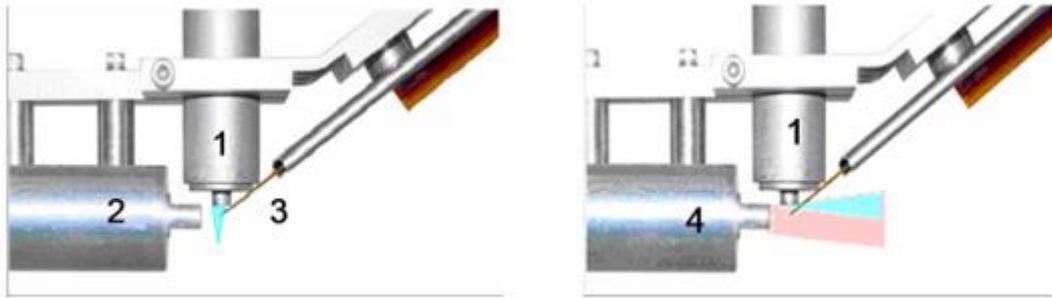


Abbildung 2: Ablauf des cold- und hot-Jet-Modulators

In Abbildung 2 ist der Ablauf dieser Fokussierung dargestellt. Unter 1 ist der cold-Jet markiert, welcher durchgängig die Eluate der 1D durch eine Stickstoffkühlung einfriert. Der hot-Jet (2) wird gepulst eingesetzt, sodass die fokussierten Analyten durch diese Erwärmung remobilisiert und in die 2D als schmale Banden überführt werden (Abbildung 2, rechts).²⁸

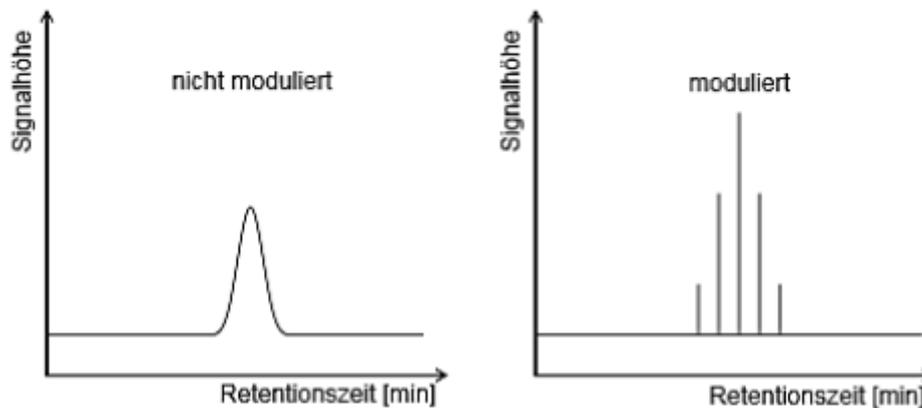


Abbildung 3: Einfluss der Modulationstechnik auf die chromatographischen Peaks²⁶

Sind noch nicht alle Verbindungen während eines Modulationszyklus von der zweiten Trennsäule eluiert, kann es zu einem sogenannten wrap-around kommen.²⁹ Dies geschieht bei zu stark retardierenden Verbindungen. Sind diese beispielsweise sehr polar, kann die Modulationszeit nicht ausreichend sein, um die Verbindungen vollständig aus der 2D zu eluieren. So hat die erste Fraktion die Säule noch nicht verlassen, ehe die zweite Fraktion injiziert wird. Eine mögliche Coelution kann unter

Umständen die Folge sein. Durch einen zweiten separat geheizten Säulenofen, wie in Abbildung 1 dargestellt oder durch die Verlängerung der Modulationszeit, kann hier entgegengewirkt werden. Sollte allerdings ein wrap-around keine Auswirkungen auf eine Coelution haben, müssen auch keine Optimierungsschritte unternommen werden.³⁰

3.2. Pyrolyse

Die Bedeutung des Begriffs Pyrolyse stammt aus dem griechischen, wobei *pyr* für Feuer und *lysis* für Auflösung stehen.³¹ Es deutet sich der Bruch chemischer Bindungen unter Verwendung von Wärmeenergie an. Bei der Pyrolyse wird eine Probe auf eine Temperatur deutlich höher der Umgebung erhitzt.³² Bei der analytischen Pyrolyse können mit Hilfe der entstehenden Molekülfragmente Rückschlüsse auf die Ursprungssubstanz gezogen werden. Unter der Voraussetzung, dass die Pyrolyseparameter wie Temperatur, Heizrate und -dauer reproduzierbar sind, ergeben sich für die jeweilige Probe die gleichen Pyrolysefragmente, sodass aus diesen wiederum Informationen über die ursprüngliche Substanz gewonnen werden können.³³ In Hinblick auf die Temperatur wird zwischen der Tieftemperaturpyrolyse bis 500 °C, der Mitteltemperaturpyrolyse von 500 bis 800 °C und der Hochtemperaturpyrolyse oberhalb von 800 °C unterschieden³⁴.

Die jeweiligen Parameter können dabei je nach Fragestellung stark variieren. Außerdem können Zusätze mit beispielsweise katalytischen Wirkungen hinzugefügt werden.^{35 36} So kann beispielsweise die Mitteltemperaturpyrolyse um 650 °C Erkenntnisse zur Bewertung von Kunststoffen mit flüssigem Stahl gewinnen.³⁷ Oder die Stufenpyrolyse (200 °C auf 800 °C in einer Rate von 20 °C pro Minute) zeigt bei der Analyse von Pflanzenmaterialien, dass neben dem Polymer selbst auch flüchtige Fraktionen enthalten sind.³⁸

Zur weiteren Identifizierung der entstehenden Pyrolysate zeigte sich die Massenspektrometrie als geeignete Methode. Im weiteren Verlauf der Forschung wurde ein Gaschromatograph zur Analyse genutzt, sodass sich die leistungsstarke Kombination der Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) entwickelt hat. Dabei führten Fortschritte und Optimierungen in der GC und MS auch zur Weiterentwicklung in der Kopplung der einzelnen Geräte. Die möglichen Anwendungsgebiete dieser Kopplungsmethode sind dabei besonders vielfältig. Es werden beispielsweise Abbauuntersuchungen von Polymeren, Studien in der Geochemie, den Umwelt- und Bodenwissenschaften, sowie die Charakterisierung von Biomasse und Naturstoffen durchgeführt.³⁹

Bei der Pyrolyse und den sich ergebenden Pyrolyseprodukten muss zwischen den Primärreaktionen, den homolytischen Spaltungen der Bindungen, und den Sekundärreaktionen, den Nachfolgereaktionen der gebildeten Bruchstücken, unterschieden werden.^{40 41}

Die bei der Pyrolyse entstehenden Molekülfragmente sind auf drei verschiedene Abbaumechanismen freier Radikale zurückzuführen.

Diese drei Abbaumechanismen sind:

1. Retropolymerisation,
2. statistischer Kettenbruch,
3. Abstreifreaktion (Stripping), gefolgt von Fragmentierung.⁴²

1. Retropolymerisation

Bei der Retropolymerisation handelt es sich um die Umkehr der Polymere zu den jeweiligen Monomereinheiten. Beispielsweise erzeugt Poly(methylmethacrylat) Methylmethacrylat und Poly(ethylmethacrylat) kehrt zu Ethylmethacrylat zurück.³³ Allerdings kann sich auch bei derartigen Polymeren, selbst bei hoher Monomerausbeute, ein komplexes Gemisch anderer Zersetzungsprodukte bilden, wie kleineren Molekülen, oder auch dimeren, trimeren und tetrameren Fragmenten des Polymers. Die Variation der Pyrolysetemperatur kann Einfluss auf die gebildeten Fragmente⁴² und auf die Retropolymerisation⁴³ haben.

2. statistischer Kettenbruch

Bei einem statistischen Kettenbruch wird beispielsweise das Kohlenstoffgerüst eines Polymers in kleinere Moleküle zerlegt. Liegt bei allen Bindungen ungefähr dieselbe Bindungsstärke vor, so wird keine Bindung bevorzugt gebrochen und es entsteht eine breite Palette an kleineren Molekülen. Besonders bekannt für diesen Pyrolysemechanismus sind Polyolefine wie Polyethylen.³³ Hier entstehen nach einer gaschromatographischen Auftrennung des Pyrolysats eine Reihenfolge typischer Triplettpeaks, bestehend aus Paraffin, α -Olefin und α,Ω -Diolefin von jeweils bestimmter Kohlenwasserstoff-Kettenlänge.⁴²

Nach einer Kettenspaltung entstehen Kohlenwasserstoffe mit terminalen freien Radikalen, welche auf unterschiedliche Wege stabilisiert werden können. Kann das freie radikal ein benachbartes Wasserstoffatom abstrahieren, so kommt es zu einem gesättigten Ende und einem neuen Radikal. Dieses wiederum kann durch eine Beta-Spaltung stabilisiert werden, indem sie ein ungesättigtes Ende und ein neues terminales freies Radikal erzeugt. So setzen sich oftmals bei einer gaschromatographischen Untersuchung im resultierenden Pyrogramm die bereits erwähnten Triplettpeaks aus einem Dien, Alken und Alkan zusammen, welche mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen eluieren.³³

3. Abstreifreaktion (Stripping), gefolgt von Fragmentierung

Abstreifreaktionen treten in Molekülen wie Polyvinylchlorid (PVC), mit leicht abspaltbaren Seitengruppen auf. Anschließend fragmentiert die entstandene Polyenkette unter der Entstehung aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Naphthalin.⁴² In diesem zweistufigen Abbau-Mechanismus am Beispiel PVC wird erst Salzsäure aus der Polymerkette eliminiert. Durch weiteres Erhitzen werden die charakteristischen Aromaten erzeugt.

Welchem Abbau-Mechanismus ein bestimmtes Polymer ausgesetzt ist, hängt von den chemischen Bindungen und der Stabilität der entstehenden Radikale ab. Sie werden in der Regel durch das Aufbrechen der schwächsten Bindung ausgelöst. Die Stabilität der freien Radikale hängt vom Substitutionsgrad und möglichen intramolekularen Umlagerungen, insbesondere durch die Verschiebung von Wasserstoffatomen, ab.³³ Außerdem kann die Art der Pyrolyse einen Einfluss auf die entstehenden Pyrolyseprodukte haben. Zu den geläufigsten Pyrolysetechniken gehören die Ofenpyrolyse, die Curie-Punkt-Pyrolyse und die Flash-Filament-Pyrolyse, welche im Folgenden genauer vorgestellt werden.

3.2.1. Ofenpyrolyse

Ofenpyrolysatoren, welche oftmals direkt an den Einlass eines Gaschromatographen gebaut werden können, werden meist isotherm bei einer gewünschten Pyrolysetemperatur gehalten. Die Proben werden in ein Metall- oder Quarzrohr gegeben, durch welches das Trägergas strömt. Die Temperatur wird über einen elektrischen Widerstand erreicht und mit Hilfe eines Sensors überwacht. Diese Temperaturüberwachung gilt demnach nur für diesen einen Ort. Abhängig von Durchmesser, Dicke und Masse des Ofenrohrs kann die Temperatur, die die Probe im Rohr erfährt, sehr unterschiedlich sein. In Abbildung 4 ist der Aufbau der Ofenpyrolyse skizziert.

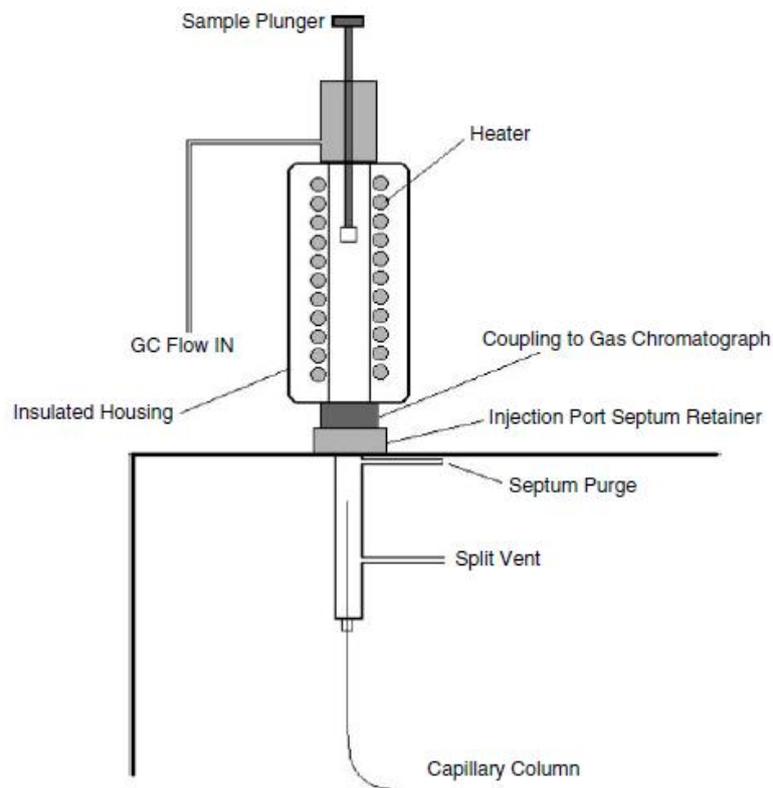


Abbildung 4: Aufbau einer Ofenpyrolyse³³

Die Temperatur und die Aufheizrate der Probe hängen auch von der Probengröße und -masse sowie von der Verweilzeit im Ofen ab. Bei einem zu langsamen Trägerflussstrom kann es in der Probe nach der Pyrolyse zu unerwünschten

Sekundärreaktionen kommen. Daher sollte das Trägergas das Pyrolysat möglichst zügig in den Einlass des Gaschromatographen leiten. ³³

In der Regel werden die flüssigen Proben in den Pyrolyзатор geleitet. Für feste Proben wurde eine Konstruktion entwickelt, in der die Probe in einen kalten Tiegel gegeben werden und dieser Tiegel anschließend in das erhitzte Metall- bzw. Quarzrohr abgesenkt wird. ⁴⁴

3.2.2. Curie-Punkt-Pyrolyse

Zur Erhitzung eines Filaments bei dem Curie-Punkt-System wird der Strom genutzt, der durch Verwendung eines Magneten in einen Draht aus ferromagnetischem Metall induziert wird. In Abbildung 5 ist der Aufbau der Curie-Punkt-Pyrolyse dargestellt.

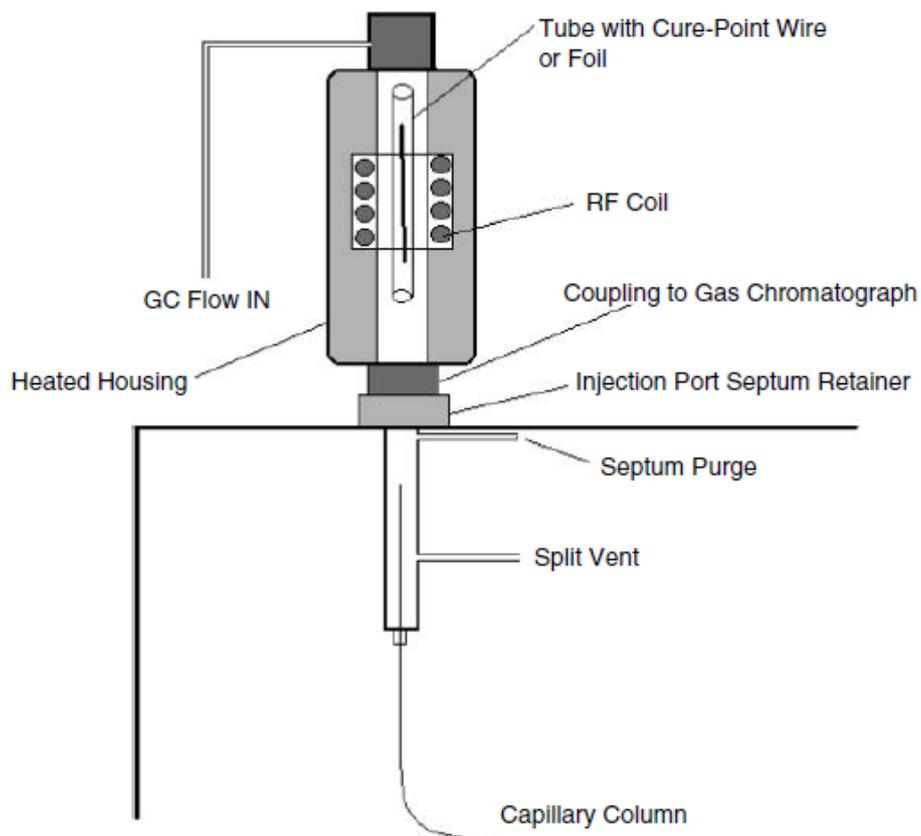


Abbildung 5: Aufbau Curie-Punkt-Pyrolyse³³

Der Draht wird solange erhitzt, bis dieser nicht mehr ferromagnetisch ist. Der nun paramagnetische Draht wird nicht weiter erhitzt und es ist die Curie-Punkt-Temperatur erreicht. Diese kann je nach Metallegierung unterschiedlich sein. Beispielsweise liegt diese Temperatur bei einem Draht, der vollständig aus Eisen besteht, bei 770 °C, während eine Legierung, bestehend aus 40% Nickel und 60% Kobalt, 900 °C erreicht.

In einem Curie-Punkt-Pyrolsator wird mittels einer Hochfrequenzspule ein oszillierender Strom in das Pyrolysefilament induziert. Die Pyrolysetemperatur wird hier als selbstlimitierend bezeichnet, da die Zusammensetzung des Drahtes diese bestimmt. Für reproduzierbare Messergebnisse wird eine konstante Legierungszusammensetzung vorausgesetzt. Die Probenaufgabe gestaltet sich bei löslichen Proben am einfachsten. Die Proben werden in einem geeigneten Lösemittel gelöst und der Draht in die Lösung getaucht. Nach Trocknung des Lösemittels befindet sich eine Probenablagerung auf dem Draht.³³ Unlösliche Proben können auf einer Folie aus ferromagnetischem Material anstelle eines Drahtes aufgetragen werden. Die Probe wird in die Mitte der Metallfolie platziert, die dann darum gewickelt und wie ein Standarddraht in die Hochfrequenzspulenkammer fallen gelassen wird.⁴⁵

3.2.3. Flash-Filament-Pyrolyse

Flash-Filament-Pyrolsatoren erhitzen in sehr kurzer Zeit eine kleine Probenmenge auf die Pyrolysetemperatur. Der zugeführte Strom ist direkt mit dem Filament verbunden, welches aus Metallen mit hohem elektrischem Widerstand wie Eisen oder Platin besteht.⁴⁶ Das Filament ist in einer Heizkammer angebracht, welche direkt mit einem Gaschromatographen oder Massenspektrometer verbunden ist. In Abbildung 6 ist der Aufbau der Flash-Filament-Pyrolyse zu finden. Sobald dem Filament Strom zugeführt wird, erwärmt es sich schnell auf die Pyrolysetemperatur und das Pyrolysat wird durch das Trägergas in das Analysengerät weitergeleitet. Lösliche Proben können einfach auf dem Filament, welches meist in Form einer dünnen Folie vorliegt und an einem Träger bzw. einer Halterung befestigt ist, aufgetragen werden. Sobald das Lösemittel verdampft ist, kann der Träger in die beheizte Pyrolysekammer geschoben werden. Bei unlöslichen Proben können Mulden in die Filamentfolie gestanzt werden. Nichtsdestotrotz muss die Halterung nach Probenausgabe besonders vorsichtig in die

Pyrolysekammer geschoben werden, um ein Wegwehen oder Abfallen der Probe zu verhindern.

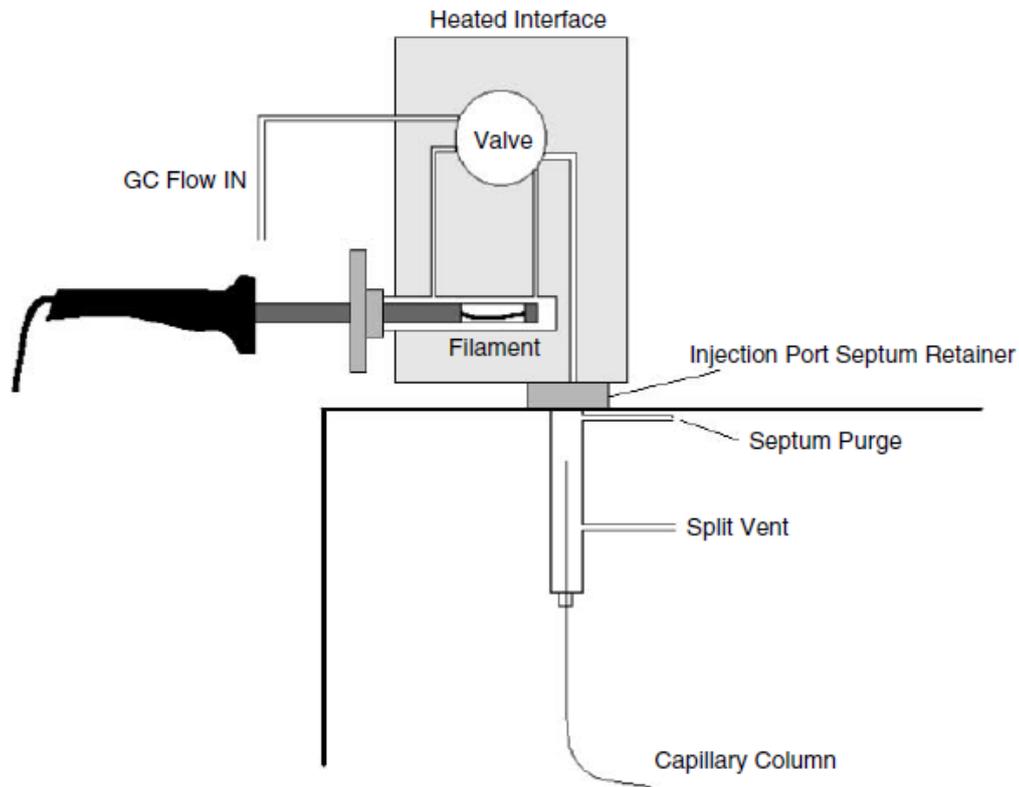


Abbildung 6: Aufbau einer Filament-Flash-Pyrolyse

Es zeigt sich, dass die einzelnen Pyrolysatoren sehr unterschiedlich funktionieren können. Eine Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit mit unterschiedlichen Pyrolysatoren verschiedener Forschungsergebnisse zeichnet sich daher als schwierig ab. Bei realen Proben in der Praxis können große Schwankungen hauptsächlich in der quantitativen Bestimmung auftreten. Diese können vor allem dann begünstigt werden, wenn die Temperaturregelung und -übertragung nicht konstant bzw. gar nicht möglich ist. Im Allgemeinen muss je nach Anforderung des Analyseergebnisses und der zu untersuchenden Probe ein passender Pyrolysator ausgewählt werden.

3.2.4. Geschichte der Pyrolyse von Polyethylenglycol

Die ersten pyrolytischen Untersuchungen unternahm Charles Greville Hanson Williams, indem er Strukturidentifikationen von Naturkautschuk erforschte.⁴⁷ 1948 untersuchten Madorsky et. al. die ersten Ofen-Pyrolyse-MS-Messungen von Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen und Dauern.⁴⁸ Brandt et. al.¹² unternahmen 1953 die ersten online-Pyrolyse-MS-Bestimmungen von Polystyrol. Sechs Jahr später kam es zu den ersten online-Pyrolyse-GC-Versuchen von Acrylat- und Methacrylatpolymer. Hier konnte Pyrolyseprodukte mit Hilfe zweier GC-Säulen mit unterschiedlichen Retentionseigenschaften qualifiziert werden.¹⁰ Im selben Jahr wurden die ersten Bestimmungen der Abbauprodukte von Polyethylenglycol (PEG) mittels Pyrolyse unternommen. Hier wurden die Auswirkungen auf die Stabilität der geringeren Bindungsenergien in Polymeren mit Sauerstoffatomen beobachtet. Dabei wurden PEG-Pyrolyseprodukte bei etwa 350 ° C identifiziert und zwei Hauptkettenspaltungstypen von thermischen PEG-Abbauwegen vorgeschlagen¹³. 1970 konnten erste Zusammenhänge zwischen der Stabilität und des Polymerisierungsgrades bestimmt werden¹⁴ Hierauf aufbauend führten 1974 Untersuchungen, durch Zugabe von PEG, zu einem beschleunigten Abbau der thermischen Zersetzung von Polystyrol bei.¹⁵ Ähnliche Versuche wurden 1989 unternommen, bei denen ein beschleunigter Stärkeabbau durch den Einbau von PEG 4000 nachgewiesen werden konnte.⁴⁹ Im Jahr 1985 wurden Studien veröffentlicht, in denen der Einfluss verschiedener Pyrolysebedingungen auf die gebildeten Fragmente gezeigt wird, sodass je nach geforderter Fragestellung unterschiedliche Bedingungen notwendig sind und angepasst werden können.³⁶

1994 konnten die thermischen Abbauprodukte von PEG mittels GC/MS weiter untersucht werden. Die entstandenen Produkte wurden durch die homolytische Spaltung der C-C- oder C-O-Bindungen, sowie Disproportionierungs- und Wasserstoffabstraktionsreaktionen erklärt: Dabei wurden PEG bei 450 °C und 550 °C pyrolysiert und aus den Pyrolyseprodukten fünf Hauptproduktreihen durch Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC / MS) und Gaschromatographie / Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (GC / FTIR) identifiziert. Die in ihren Experimenten beobachteten Pyrolyseprodukte konnten durch ein Radikalzersetzungsschema erklärt werden.¹⁴ Aufbauend hierzu führte Lattimer im Jahr 2000 die

PEG-Pyrolyse im Niedertemperaturbereich von 150–325 °C durch und charakterisierte acht Serien oligomerer Pyrolyseprodukte durch matrixunterstützte Laserdesorptions- / Ionisationsmassenspektrometrie (MALDI / MS) und direkte chemische Ionisation (Isobutan CI / MS). Auch hier zeigten sich die Zersetzungsschema radikalischer Natur.⁵⁰ Eine Variation der pyrolytischen Untersuchungen von PEG wurde 2007 durchgeführt. Hier wurde ein Vergleich der Pyrolyse von reinem PEG und die Mischung aus PEG- und Nano-Nickel-Pulvern unterschieden. Es zeigten sich quantitative Unterschiede der Pyrolysefragmente. Die Verhältnisse von CO-Spaltung zu CC-Spaltung, sowie des Verhältnisses von Hydrierung zu Dehydrierung zeigen, dass Nano-Ni-Pulver Auswirkungen auf die Bindungsspaltung und die Vernichtung freier Radikale haben.³⁵

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Auswahl des Messverfahrens

Während einer Pyrolyse können aus einem Analyten viele Bruchstücke entstehen. Aus diesem Grund wird ein Verfahren mit einer hohen Trennleistung benötigt. Hier bietet sich die Analytik mittels Gaschromatographie an. Diese zeichnet sich durch ihre hohe Trennstufenzahl⁵¹ aus und ist außerdem optimal für die Chromatographie kleinerer Bruchstücke geeignet. Um eine eventuelle Coelution, welche aufgrund von ähnlichen Retentionszeiten stattfinden kann, zu vermeiden, hat sich die Anwendung der zweidimensionalen Gaschromatographie bewährt. Bei der Wahl eines geeigneten Detektors muss beachtet werden, dass die entstehenden Pyrolysate nicht bekannt sind. Außerdem steht vor allem die qualitative Interpretation der Messergebnisse im Vordergrund. Aus diesen Gründen empfiehlt sich die Kopplung mit einem Massenspektrometer. Außerdem sollen zusätzlich quantitative Untersuchungen in Hinblick auf den Einfluss der Aufheizraten in der Pyrolyse vorgenommen werden. Hierbei soll die Verwendung eines Flammenionisationsdetektors zu verlässlichen Aussagen führen.

Auch die Auswahl einer geeigneten Pyrolysemethode ist von großer Bedeutung. In Kapitel 3.2. wurden verschiedene Pyrolysetechniken vorgestellt. Dabei stellte sich heraus, dass die Ofenpyrolyse zwar besonders gut für große Probenmengen geeignet ist, allerdings hat der Analytiker hier keinen Einfluss auf die Heizrate oder –dauer und es kann durch ein großes Volumen des Pyrolyserohrs und Verweilzeiten von oftmals fünf Minuten zu möglichen unerwünschten Sekundärreaktionen kommen. Für die Untersuchung der Abbaumechanismen stehen jedoch die primär gebildeten Pyrolysate im Vordergrund. Daher sollten mögliche Rekombinationsreaktionen der gebildeten Radikale durch das Abkühlen nach der Pyrolyse vermieden werden.

Hingegen kann bei der Verwendung des Curie-Punkt-Systems zwar die Pyrolysetemperatur genauer eingestellt werden, nachteilig ist allerdings, dass für jede Temperatur ein anderer Draht nötig ist. Dies kann kostenintensiv werden und ist umständlich für die Optimierung der Pyrolysetemperatur. Außerdem ist auch hier kein direkter Einfluss auf die Steuerung von Heizrate und –dauer möglich. Für eine

Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Herstellern muss außerdem vorausgesetzt werden, dass die Legierungen exakt sind, damit tatsächlich bei den angegebenen Temperaturen pyrolysiert wird. Zusätzlich sollte in Betracht gezogen werden, ob bei unterschiedlichen Temperaturen durch den Kontakt mit verschiedenen Metallen katalytische Einflüsse unberücksichtigt bleiben.

Für das Ziel dieser Arbeit ist es obligat, eine genaue Temperatursteuerung zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde eine Flash-Pt-Filament-Pyrolyse (Pyrola2000) gewählt, da diese den Anforderungen am ehesten genügt. Hier können gezielt Temperaturen und Aufheizraten kurzfristig geändert und Einfluss auf die Aufheizrate genommen werden.⁵² Außerdem kann von einer ausreichenden Verdünnung innerhalb der Gasphase für die Vermeidung möglicher Rekombinationen ausgegangen werden. Eine grobe Abschätzung eines möglichen Verdünnungsfaktors wurde bereits in vorherigen Arbeiten durchgeführt²⁸ und ist nachfolgend beispielhaft für die Verbindung Hexaethylenglycol modifiziert:

$$\text{Konzentration der Probe (Hexaethylenglycol): } c_P = 5,62 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$$

$$\text{Aufgabevolumen: } V_I = 5 \mu\text{L}$$

$$\text{Molmasse: } M = 282,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Volumen Pyrolysekammer } V_{Py} = 2 \text{ mL}$$

$$\text{angenommene Anzahl an Produkten: } N = 10$$

$$\text{Molares Normvolumen bei } 175 \text{ }^\circ\text{C: } V_m = 36,77 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

Berechnung:

$$m_P = \frac{c_P \times V_I}{10^5} \Rightarrow \frac{11,3 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \times 5 \mu\text{L}}{10^5} = 2,81 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$n_P = \frac{m_P}{M} \Rightarrow \frac{2,81 \times 10^{-5} \text{ g}}{282,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 9,95 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

$$V_P = n_P \times V_m \Rightarrow 9,95 \times 10^{-8} \text{ mol} \times 36,77 \frac{\text{l}}{\text{mol}} = 3,66 \times 10^{-6} \text{ L}$$

4. Ergebnisse und Diskussion

$$V_{P10} = V_P \times N \times 1000 \Rightarrow 3,66 \times 10^{-6} L \times 10 \times 1000 = 0,037 mL$$

$$\text{Masse der Probe [g]} = m_P$$

$$\text{Stoffmenge der Probe [mol]} = n_P$$

$$\text{Volumen des Pyrolyseproduktes [L]} = V_P$$

$$\text{Volumen von 10 Pyrolyseprodukten [L]} = V_{P10}$$

So lässt sich abschätzen, dass bei einem Volumen der Pyrolysekammer von 2 mL es theoretisch zu einer Verdünnung von ca. 1:55 kommt ohne die zusätzliche Verdünnung des konstanten Trägergasflusses von 1,6 mL pro Minute hinzuzurechnen.²⁸ So ist von einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße und Rekombination der gebildeten Radikale auszugehen.

4.2. Auswahl der Analyten

Neben der Auswahl des Messverfahrens ist außerdem die Auswahl geeigneter Modellschubstanzen als Analyten von großer Bedeutung. Diese sollen verschiedene Bindungen zwischen den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. Dabei bietet sich als erste Modellschubstanz das wasserlösliche Polymer Polyethylenglycol (PEG) an. Seine Struktur ist in Abbildung 7 dargestellt.

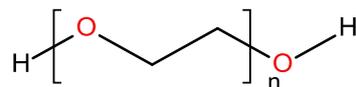


Abbildung 7: Struktur PEG

Hauptaugenmerk sind hier, vor allem mit steigendem Polymerisationsgrad, die gleichwertigen C-O- und C-C-Bindungen. So kann dieser Analyt als Stellvertreter für die Gruppe der Etherbindungen angesehen werden.

Um die Auswirkungen einer enthaltenen Hydroxylgruppe zu überprüfen, wird als zweiter Analyt die Gruppe der Fettalkohole ausgewählt. In Abbildung 8 ist die entsprechende Struktur zu finden.

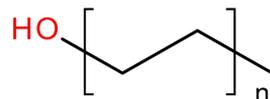


Abbildung 8: Struktur Fettalkohole

Im Vergleich zu den Fettalkoholen und zur Ergänzung der Überprüfung des Einflusses der Hydroxylgruppe werden zusätzlich die Gruppe der Alkane (Abbildung 9) pyrolysiert.

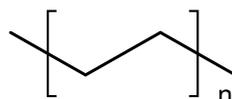


Abbildung 9: Struktur Alkane

Als weitere Vertreter sollen außerdem Esterbindungen genauer untersucht werden. Hierzu werden verschiedene gesättigte Fettsäuren (Abbildung 10) pyrolysiert.

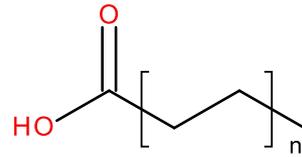


Abbildung 10: Struktur Fettsäuren

Da es sich bei allen bisher aufgeführten Verbindungsklassen um geradlinig angeordnete Moleküle handelt, soll zusätzlich noch ein Vergleich zu einer verzweigten Struktur durchgeführt werden. Dazu werden verschiedene Triglyceride genauer betrachtet. Bei Triglyceriden (Abbildung 11) handelt es sich um Substanzen, bei denen an dem dreiwertigen Alkohol Glycerin Fettsäuren über eine Esterbindung gebunden sind.

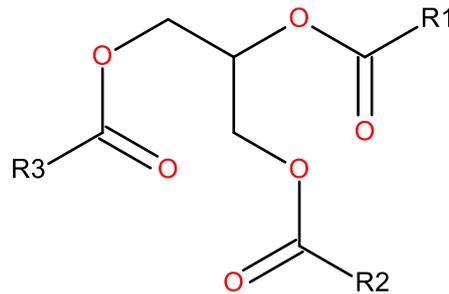


Abbildung 11: Struktur Triglycerid

Dabei können die Reste R1, R2 und R3 verschiedene Fettsäuren sein. In der Natur kommen vornehmlich Fettsäurereste mit einer geradzahligen Anzahl an Kohlenstoffatomen vor. Aus diesem Grund sollen in der vorliegenden Arbeit in erster Linie Triglyceride mit geradzahligen Fettsäureresten verwendet werden. Außerdem sollen die Reste jeweils aus derselben Fettsäure bestehen, um eine eindeutige Zuordnung der gebildeten Pyrolyseprodukte zu gewährleisten.

4.3. Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Zunächst wird die Reproduzierbarkeit des ausgewählten Messverfahrens überprüft. Hierfür wurde die Probe PEG 6.000 fünfmal bei 900 °C pyrolysiert und gemessen. Als Messergebnisse wurden die Signalintensitäten (total ion count) der entstandenen Pyrolyseprodukte aus der Massenspektrometrie als Verhältnis zueinander in der folgenden Tabelle 1 dargestellt. Dabei sollte erwähnt werden, dass es sich bei den aufgeführten Pyrolyseprodukten um Produktgruppen handelt, deren Identifizierung in Kapitel 4.5.1 genauer erläutert wird. Die Bezeichnungen beziehen sich jeweils auf die funktionellen Gruppen der beiden Enden einer Verbindung. In Abbildung 12 ist beispielhaft ein Pyrolyseprodukt der Kategorie Hydroxy-Methyl abgebildet.

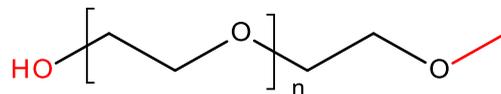


Abbildung 12: Darstellung der Nomenklatur der Pyrolyseprodukte. Hier das Beispiel Hydroxy-Methyl

Tabelle 1: Test der Reproduzierbarkeit. Ergebnisse Fünffachbestimmung der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 900 °C

Pyrolyseprodukt	1	2	3	4	5	Mittelwert	δ
Hydroxy-Methyl	12,94	14,20	15,34	13,73	13,98	14,04	0,87
Hydroxy-Ethyl	29,22	30,52	31,33	30,65	31,10	30,56	0,82
Methyl-Methyl	9,84	10,44	8,38	8,71	8,97	9,27	0,85
Methyl-Ethyl	14,24	14,02	13,77	15,00	13,48	14,10	0,58
Ethyl-Ethyl	33,75	30,82	31,18	31,91	32,47	32,02	1,16

Es lässt sich anhand der Tabelle 1 deutlich zeigen, dass aufgrund einer geringen Standardabweichung von reproduzierbaren Messergebnissen ausgegangen werden kann.

4.4. Bestimmung der molekularen Mindestgröße für die Pyrolyse

Für eine einfachere Zuordnung der Pyrolyseprodukte und der Untersuchung der Abbaumechanismen sollen zunächst Moleküle mit möglichst geringen Molekülmassen der verschiedenen Stoffklassen pyrolysiert werden. Allerdings hat sich gezeigt, dass die Molekülgrößen der Proben nicht beliebig klein sein können, sodass zunächst das Minimum der Molekülgröße bzw. des Siedepunktes festzustellen ist.

Im ersten Schritt soll die Mindestgröße für die PEG-Moleküle bestimmt werden. Da es sich bei den PEG-Proben um Gemische verschiedener Ethylenglycole handelt, werden in den folgenden Messungen zunächst die Reinsubstanzen Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octaethylenglycol verwendet. In den Abbildungen 13 bis 16 sind die dazugehörigen Chromatogramme dargestellt.

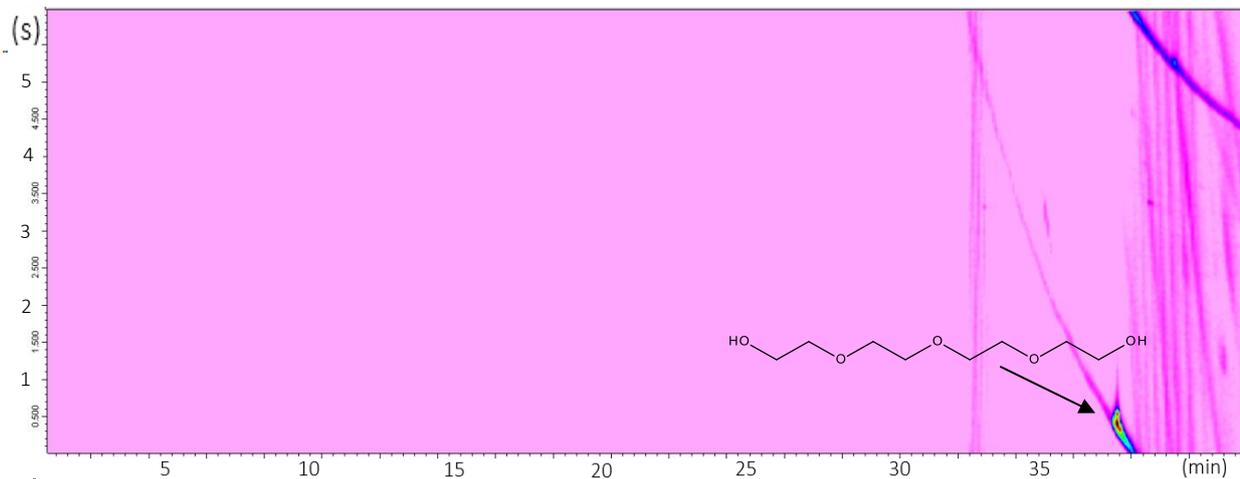


Abbildung 13: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tetraethylenglycol bei 900 °C

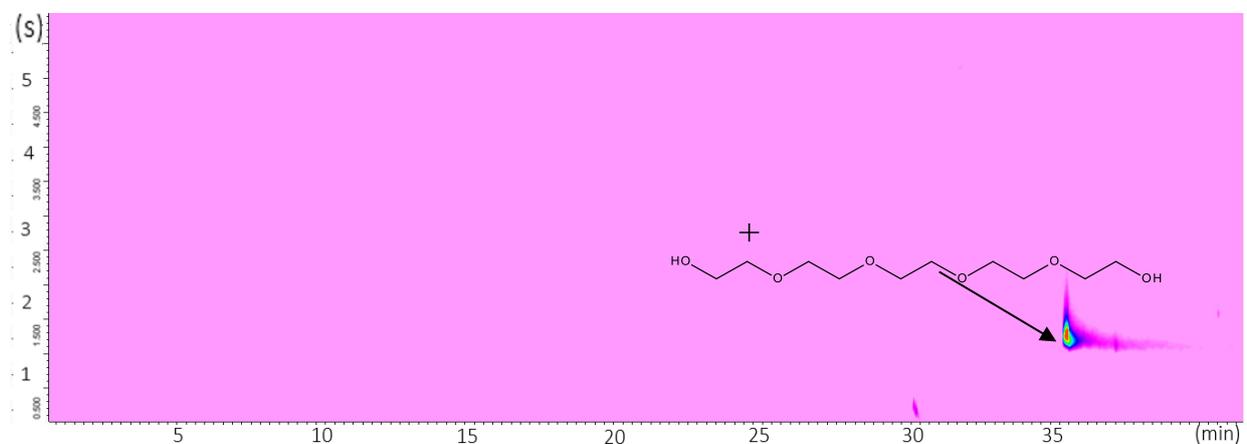


Abbildung 14: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Pentaethylenglycol bei 900 °C

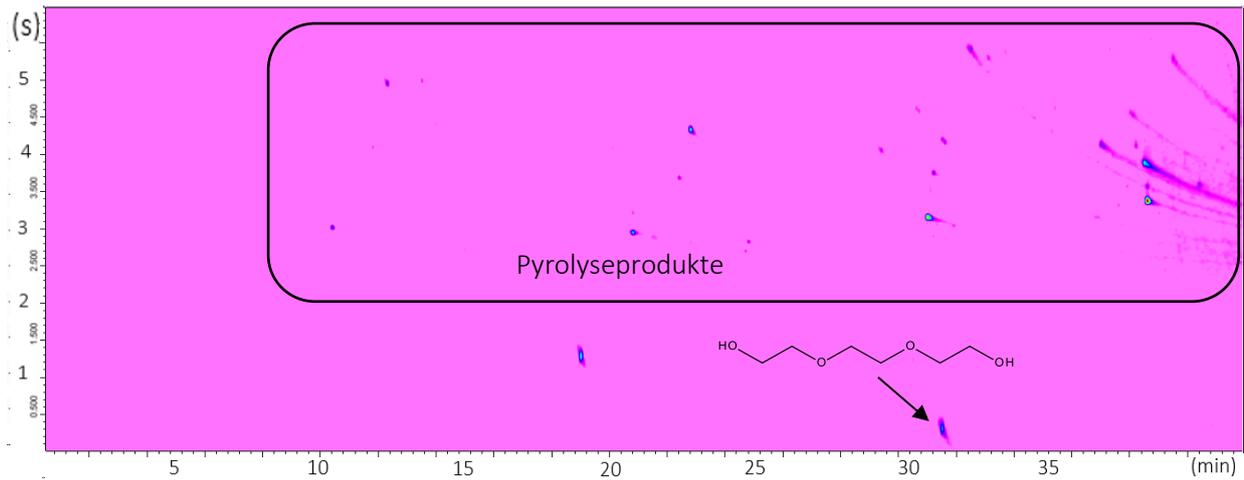


Abbildung 15: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Hexaethylenglycol bei 900 °C

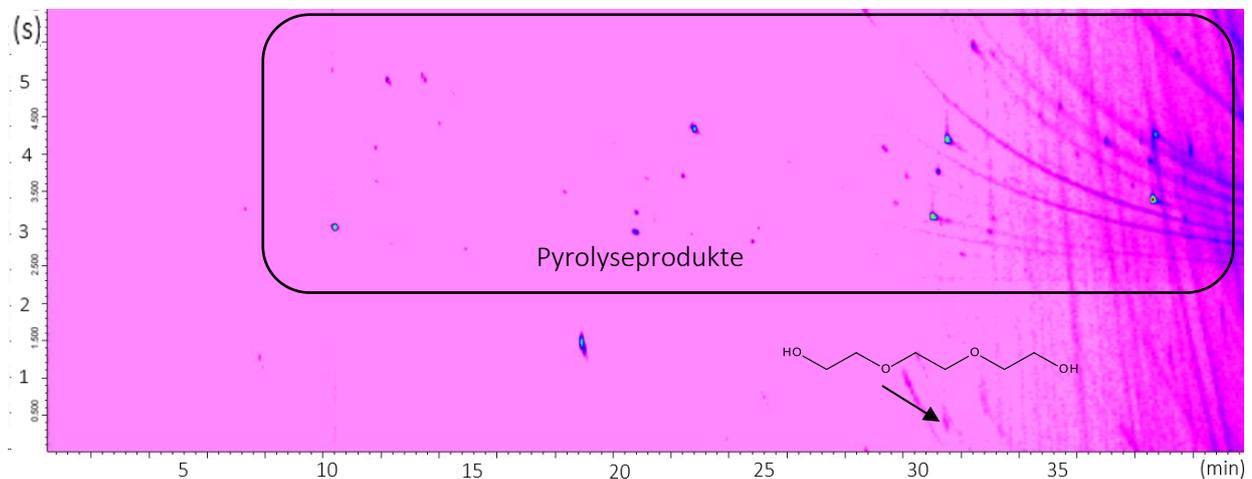


Abbildung 16: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Oktaethylenglycol bei 900 °C

Es zeigt sich hier eindeutig anhand der obigen Abbildungen, dass die Flashpyrolyse bei der Verbindung Hexaethylenglycol erste Pyrolyseprodukte nachweisen lässt. Ab dieser Molekülgröße konnten Pyrolysate erfasst werden, welche bei den Messungen der Proben Tetraethylenglycol und Pentaethylenglycol noch nicht zu sehen sind. Bei den Proben mit einem kleineren Molekulargewicht scheint während des Aufheizens des Filaments weniger die Pyrolyse und vielmehr die Verdampfung der Probe im Vordergrund zu stehen. Die Probe wird auf das Filament gegeben und in die Pyrolysekammer bei 175 °C gebracht. Daraufhin wird das Filament innerhalb von 8 ms auf 900 °C aufgeheizt. Bei dieser hohen Aufheizrate werden Proben mit geringen

4. Ergebnisse und Diskussion

molekularen Massen direkt durch das Trägergas in den Gaschromatographen geleitet, ehe eine Pyrolyse stattfinden kann.

In Tabelle 2 sind die Molekülmassen und Siedepunkte der gemessenen Ethylenglycole aufgelistet.

Tabelle 2 Molekülgrößen und Siedepunkte der gemessenen Ethylenglycole

Ethylenglycol	Molekülgrößen in $\frac{g}{mol}$	Siedepunkt
Tetraethylenglycol	194,22	328 °C
Pentaethylenglycol	238,28	356 °C
Hexaethylenglycol	282,33	378 °C
Heptaethylenglycol	326,38	435 °C
Octaethylenglycol	370,43	471 °C

Da die ersten Pyrolyseprodukte mit der Pyrolyse der Probe Hexaethylenglycol nachgewiesen werden konnten, konnte folglich die Pyrolyse im Falle der Ethylenglycole bei einer Siedetemperatur von 378 °C und einem Molekulargewicht von $282,33 \frac{g}{mol}$ zum ersten Mal bestimmt werden. Um zu überprüfen, ob es sich hierbei um einen allgemeinen Richtwert handeln kann, werden ähnliche Untersuchungen anhand der Triglyceride durchgeführt. Dazu werden die Proben Tributrin (C4), Trivalerin (C5), Tricapron (C6), Triheptanoïn (C7) und Tricaprilin (C8) ebenfalls bei 900 °C pyrolysiert. In den Abbildungen 17 bis 21 sind die Chromatogramme der Pyrolysen dargestellt.

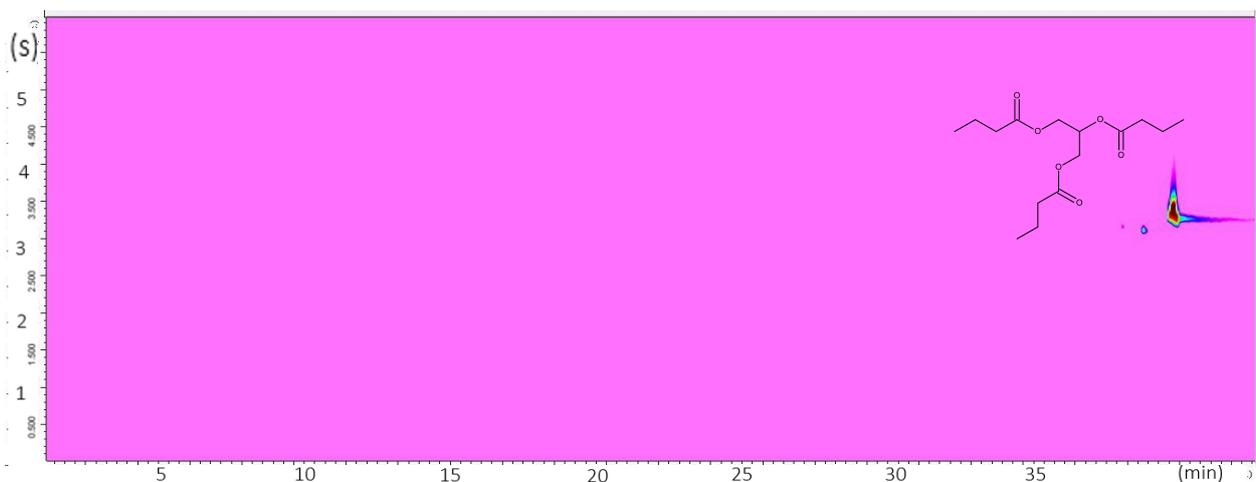


Abbildung 17: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tributrin (C4-Fettsäure) bei 900 °C

4. Ergebnisse und Diskussion

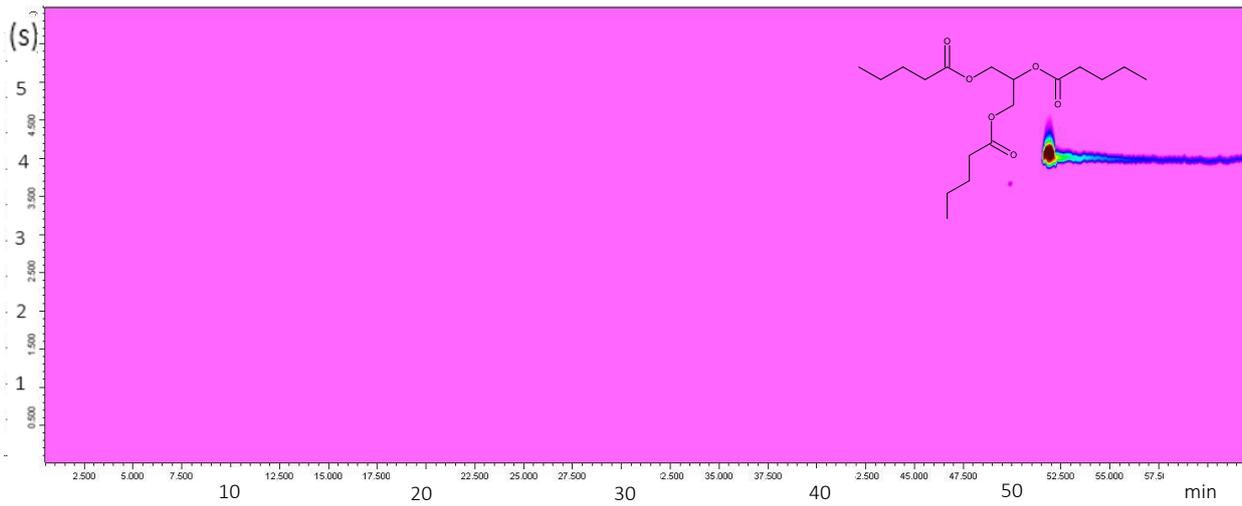


Abbildung 18: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Trivalerin (C5-Fettsäure) bei 900 °C

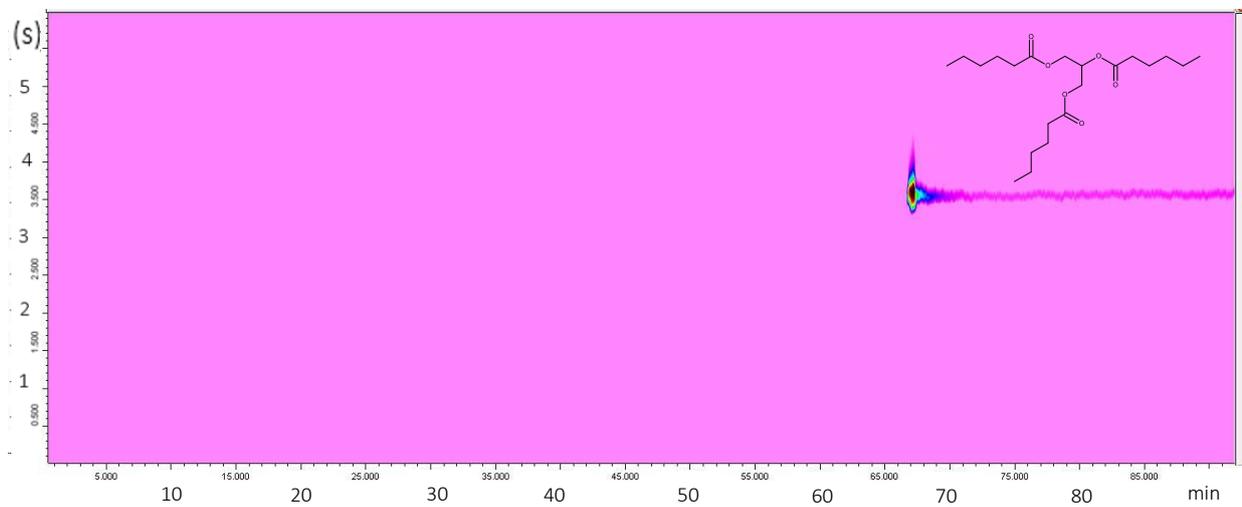


Abbildung 19: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaproin (C6-Fettsäure) bei 900 °C

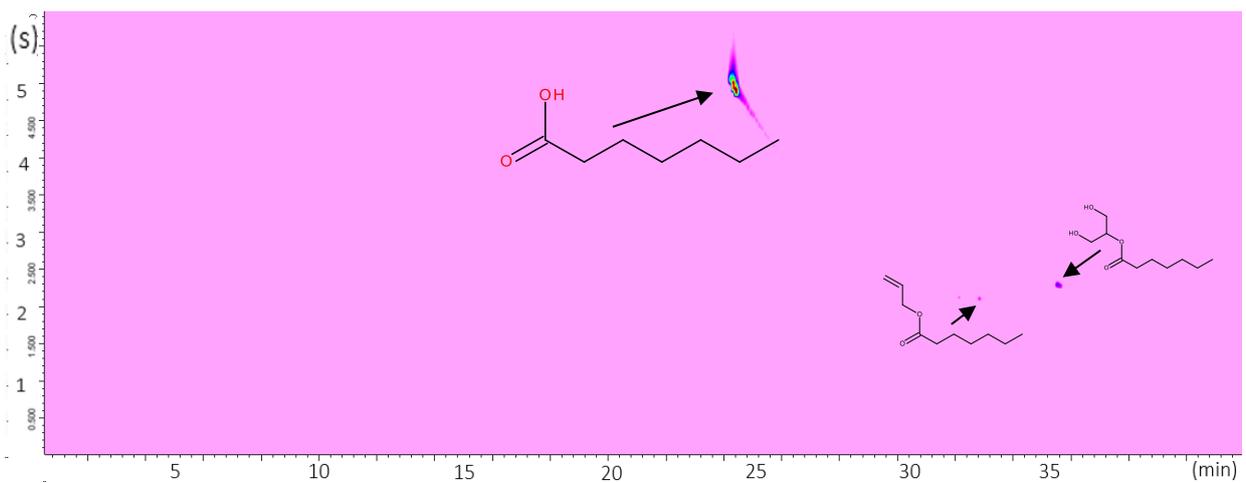


Abbildung 20: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Triheptanoin (C7-Fettsäure) bei 900 °C

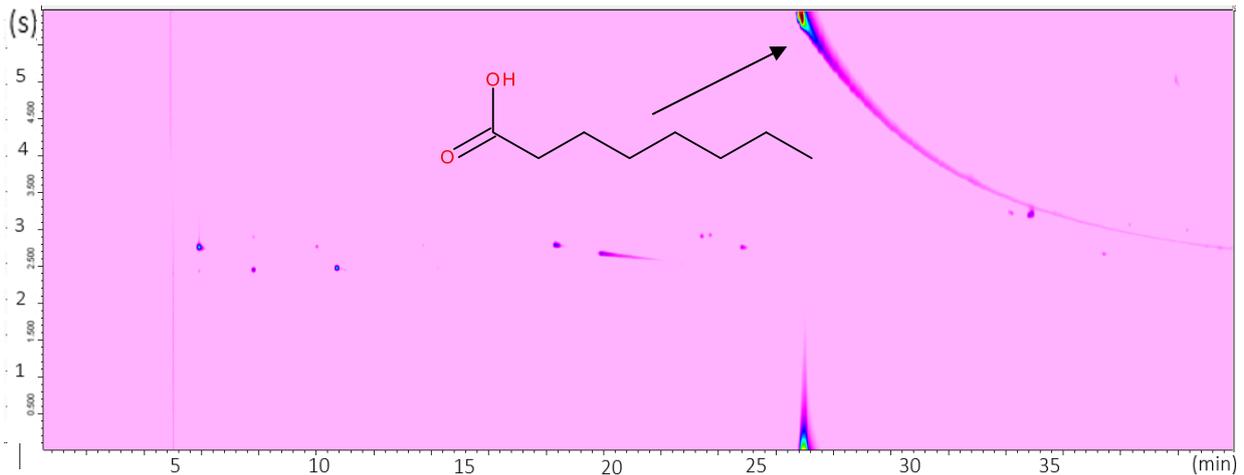


Abbildung 21: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 900 °C

Es zeigt sich, dass bei den C4 bis C6 Triglyceriden keine Pyrolyse stattfindet. Die Chromatogramme weisen jeweils nur einen Peak auf, welcher die jeweilige Verbindung darstellt. Hingegen zeigen die Triglyceride Triheptanoin und Tricaprylin erste Pyrolyseprodukte. In Tabelle 3 sind die Molekülgrößen und Siedepunkte der Triglyceride angegeben.

Tabelle 3: Molekülgrößen und Siedepunkte kleinerer Triglyceride

Triglycerid	Molekülgrößen in $\frac{g}{mol}$	Siedepunkt
Tributrin	302,36	307 °C
Trivalerin	344,22	386 °C
Tricapron	386,53	429 °C
Triheptanoin	428,60	470 °C
Tricaprylin	470,68	508 °C

Die ersten Pyrolyseprodukte sind bei den Triglyceriden somit bei einem Siedepunkt von 470 °C und einer Molekülgröße von 428,60 $\frac{g}{mol}$ nachzuweisen. Im Vergleich lagen die Werte für die Ethylenglycole wesentlich niedriger. Hier genügte bereits ein Siedepunkt von 378 °C und eine Molekülgröße von 282,33 $\frac{g}{mol}$. Demzufolge lässt sich feststellen, dass die Voraussetzung der Pyrolyse nicht allein anhand des Siedepunktes oder der Molekülgröße vorauszusagen ist. Die Molekülstruktur und die einzelnen

Bindungsenergien scheinen einen zusätzlichen Einfluss zu nehmen. Strukturell unterscheiden sich die beiden Substanzklassen zum einen in ihrer räumlichen Anordnung und zum anderen in der atomaren Zusammensetzung (vgl. Kapitel 4.2). Daher stellt sich die Frage, ob die enthaltenen Bindungsenergien in den Ethylenglycolen oder die Struktur des Triglycerides die stärkeren Auswirkungen auf den unterschiedlichen Start der Pyrolysen haben. Aus diesem Grund wurden neben den Ethylenglycolen und den Triglyceriden die Gruppen der Alkane, Fettsäuren und Fettalkohole untersucht. In Tabelle 4 sind jene Verbindungen zusammengefasst, die die ersten Pyrolyseprodukte zeigten.

Tabelle 4: Erste Pyrolysen

	Molekülgrößen in $\frac{g}{mol}$	Siedepunkt
Ethylenglycol (Hexa)	282,33	378 °C
Fettsäuren (C19)	298,50	368 °C
Fettalkohole (C23)	340,62	385 °C
Alkane (C25)	342,69	402 °C
Triglyceride (C7)	428,60	470 °C

Für den Nachweis der ersten Pyrolyseprodukte bei den Verbindungsklassen Ethylenglycol, Fettsäuren, Fettalkohole und Alkane konnten vergleichbare Werte für die Molekülgröße bzw. den Siedepunkt bestimmen werden. Die Siedepunkte liegen bei diesen Verbindungen zwischen 378 °C und 402 °C. Einen Unterschied gibt es allerdings zu den Triglyceriden. So ließ sich die vergleichbare Probe Tricapron mit einem Siedepunkt von 430 °C noch nicht pyrolysieren. Erst die Probe Triheptanoin (Siedepunkt 470 °C) wies erste Pyrolysate auf. Demzufolge kann an dieser Stelle kein allgemein gültiger Wert für einen minimalen Siedepunkt als Voraussetzung der Pyrolyse bestimmt werden. Es kann lediglich durch diese orientierenden Untersuchungen festgehalten werden, dass neben der Größe bzw. dem Siedepunkt eines Moleküls auch die Geometrie eine entscheidende Rolle spielen muss. Verzweigte Moleküle können die Energien über die gesamte Molekülstruktur speichern. So werden diese Eigenschaften beispielsweise bei der Verwendung von Schmierstoffen genutzt. Hier werden je nach Anforderungsprofil Verbindungen, wie Trimethylolpropan- oder Pentererytritester, genutzt, die sich durch ihre hohe

thermische Stabilität auszeichnen. Die Ergebnisse dieser Messungen unterstützen diese Beobachtungen, da sich die Werte der Triglyceride im Vergleich zu den linearen Strukturen der übrigen Proben eindeutig unterscheiden. Im Weiteren sollen nun die gebildeten Pyrolysate genauer untersucht und der Einfluss verschiedener Bindungstypen und -energien betrachtet werden.

4.5. Pyrolyse von PEG

Die ersten Pyrolysen und die dazugehörigen Abbaumechanismen sollen anhand der Polyethylenglycolen durchgeführt werden. Die Moleküle zeichnen sich aufgrund ihrer symmetrischen Struktur mit gleichwertigen C-O-, C-C-, und C-H-Bindungen aus. Wie bereits aus Kapitel 4.4. bekannt, werden Polymergemische, die größtenteils aus Oligomeren mit kleineren Molekülgrößen bestehen, wahrscheinlich nur zu einem Teil pyrolysiert, da der Großteil der Probe verdampfen wird. Um den Einfluss dieser Oligomere beobachten zu können, werden die Proben PEG 200, PEG 400 und PEG 600 untersucht. Bei diesen Proben beträgt das durchschnittliche Molekulargewicht 200, 400 bzw. $600 \frac{g}{mol}$. Dabei muss beachtet werden, dass sich bei verschiedenen Polymerisationsgraden eine unterschiedliche Verteilung in der Zusammensetzung der einzelnen Polymere ergibt. Je geringer der Polymerisationsgrad ist, umso weniger kann von einer gaussartigen Verteilung ausgegangen werden. Dies wird mit Hilfe der Schulz-Flory-Verteilung für Polymere gemäß Abbildung 22 ersichtlich.

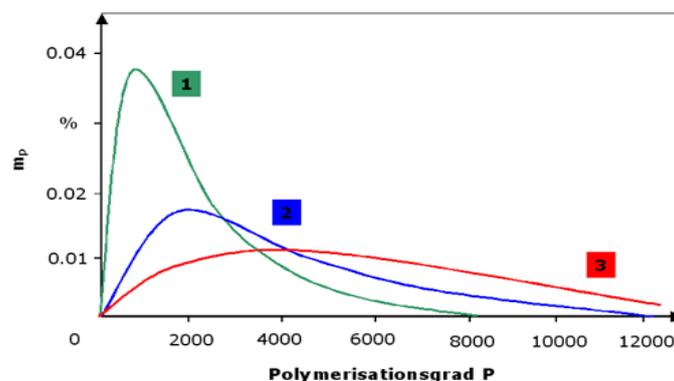


Abbildung 22: Schulz-Flory-Verteilung für verschiedene Polymerisationsgrade. Grün für einen geringen Grad und rot für den höchsten

4. Ergebnisse und Diskussion

Diese Verteilung zeigt, dass besonders Polymergemische mit einem geringen Polymerisationsgrad hauptsächlich aus Polymeren mit einem sehr kleinen Molekulargewicht bestehen. So könnten beispielsweise die Proben PEG 200 und PEG 400 der in grün dargestellten Verteilung entsprechen. Die Verteilung der Probe PEG 600 bewegt sich in Richtung der in blau gezeichneten Kurve.

Um zusätzlich den Einfluss der Polymerzusammensetzung zu überprüfen und eine Gauß-ähnliche Verteilung annehmen zu können, wird darüberhinaus die Probe PEG 6.000 pyrolysiert und die resultierenden Messergebnisse mit den anderen Messergebnissen verglichen.

4.5.1. Qualitative Bestimmung der Pyrolyseprodukte

Es wurden alle PEG Proben bei 400 °C pyrolysiert und die entstandenen Pyrolyseprodukte anschließend mittels GCxGC/MS qualitativ analysiert und ausgewertet. Die entsprechenden Chromatogramme der Messungen sind den Abbildungen 23 bis 26 zu entnehmen.

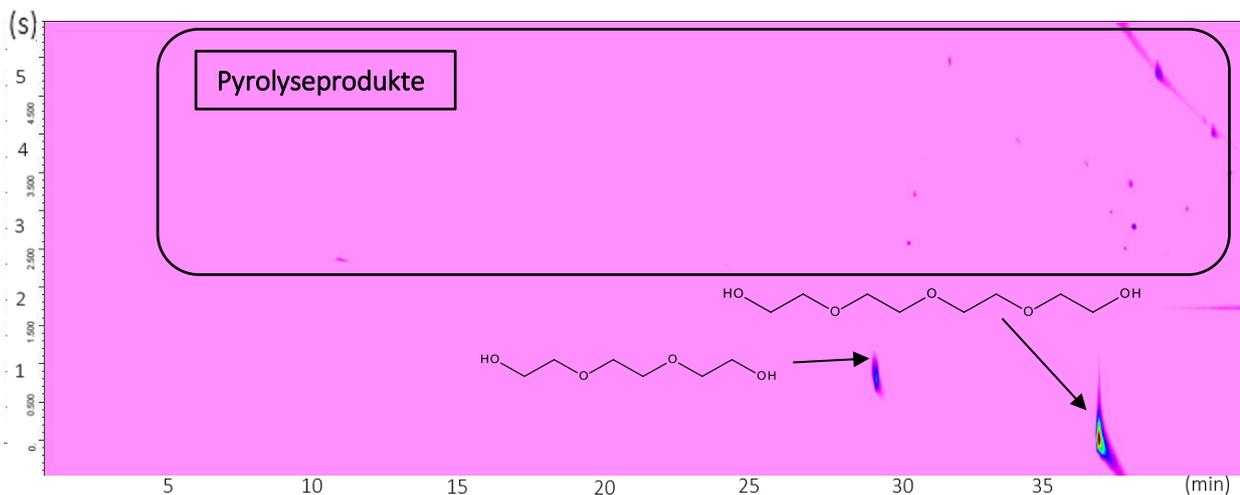


Abbildung 23: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 200 bei 400 °C

4. Ergebnisse und Diskussion

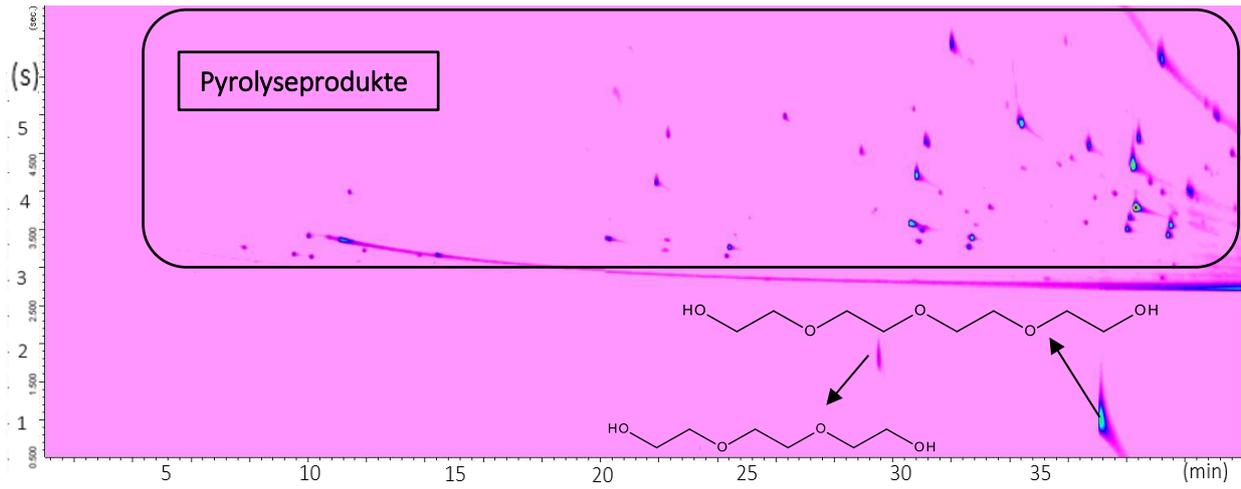


Abbildung 24: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 400 bei 400 °C

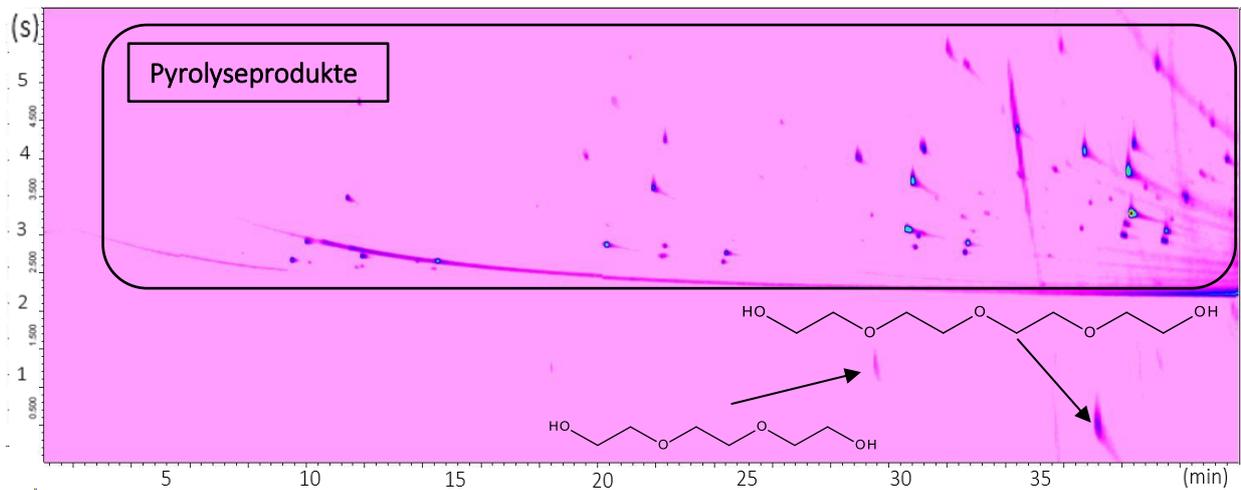


Abbildung 25: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 600 bei 400 °C

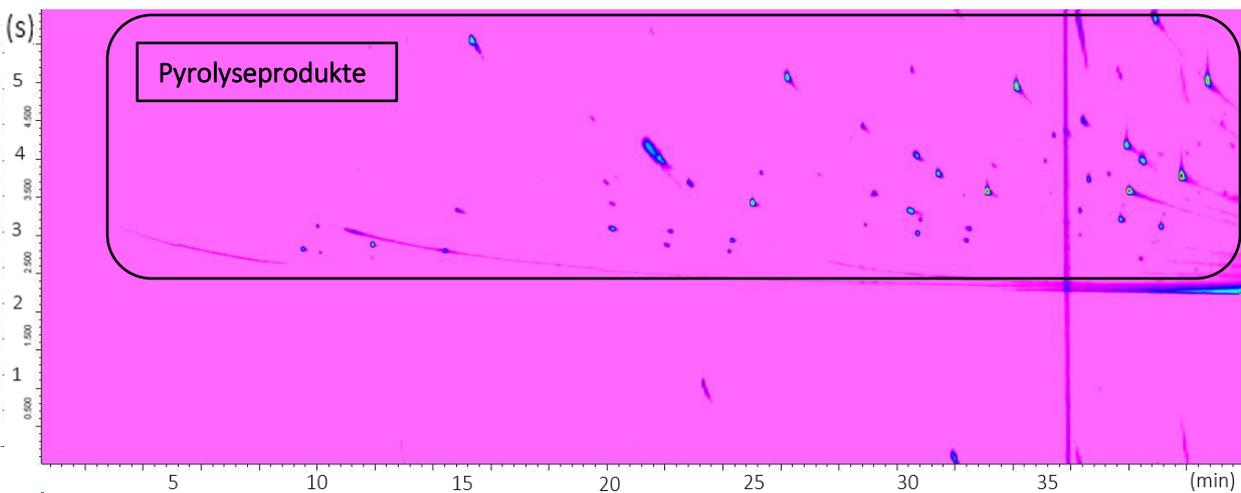


Abbildung 26: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 400 °C

Ein Vergleich der Chromatogramme zeigt zunächst ein einheitliches Muster der Pyrolyseprodukte. Mit steigender Molekülgröße sind mehr und intensivere Spots zu erkennen. Unterhalb dieser Pyrolyseprodukte sind die Oligomere Triethylenglycol und Tetraethylenglycol zu finden. Auffallend ist dabei, dass sie trotz ihrer sehr hohen Polarität weit unterhalb der übrigen Analyten dargestellt werden. Der Grund hierfür liegt an einem wrap-around, da der Modulationszyklus von sechs Sekunden für diese Analyten wegen der starken Retention in der zweiten Säule nicht ausreichte (vgl. Kapitel 3.1). So werden sie mit dem nächsten Modulationszyklus in die zweite Säule eluiert. Es mussten allerdings keine Optimierungsschritte, beispielsweise in Form einer Verlängerung der Modulationszeit, vorgenommen werden, weil es zu keiner Coelution zwischen den verschiedenen Modulationszyklen gekommen ist.

Die Verbindungen Triethylenglycol und Tetraethylenglycol werden im Chromatogramm dargestellt, da sie unterhalb der bereits bestimmten molekularen Mindestgröße für die Pyrolyse liegen. Die Intensität dieser Spots nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad ab, da die Konzentration dieser Bestandteile in der jeweiligen Probe sinkt. Gleichzeitig steigt der Anteil jener Polymere, die ein größeres Molekulargewicht aufweisen und somit schneller pyrolysiert werden. Dies bestätigt sich durch die vermehrte Anzahl an Spots in den Chromatogrammen der Proben mit höheren Polymerisationsgraden. Diese Spots sollen im Weiteren qualitativ analysiert werden.

Es zeigt sich, dass sich die Analyten in einem gewissen Muster anordnen. Abbildung 27 macht diese Anordnung auf der folgenden Seite deutlich.

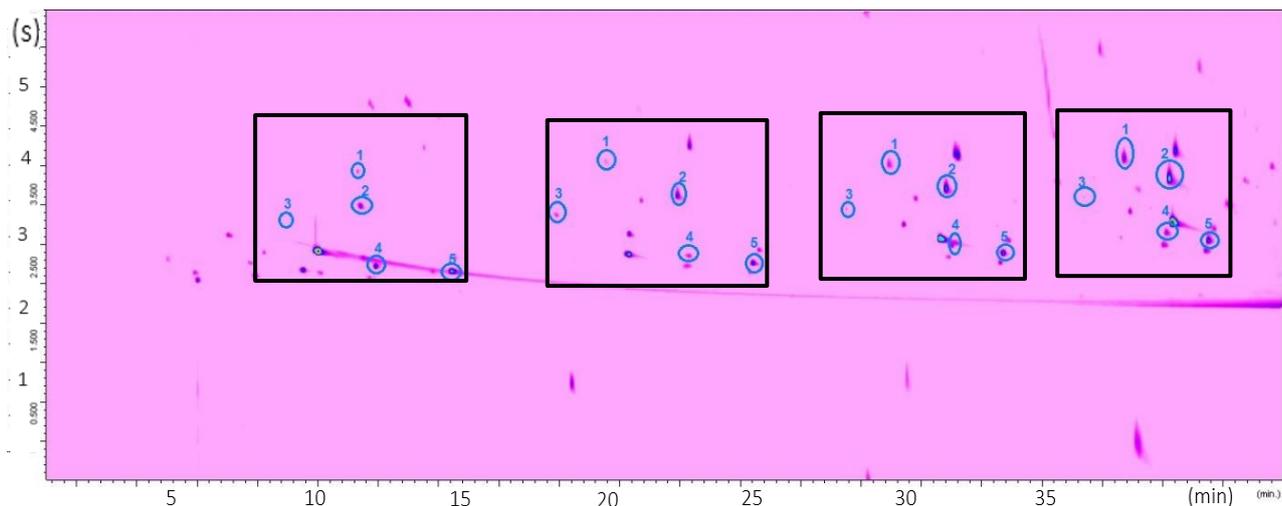


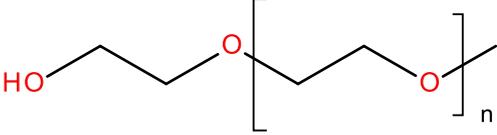
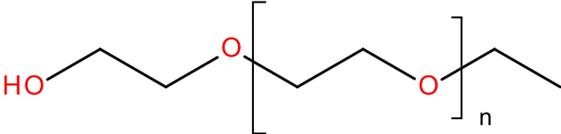
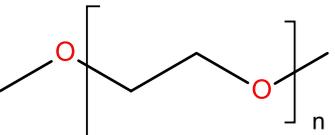
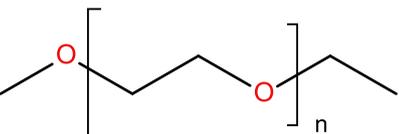
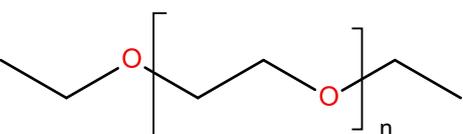
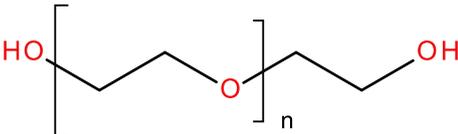
Abbildung 27: Chromatogramm der 900°C Pyrolyse der Probe PEG 600. Durch schwarze Kästen Pyrolyseprodukte einer oligomeren Reihe gekennzeichnet. Ausgewertete Spots in blau markiert

Bei den schwarz markierten Rechtecken handelt es sich um Pyrolyseprodukte einer oligomeren Reihe und die blau markierten Spots zeigen immer wiederkehrende Pyrolyseprodukte mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Die Anzahl der Ethylenglycole innerhalb des Polymers bzw. der Polymerisationsgrad eines einzelnen schwarzen Rechteckes konnte durch die bereits bekannten Verbindungen Triethylenglycol und Tetraethylenglycol festgelegt werden.

Die Zuordnung der einzelnen Spots zu möglichen Pyrolyseprodukten erfolgte zunächst mit Hilfe der hinterlegten NIST Datenbank. Diese enthält verschieden Vergleichsspektren aus der Massenspektrometrie, wobei zu jedem Spot die Verbindungen mit der höchsten Ähnlichkeit der MS-Spektren vorgeschlagen werden. Die vorgeschlagenen Verbindungen wurden im Anschluss genauer untersucht und zusätzlich mit den Angaben hervorgehender Studien abgeglichen.¹⁴ So konnten die Endgruppen der einzelnen Pyrolyseprodukte bestimmt werden. Diese wurden anschließend durch die chromatographische Trennung nach der Polarität in der zweiten Dimension zusätzlich verifiziert, sodass letztendlich die korrekte Verbindung aus der Vergleichsdatenbank ausgewählt werden konnte.

In Tabelle 5 sind die einzelnen Produktgruppen der Pyrolysate aufgeführt. Wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, bezieht sich die Benennung der einzelnen Pyrolyseprodukte auf die jeweiligen funktionellen Endgruppen einer Verbindung.

Tabelle 5: Strukturen und Produktgruppen der möglichen Pyrolyseprodukte

Struktur	Produktgruppe
1 	Hydroxy-Methyl
2 	Hydroxy- Ethyl
3 	Methyl- Methyl
4 	Methyl-Ethyl
5 	Ethyl-Ethyl
6 	PEG

Außerdem ist anhand des Chromatogramms zu erkennen, dass weitere Bestandteile des Pyrolysats detektiert wurden. Allerdings wurde sich bei der weiteren Auswertung auf die immer wiederkehrenden Produkte in allen Messungen beschränkt.

Die Bildung dieser Pyrolyseprodukte kann entweder durch C-C- und/oder durch C-O-Homolysen begründet werden. In Abbildung 28 sind die möglichen C-C- und C-O-Homolysen mit den daraus resultierenden Pyrolyseprodukten aufgeführt. ^{46,47,52}

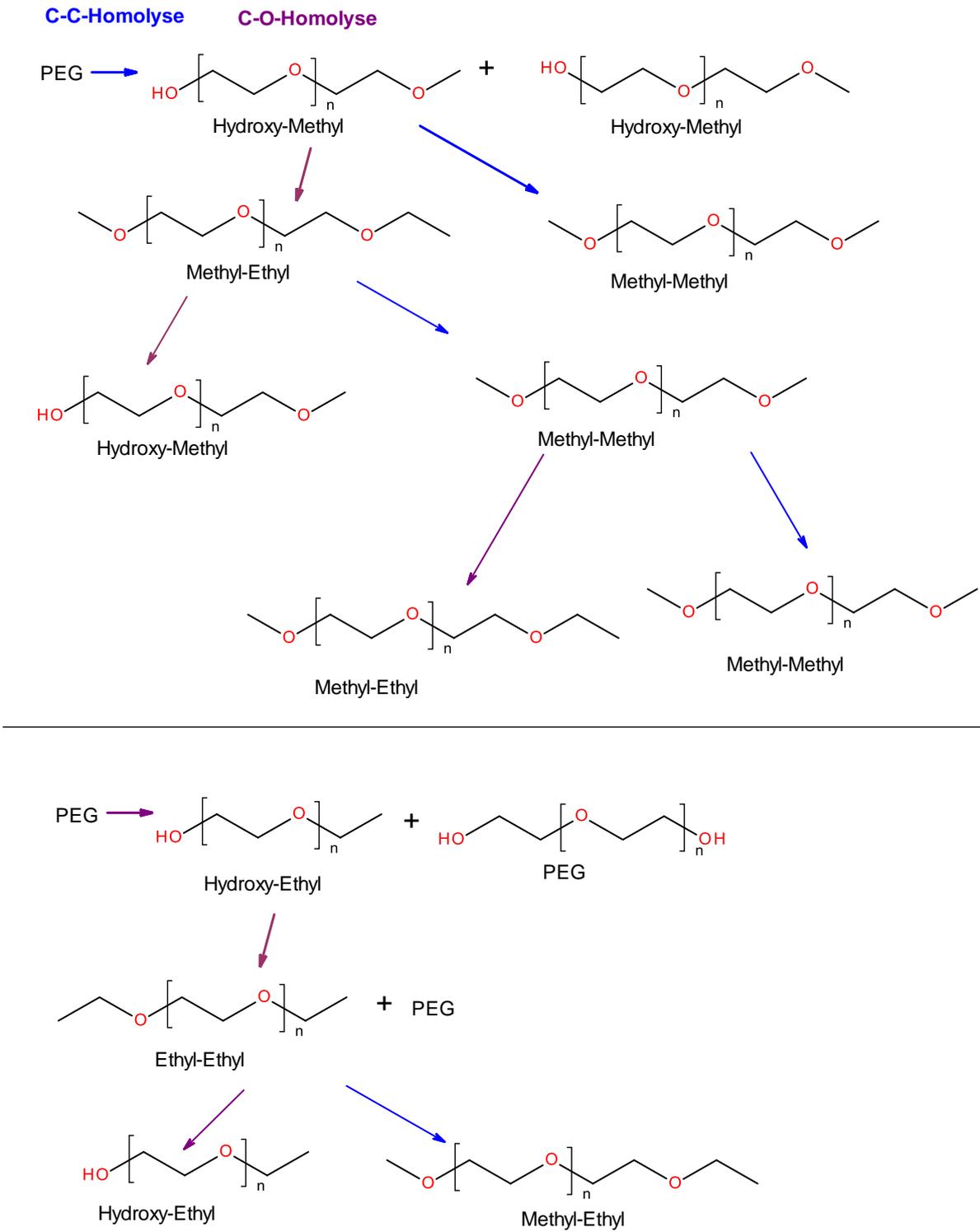


Abbildung 28 : mögliche Homolyse bei der PEG-Pyrolyse

Durch die Pyrolyse sind zunächst entweder C-C-Brüche (blaue Pfeile) oder C-O-Brüche (violette Pfeile) möglich. Beispielsweise sind im oberen Teil der Abbildung die möglichen Pyrolysate aus einer anfänglichen C-C-Homolyse dargestellt. Diese wären

zunächst zweimal die Verbindung Hydroxy-Methyl, welche dann wiederum durch weitere C-C- und C-O-Homolysen in die Verbindungen Methyl-Methyl und Methyl-Ethyl gepalten werden kann. Dabei können diese Mehrfachbrüche auch simultan ablaufen.

Aus den vorherigen Studien ging außerdem hervor, dass Oligomere mit Hydroxy-Endgruppen verhältnismäßig oft vorkommen. Dies konnten beispielsweise Voorhees et al. mit Hilfe von GC/FTIR-Analysen bestätigen.^{14,53} Auch in dieser Arbeit wurde durch die Massenspektrometrie eine erhöhte Anwesenheit der Hydroxyl-Endgruppen nachgewiesen. Diese Tatsache lässt zunächst, nach Abbildung 28, auf eine besondere Bevorzugung der C-O-Homolysen deuten.

In welchem Verhältnis die einzelnen Bindungsbrüche tatsächlich stattfinden und unter welchen Bedingungen die jeweiligen Pyrolyseprodukte gebildet werden, wird im nächsten Kapitel ausführlich untersucht und diskutiert.

4.5.2. Quantitative Bestimmung ausgewählter Pyrolyseprodukte

Für eine quantitative Auswertung der Pyrolyseprodukte soll vorerst untersucht werden, ob das Molekulargewicht einen Einfluss auf die Pyrolyserate hat. Bereits aus den Vorversuchen ist bekannt, dass eine gewisse Mindestgröße eines Moleküls vorausgesetzt werden muss, um erfolgreich eine Pyrolyse durchführen und eine Verdampfung verhindern zu können. Außerdem konnte anhand der Chromatogramme aus den Abbildungen 23 bis 26 entnommen werden, dass sich die Intensität der nicht-pyrolysierten Bestandteile Triethylenglycol und Tetraethylenglycol mit zunehmendem Polymerisationsgrad verringert. Daher ist in Abbildung 29 das Verhältnis der Intensitäten aus der Summe der ausgewählten Pyrolyseprodukte gegenüber der Summe der nicht-pyrolysierten PEGs gestellt. Dabei ist zu beachten, dass jeweils die Signalintensitäten aus der Massenspektrometrie ausgewertet wurden. Somit werden nicht die Massen direkt wiedergespiegelt, sondern lediglich die Intensitäten in Abhängigkeit der Masse- zu Ladungsverhältnisse. Ausgewertet wird dabei der Gesamtionenstrom (eng. Total Ion Current) (TIC). Dieser steht zwar in einem proportionalen Zusammenhang zu der Konzentration, allerdings sind die Werte stark von den unterschiedlichen Ionenausbeuten bezogen auf die jeweiligen Analyten

abhängig. Für verlässlichere Daten wäre eine externe Kalibrierung aller Analyten nötig gewesen. Diese sind jedoch nicht alle kommerziell zu erwerben und auf deren Synthese wurde verzichtet. Zwar kann so nicht mit absoluten Zahlen gerechnet werden, aber die Verhältnisse zueinander und deren Änderungen kann für die quantitative Untersuchung der Abbaumechanismen genutzt werden. Die Messwerte können nichtsdestotrotz als Anhaltspunkt für eine grobe Einordnung und weitere Vergleiche dienen.

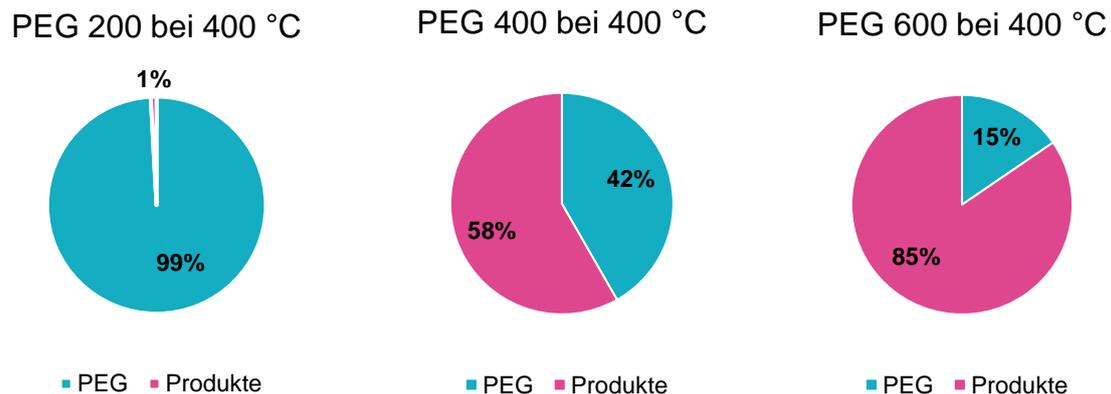


Abbildung 29: Einfluss der Pyrolyse auf die Proben PEG 200, PEG 400 und PEG 600. Verhältnis der nicht-pyrolysierten Bestandteile (blau) zu den aus der Pyrolyse stammenden Produkten (rot)

Der Einfluss des Polymerisationsgrades lässt sich deutlich darstellen. Während die Probe PEG 200 zu ca. 99 % verdampft wird, werden 58 % der Probe PEG 400 und 85 % der Probe PEG 600 pyrolysiert. Der Grund liegt hierbei in der Molmassenverteilung der jeweiligen Probe. Unter Bezugnahme der Schulz-Flory-Verteilung aus Abbildung 22 bestehen Polymergemische mit einem geringen Polymerisationsgrad hauptsächlich aus Polymeren mit geringen Molekülmassen, die unterhalb der Mindestgröße für eine Pyrolyse liegen.

4.5.2.1. Temperaturabhängigkeit der Pyrolyserate

Die bisherigen Messungen mit Pyrolysen bei 400 °C werden noch zu dem Bereich der Tieftemperaturpyrolysen zugeordnet.³⁴ Ob die Temperatur einen Einfluss auf die Pyrolyserate nehmen kann soll im Weiteren untersucht werden. Aus diesem Grund werden zusätzliche Pyrolysen im Mitteltemperaturbereich bei 700 °C und im Hochtemperaturbereich bei 900 °C für die Proben PEG 400 und PEG 600 durchgeführt. Da sich die Probe PEG 200 nur zu einem geringen Teil pyrolysieren lässt, wird hier lediglich die Hochtemperaturpyrolyse ausgeführt.

In Abbildung 30 ist das Chromatogramm der Hochtemperaturpyrolyse bei 900 °C für die Probe PEG 200 dargestellt.

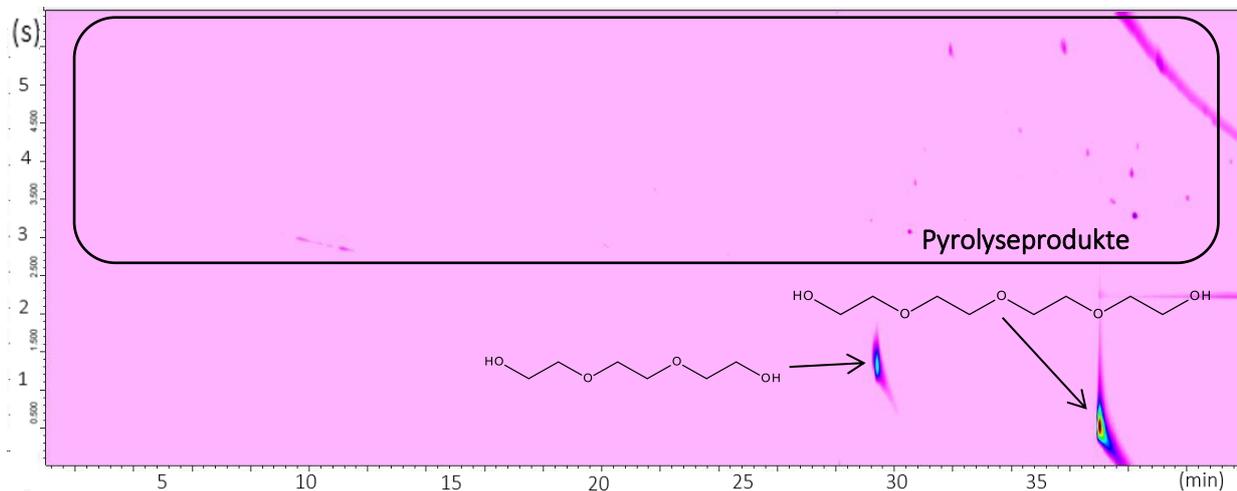


Abbildung 30: Chromatogramm der Pyrolyse von PEG 200 bei 900 °C

Auch bei dieser Pyrolyse sind vor allem die beiden nicht-pyrolysierten PEGs Triethylenglycol und Tetraethylenglycol zu finden. Abbildung 31 stellt das Verhältnis zwischen der Summe dieser beiden Komponenten und der Summe der ausgewählten Pyrolyseprodukte für die Probe PEG 200 bei den Pyrolysetemperaturen 400 °C und 900 °C gegenüber.

4. Ergebnisse und Diskussion

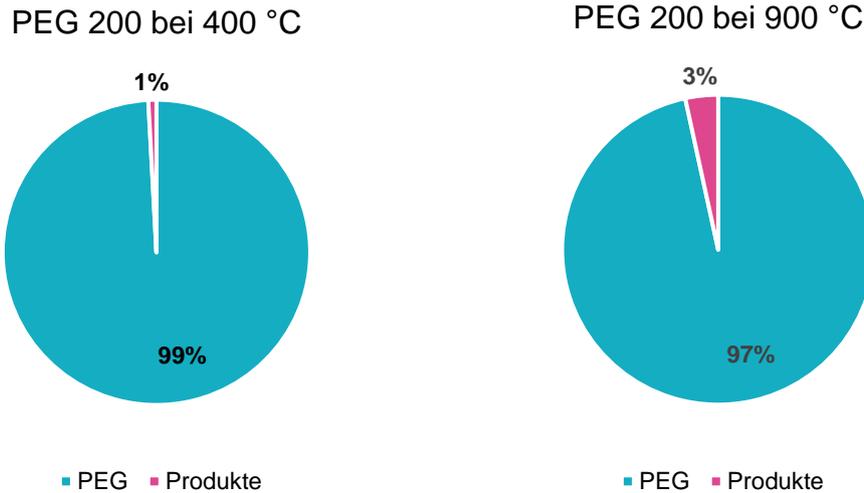


Abbildung 31: Einfluss der Pyrolyse auf die Probe PEG 200 bei 400 °C und bei 900 °C. Verhältnis der nicht-pyrolysierten Bestandteile (blau) zu den aus der Pyrolyse stammenden Produkten (rot)

Dabei zeigt sich, dass auch mit einer erheblichen Steigerung der Pyrolysetemperatur von 400 °C auf 900 °C nur ein geringer Teil der Probe pyrolysiert wird. Zum Großteil (99% bzw. 97%) werden die Verbindungen Tri- und Tetraethylenglycol detektiert, welche bereits in der Probe vorhanden waren. Für einen Vergleich wurde zusätzlich die Probe PEG 200 ohne Pyrolyse direkt in den Gaschromatographen injiziert. In Abbildung 32 ist das entsprechende Chromatogramm zu finden.

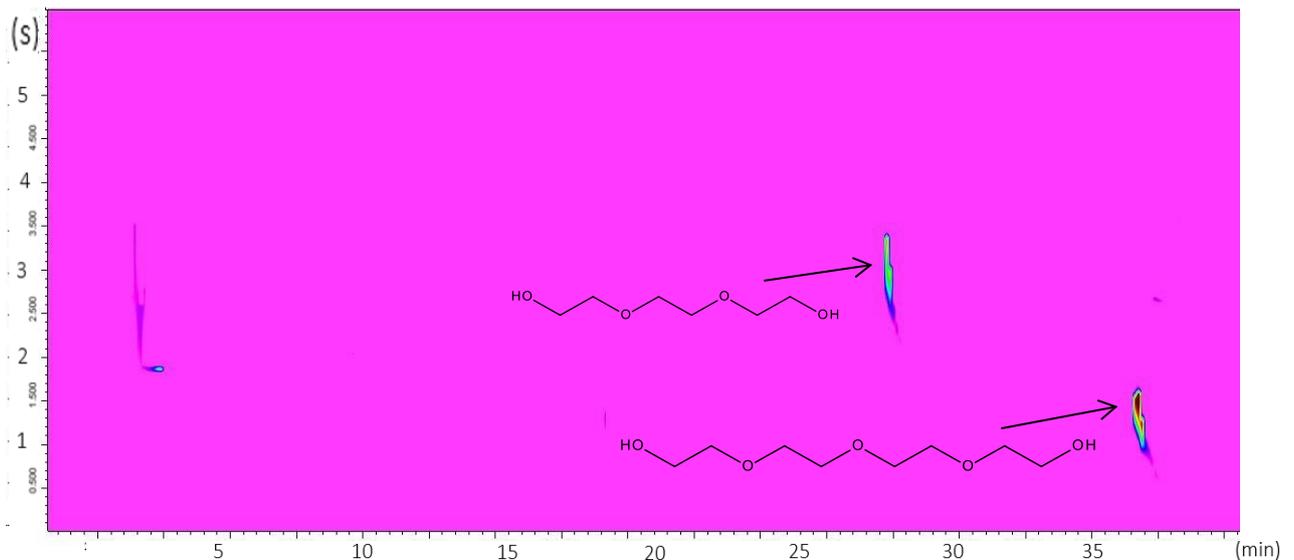


Abbildung 32: Chromatogramm der Messung der Probe PEG 200 ohne Pyrolyse

4. Ergebnisse und Diskussion

Anhand des Chromatogramms lässt sich zeigen, dass bei der gleichen Analysenmethode die beiden Verbindungen Tri- und Tetraethylenglycol detektiert werden. Dies bestätigt die Annahme, dass trotz der hohen Temperaturen der Pyrolyse nur mit einer geringen Ausbeute an Pyrolyseprodukten gerechnet werden kann. Diese Beobachtung entspricht den Ergebnissen aus Kapitel 4.4, wonach eine gewisse Mindestmolekülgröße für eine Pyrolyse, trotz sehr hoher Temperaturen, vorausgesetzt werden muss. Aus der Schulz-Flory-Verteilung in Abbildung 22 geht hervor, dass Polymere mit einem kleinen Polymerisationsgrad, wie die Probe PEG 200, im Wesentlichen aus Oligomeren mit besonders kleinen Molekulargewichten bestehen. So wird die Probe direkt nach Verdampfung in der Pyrolysekammer mit dem Trägergas in den Gaschromatographen geleitet. Lediglich ein kleiner Teil der Probe konnte pyrolysiert werden.

In Hinblick auf den Temperatureinfluss kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass auch mit einer wesentlichen Steigerung der Temperatur die absolute Rate der Pyrolyse bei Analyten mit geringem Molekulargewicht nicht maßgeblich beeinflusst werden kann. Ob die Temperatur bei größeren Molekülen einen Einfluss nehmen kann, soll im Weiteren untersucht werden.

In den Abbildungen 33 bis 34 sind die Chromatogramme aus den Mittel- und Hochtemperaturpyrolyse der Probe PEG 400 dargestellt.

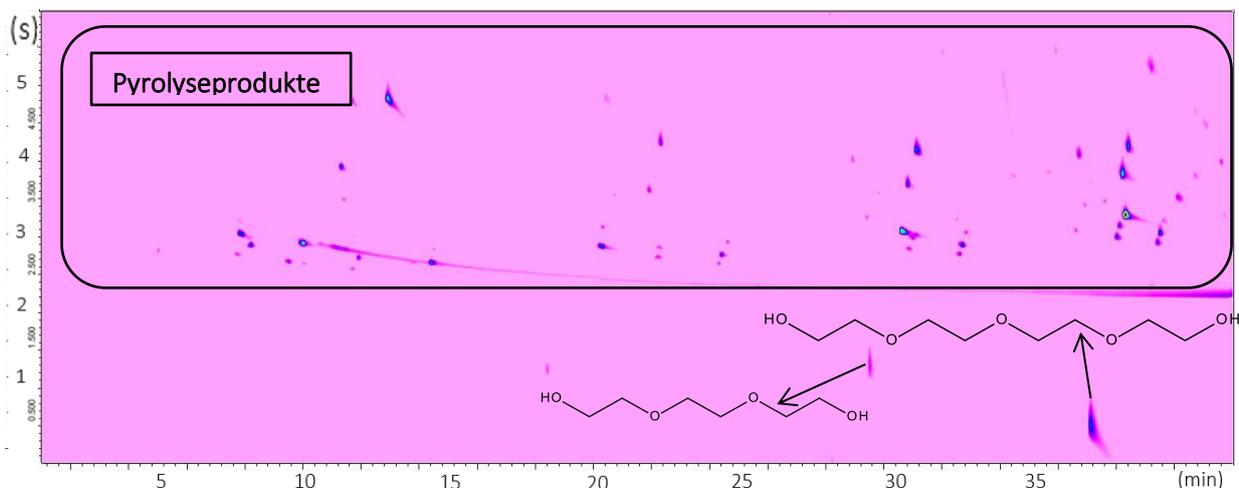


Abbildung 33: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 400 bei 700 °C

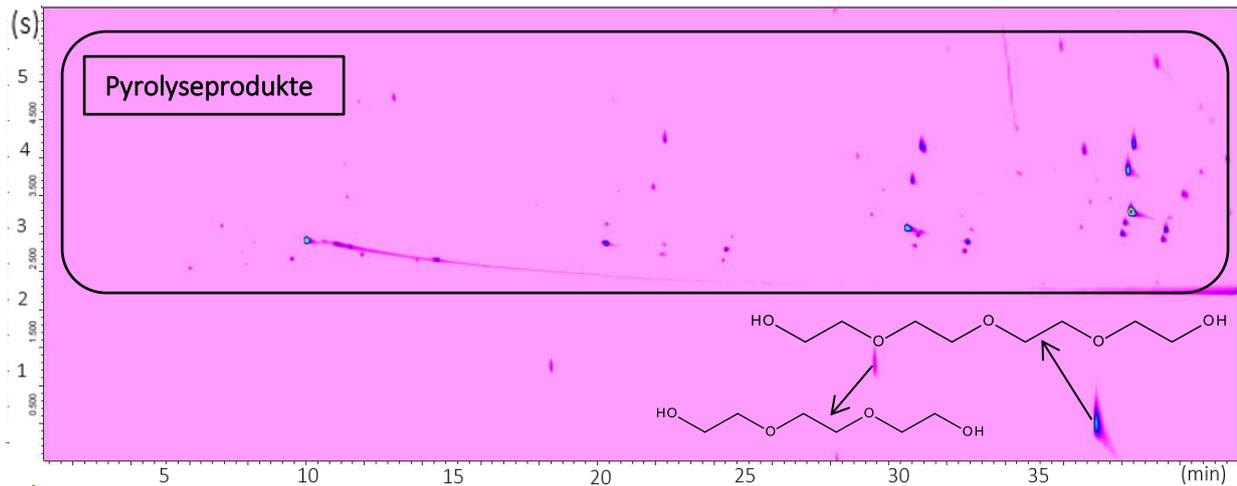


Abbildung 34: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 400 bei 900 °C

Es kann bereits optisch in den Chromatogrammen erkannt werden, dass die Temperatursteigerung bei dieser Probe deutliche Auswirkungen hat. Abbildung 35 zeigt die entsprechenden Verhältnisse zwischen den verdampften PEGs und den aus der Pyrolyse entstandenen Produkten.

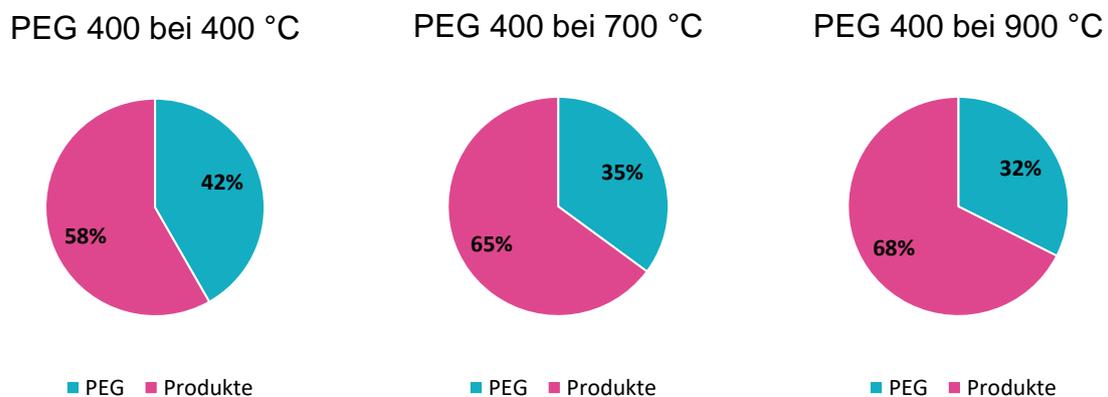


Abbildung 35: Einfluss der Pyrolyse auf die Probe PEG 400 bei 400°C, 700 °C und 900°C. Verhältnis der nicht-pyrolysierten Bestandteile (blau) zu den aus der Pyrolyse stammenden Produkten (rot)

Hier zeigt sich, im Gegensatz zu Probe PEG 200, dass die Steigerung der Pyrolysetemperatur gleichzeitig zu einer erheblichen Steigerung der Pyrolyserate führt. Dies ist besonders zwischen den Temperaturen 400 °C auf 700 °C ersichtlich. Während bei der Pyrolyse bei 400 °C die Summe der ausgewählten Produkte bei 58 % liegt, steigt dieser Anteil bei der Pyrolyse bei 700 °C auf 65 %. Auch in der Pyrolyse

4. Ergebnisse und Diskussion

bei 900 °C nimmt dieser Anteil weiter zu. Hier beträgt er 68 %. Für den weiteren Vergleich werden dieselben Pyrolysen bei der Probe PEG 600 durchgeführt. In den Abbildungen 36 und 37 sind die dazugehörigen Chromatogramme der Mittel- und Hochtemperaturpyrolyse zu finden.

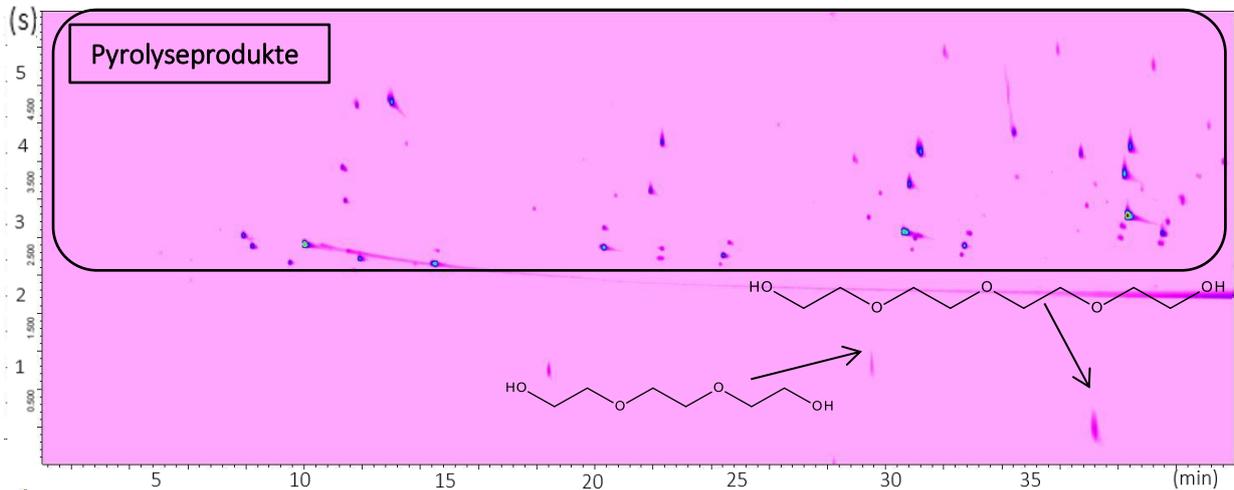


Abbildung 36: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 600 bei 700 °C

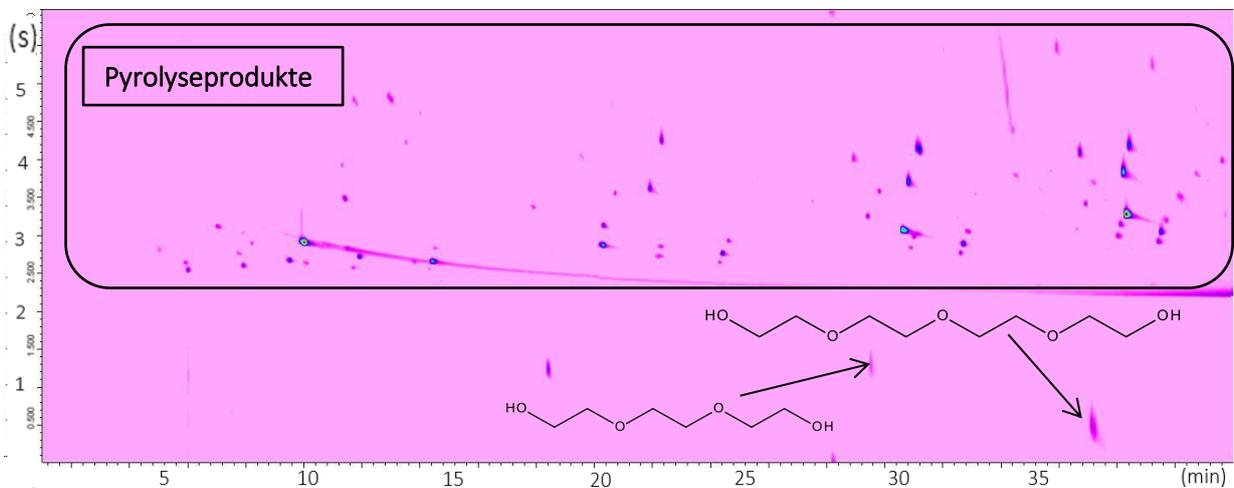


Abbildung 37: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 600 bei 900 °C

Im Vergleich zu der Probe PEG 400 lassen sich in den Chromatogrammen der Probe PEG 600 zum einen eine größere Anzahl an Pyrolyseprodukten erfassen und zum anderen nehmen die Intensitäten der Spots für die Probenbestandteile Tri- und Tetraethylenglycol ab. In Abbildung 38 sind die dazugehörigen Verhältnisse dargestellt.

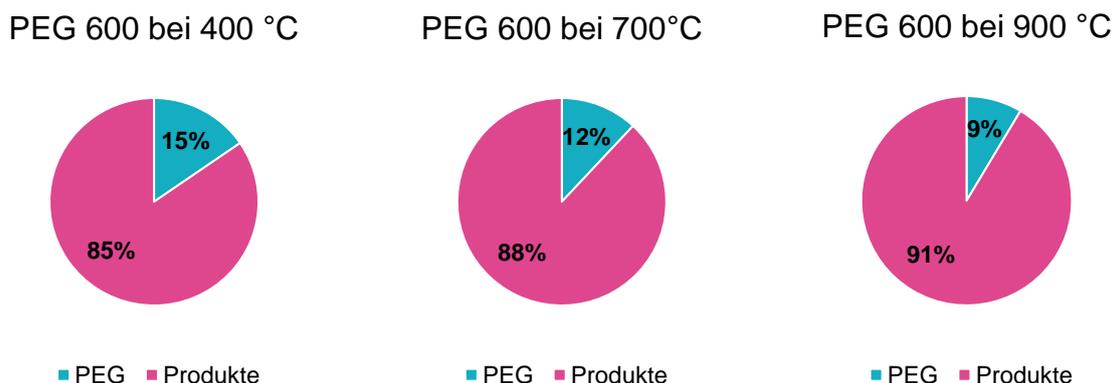


Abbildung 38: Einfluss der Pyrolyse auf die Probe PEG 600. Verhältnis der nicht-pyrolysierten Bestandteile (blau) zu den aus der Pyrolyse stammenden Produkten (rot)

Wie zu erwarten und bereits durch die Chromatogramme ersichtlich, nimmt der Anteil der durch eine Pyrolyse gebildeten Produkte mit steigender Molekülgröße zu. Es befindet sich in der Probe PEG 600 ein größerer Anteil an Ethylenglycolen, die pyrolysiert und nicht verdampft werden. Auch ist der Einfluss der Pyrolysetemperatur erkennbar. Mit steigender Temperatur sinkt jener Anteil, der lediglich verdampft.

Bei den einzelnen Verhältnissen muss allerdings beachtet werden, dass es sich bei der Auswertung um die Signalintensitäten eines Massenspektrometers handelt (vgl. Kapitel 4.5.2). Außerdem wurde nur ein Teil der Pyrolysate als Vertreter ausgewählt. Daher können diese Werte nicht als absolut angesehen werden. Dennoch lässt sich ein Verlauf der Werte abschätzen, der sich durch die Erhöhung der Temperatur und der molekularen Masse plausibel begründen lässt.

In der weiteren Auswertung sollen nun die einzelnen ausgewählten Pyrolyseprodukte und deren Bildungsbedingungen genauer untersucht werden.

4.5.2.2. Quantitative Analytik der Pyrolyseprodukte

In diesem Kapitel soll die Voraussetzung der Bildung der einzelnen Pyrolyseprodukte aus Tabelle 5 bzw. Abbildung 28 genauer betrachtet werden. In vorherigen Studien wurden vor allem Pyrolyseprodukte mit Hydroxyendgruppen erfasst.¹⁴ Die Häufigkeit dieser Endgruppen führte zu der allgemeinen Annahme, dass eine C-O-Homolyse gegenüber der C-C-Homolyse bevorzugt vorkommt und dominiert.^{50,52} So wurden

beispielsweise die thermischen Zersetzungen von PEG mit denen von reinen Kohlenwasserstoffen, wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), verglichen. Es wurde dargestellt, dass PEG im Vergleich zu PE oder PP weniger stabil sei, was wiederum mit der thermischen Anfälligkeit der C-O-Bindungen im Gegensatz zu C-C-Bindungen begründet wurde.⁴⁶

Bei diesen Vergleichen wurde allerdings die Häufigkeit der beiden Bindungen innerhalb der Moleküle außer Acht gelassen.⁵² Es muss beachtet werden, dass sich in einem PEG-Molekül die doppelte Anzahl an C-O-Bindungen als C-C-Bindungen befindet. In Abbildung 39 ist beispielhaft die Verbindung Pentaethylenglycol dargestellt.



Abbildung 39: Darstellung der Anzahl der C-O-Bindungen (blau) und C-C-Bindungen (rot)

So befinden sich in diesem Beispielmolekül fünf C-C-Bindungen und zehn C-O-Bindungen. Angenommen die Wahrscheinlichkeit der beiden möglichen Homolysen sei gleich, stiege somit die relative Wahrscheinlichkeit der C-O-Homolyse um das Zweifache. Demnach wäre zu erwarten, dass ohne einen bevorzugten Bindungsbruch, die relative Wahrscheinlichkeit des C-C-Bruchs bei 33 % liegt.

Nichtsdestotrotz sollten auch die Bindungsenergien nicht außer Acht gelassen werden. Diese liegen in der C-O-Bindung des Moleküls $C_2H_5-O-C_2H_5$ bei 79 kcal/mol und in der C-C-Bindung des Moleküls $C_2H_5-C_2H_5$ bei 82 kcal/mol.⁵² Dies lässt vermuten, dass zusätzlich ein Bindungsbruch in der C-O-Bindung bevorzugt stattfindet, sodass die relative Wahrscheinlichkeit des C-C-Bruchs bei unter 33 % liegen müsste. In welchem Verhältnis die beiden Bindungsspaltungen tatsächlich stattfinden wird im Weiteren untersucht. Dabei ist zusätzlich auf den bereits erwähnten systematischen Fehler aufgrund der Auswertung mit Hilfe eines Massenspektrometers hinzuweisen (vgl. Kapitel 4.5.2.).

Da die Probe PEG 200 eine sehr geringe Pyrolyserate besaß, wird diese Probe für die weitere Betrachtung außer Acht gelassen. Aufgrund der minimalen Pyrolyserate kann es bei der Verteilung der Pyrolyseprodukte zu großen statistischen Schwankungen

kommen, die die Ergebnisse einer Auswertung verfälschen würden. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel direkt die Probe PEG 400 genauer betrachtet.

4.5.2.2.1. Quantitative Analytik der Probe PEG 400

Für eine genauere Überprüfung, in welchem Verhältnis die beiden möglichen Bindungsbrüche stattfinden, sind zunächst in den Abbildungen 40 bis 42 die Verhältnisse der einzelnen ausgewählten Produktgruppen aus Tabelle 5 für die Probe PEG 400 gegenübergestellt.

PEG 400 bei 400 °C

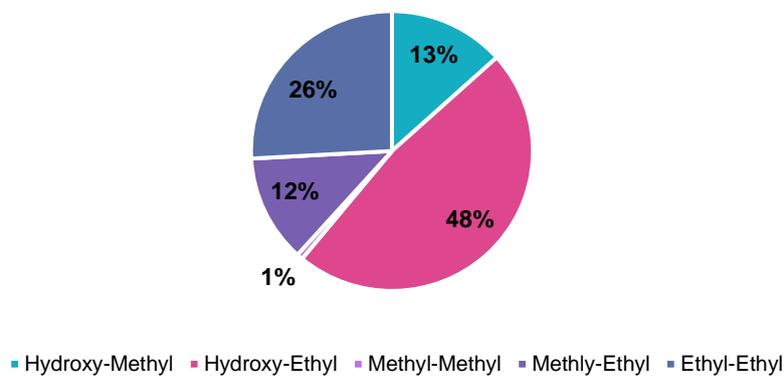


Abbildung 40: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 400 °C Pyrolyse der Probe PEG 400

PEG 400 bei 700 °C

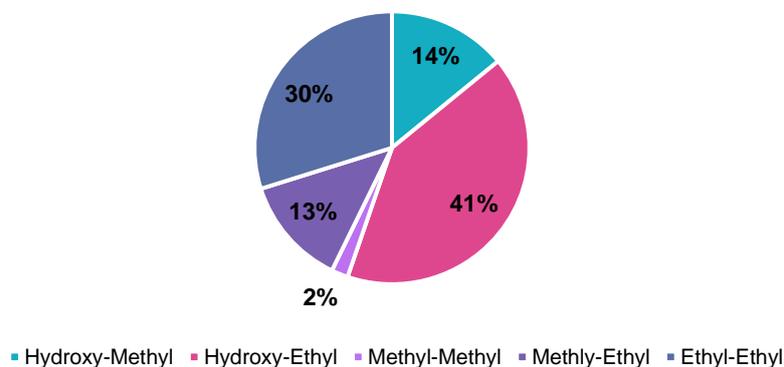


Abbildung 41: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 700 °C Pyrolyse der Probe PEG 400

PEG 400 bei 900 °C

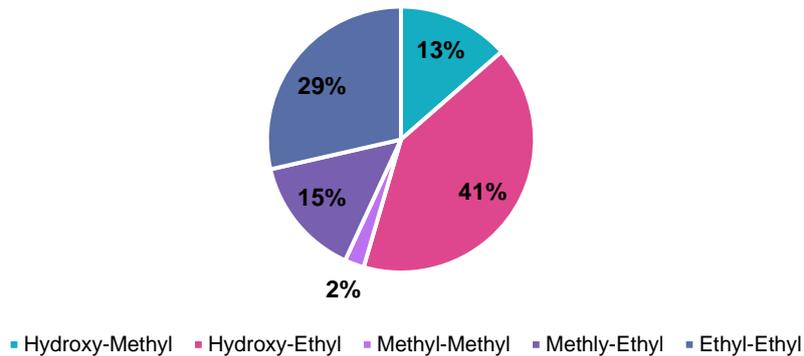


Abbildung 42: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 900 °C Pyrolyse der Probe PEG 400

Unter Berücksichtigung der Abbildung 28 kann entsprechend für die jeweiligen Endgruppen der Pyrolyseprodukte entweder von einer C-C- oder einer C-O-Homolyse ausgegangen werden. In Tabelle 6 sind die Produktgruppen der Pyrolyseprodukte zusammen mit den vorauszusetzenden Bindungsbrüchen aufgeführt.

Tabelle 6: Produktgruppen der Pyrolyseprodukte mit den vorauszusetzenden Bindungsbrüchen

Produktgruppe	Vorauszusetzende Bindungsbrüche	
Hydroxy-Methyl	C-O	C-C
Hydroxy-Ethyl	C-O	C-O
Methyl-Methyl	C-C	C-C
Methyl-Ethyl	C-C	C-O
Ethyl-Ethyl	C-O	C-O

Formel 1 zeigt beispielhaft die Berechnung des Anteils des C-C-Bruchs bei der Pyrolyse von PEG 400 bei 400 °C.

Formel 1: Beispielrechnung Anteil C-C-Bruch bei der Pyrolyse von PEG 400 bei 400 °C

$$\begin{aligned}
 C - C - \text{Bruch} &= \frac{\text{MethylMethyl} + \text{MethylMethyl} + \text{HydroxyMethyl} + \text{EthylMethyl}}{2} \\
 &= \frac{1 \% + 1 \% + 13 \% + 12 \%}{2} = \mathbf{13 \%}
 \end{aligned}$$

In Tabelle 7 sind die entsprechenden Ergebnisse für die Messung bei 400 °C der Probe PEG 400 abgebildet.

Tabelle 7: Berechnete prozentuale Verteilung der Bindungsbrüche am Beispiel der 400 °C Pyrolyse der Probe PEG 400

C-C-Bruch	Methyl-Methyl + Methyl-Methyl + Hydroxy-Methyl + Ethyl-Methyl	13,5 %
C-O-Bruch	Hydroxy-Methyl + Hydroxy-Ethyl + Hydroxy-Ethyl + Ethyl-Ethyl + Ethyl-Ethyl + Methyl-Ethyl	86,5 %

Analog hierzu wurden die Berechnungen für die Messungen bei den Pyrolysetemperaturen 700 °C und 900 °C durchgeführt und in Tabelle 8 zusammengefasst:

Tabelle 8: Berechnete Prozentwerte der beiden Bindungsbrüche C-C und C-O anhand der MS-Intensitäten für die Probe PEG 400

Temperatur	C-C-Bruch	C-O-Bruch
400 °C	13,5 %	86,5 %
700 °C	15,5 %	84,5 %
900 °C	16 %	84 %

Die Auswertung der Messergebnisse zeigt, dass bei einer Pyrolysetemperatur von 400 °C ein Anteil von 13,5 % der gebildeten Pyrolyseprodukte aus einer C-C-Homolyse entstanden ist. Dieser Anteil wächst minimal mit der Temperatur. So sind es bei 700 °C etwa 15,5 % und bei 900 °C 16 %. Aufgrund der jeweiligen Häufigkeit der C-C- und C-O-Bindungen innerhalb des PEG-Moleküls müsste bei der Annahme einer statistischen Verteilung die Rate eines C-C-Bruchs bei 33 % liegen. Damit liegen alle Werte unterhalb des Erwartungswertes, wobei unbedingt nochmals auf den systematischen Messfehler der Auswertemethode aufgrund der Massenspektrometrie hingewiesen werden sollte. Unter deren Berücksichtigung kann an dieser Stelle allerdings festgehalten werden, dass sich der relative Wert dem Erwartungswert

annähert. So kann der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Bildung bestimmter Produkte festgestellt werden. Grund hierfür liegt vermutlich in den einzelnen Bindungsenergien. Wie bereits erwähnt liegt diese für die C-C-Bindung über der Energie der C-O-Bindung, sodass für einen C-C-Bruch mehr Energie benötigt wird. Abbildung 43 zeigt die Energieverteilung nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Moleküle bei den verschiedenen Pyrolysetemperaturen. Die benötigten Mindestenergien für die jeweiligen Bindungsbrüche sind mit $C-O_{\min}$ und $C-C_{\min}$ gekennzeichnet.

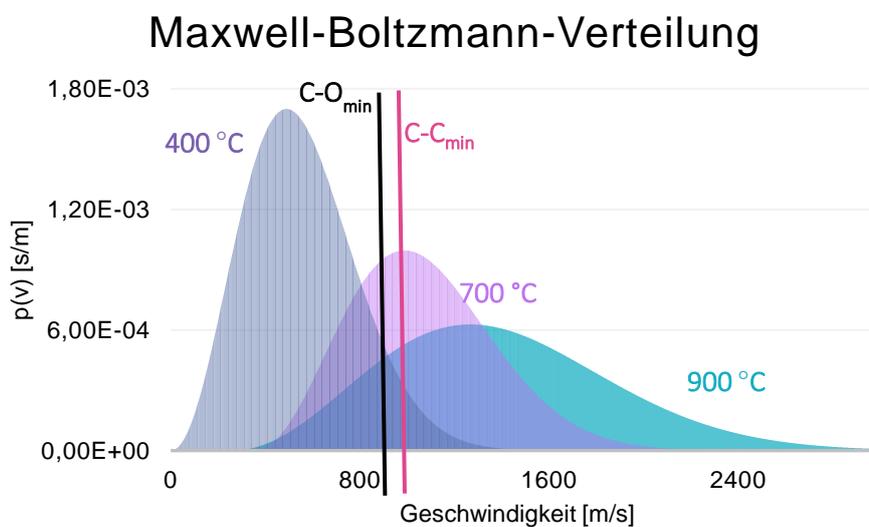


Abbildung 43: Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Gase bei den verschiedenen Pyrolysetemperaturen nach[54]

Dabei zeigt sich, dass die Summe der Integralflächen hinter der $C-O_{\min}$ -Markierung größer ist als der Bereich hinter der $C-C_{\min}$ -Markierung. Aus diesem Grund finden anfangs bei niedriger Temperatur bevorzugt C-O-Brüche statt. Erst wenn durch eine weitere Temperaturerhöhung ausreichend Energie hinzugefügt wird, kann von einem annähernd statistischen Verteilungsbild der beiden Bindungsbrüche ausgegangen werden.

Dieser Verlauf ist besonders gut zwischen den Messungen der Pyrolysetemperaturen von 400 °C und 700 °C erkennbar. Hier steigt der Anteil der C-C-Bindungsbrüche um 2 % (vgl. Tabelle 8). Mit einer weiteren Temperaturerhöhung auf 900 °C fällt die Zunahme geringer aus und steigt nur noch um weitere 0,5 %. Diese Beobachtung lässt

sich durch die Pyrolyserate (vgl. Abbildung 35) erklären, die dabei nicht außer Acht gelassen werden darf. Ein erheblicher Teil (bei 900 °C Pyrolysetemperatur noch 32 %) der Probe wurde erst gar nicht pyrolysiert, da sie noch aus zu vielen Polymeren besteht, die verdampft werden. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass der Anteil der Homolysen der C-C-Bindungen gegen eine Art Grenzwert verläuft. Ab einer gewissen Energiezufuhr sind keine weiteren Änderungen mehr möglich, da die Analytsubstanzen ein zu geringes Molekulargewicht aufweisen. So konnten auch bei der Pyrolyse der Probe PEG 200 keine großen Erfolge durch eine Temperaturerhöhung erreicht werden. Die Vermutung über den möglichen Grenzwert kann allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter überprüft werden, da hierzu mit wesentlich höheren Temperaturen gearbeitet werden muss und das verwendete Platinfilament diesen Temperaturen nicht standhält. Außerdem darf der systematische Fehler aufgrund der Massenspektrometrie nicht außer Acht gelassen werden. Folglich wäre es nicht korrekt die Messergebnisse als absolut zu betrachten. Sie können allerdings eine gute Einschätzung für den Verlauf der Pyrolyse geben. Interessant wäre es daher den Einfluss des durchschnittlichen Molekulargewichtes des Polymers zu überprüfen. Dabei sollen die Messergebnisse auf ähnliche Tendenzen hinterfragt werden. Aus diesem Grund wird die aufgeführte Auswertung analog für die Probe PEG 600 durchgeführt.

4.5.2.2.2. Quantitative Analytik der Probe PEG 600

In den Abbildungen 44 bis 46 sind die Verhältnisse der ausgewählten Pyrolyseprodukte für die Probe PEG 600 dargestellt.

PEG 600 bei 400 °C

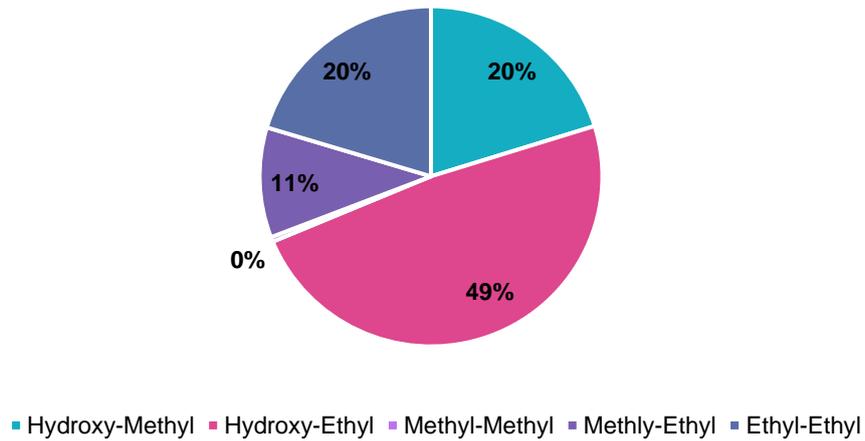


Abbildung 44: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 400 °C Pyrolyse der Probe PEG 600

PEG 600 bei 700 °C

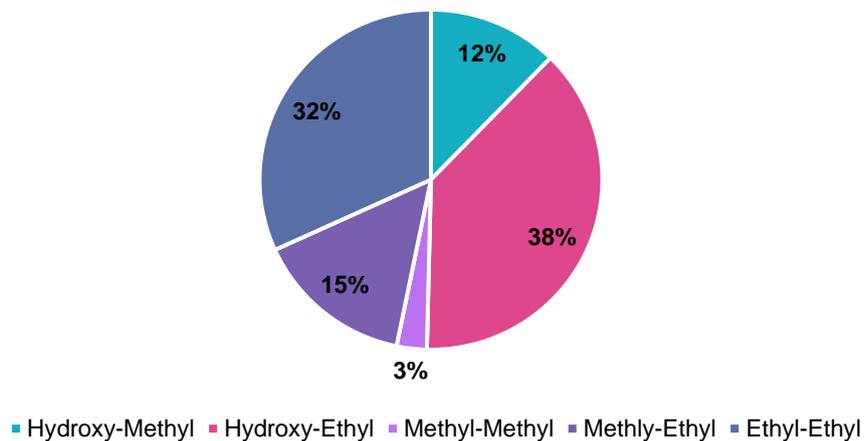


Abbildung 45: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 700 °C Pyrolyse der Probe PEG 600

PEG 600 bei 900 °C

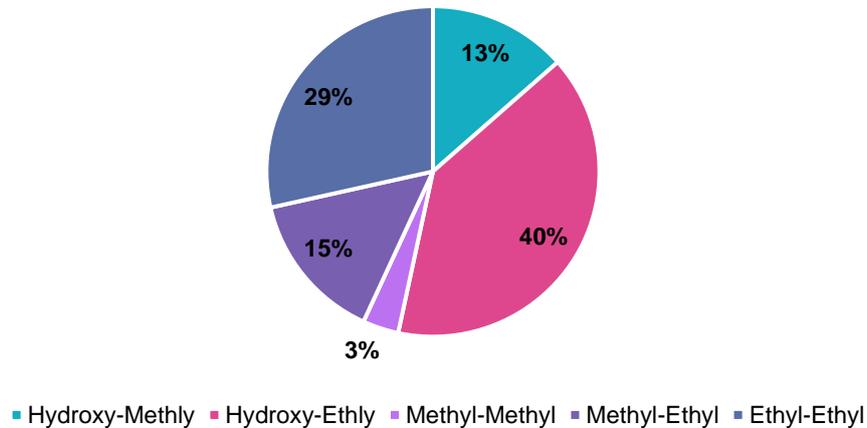


Abbildung 46: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 900 °C Pyrolyse der Probe PEG 600

Tabelle 9 zeigt die Häufigkeit der Bindungsbrüche, die zu diesen Produkten führten. Dabei wurden die Berechnungen analog zu Formel 1 aus Kapitel 4.5.2.1 durchgeführt.

Tabelle 9: Berechnete Prozentwerte der beiden Bindungsbrüche C-C und C-O anhand der MS-Intensitäten für die Probe PEG 600

Temperatur	C-C-Bruch	C-O-Bruch
400 °C	15,5 %	84,5 %
700 °C	16,5 %	83,5 %
900 °C	17 %	83 %

Ein Vergleich zwischen den Proben PEG 400 und PEG 600 zeigt, dass durch die größeren Polymere in der Probe PEG 600 scheinbar mehr Pyrolysate gebildet werden, die aus einer C-C-Homolyse entstanden sind. So liegt der Wert beispielsweise bei der Pyrolyse bei 900 °C bei 17 %. Im Vergleich lag dieser bei der Probe PEG 400 bei 16 %. Somit sind zwar keine besonders eindeutigen Unterschiede auszumachen, allerdings ist eine Tendenz erkennbar, die sich bereits zuvor plausibel begründen ließ. Außerdem kann auch hier beobachtet werden, dass die Temperaturerhöhung von 700 °C auf 900 °C keine großen Unterschiede bei den C-C-Brüchen ausmacht. Dies bestätigt die Annahme eines Grenzwertes für diese Homolyse. Außerdem muss bei der

Auswertung und der Interpretation dieser Messergebnisse berücksichtigt werden, dass sich im Chromatogramm nur die Summe der einzelnen Produkte darstellen lässt. Es ist im Nachhinein nicht mehr möglich auf den Bildungsweg der jeweiligen Produkte zu schließen. Diese Tatsache ist beispielsweise für das Pyrolyseprodukt Hydroxyl-Ethyl relevant. Bei der Auswertung wurde davon ausgegangen, dass es durch zwei C-O-Homolysen entstanden ist (vgl. Abbildung 28). Allerdings muss beachtet werden, dass das Ausgangsprodukt PEG ebenfalls zwei Hydroxylgruppen an beiden Enden besitzt. So könnte das Pyrolyseprodukt Hydroxyl-Ethyl auch durch eine einfache Bindungsspaltung direkt aus einem PEG Molekül entstanden sein und die Berechnung nach Formel 1 wäre in diesem Falle nicht korrekt. Der Anteil der C-O-Brüche müsste folglich verringert werden. Abbildung 47 macht die beiden Bildungswege des Hydroxyl-Ethyls deutlich.

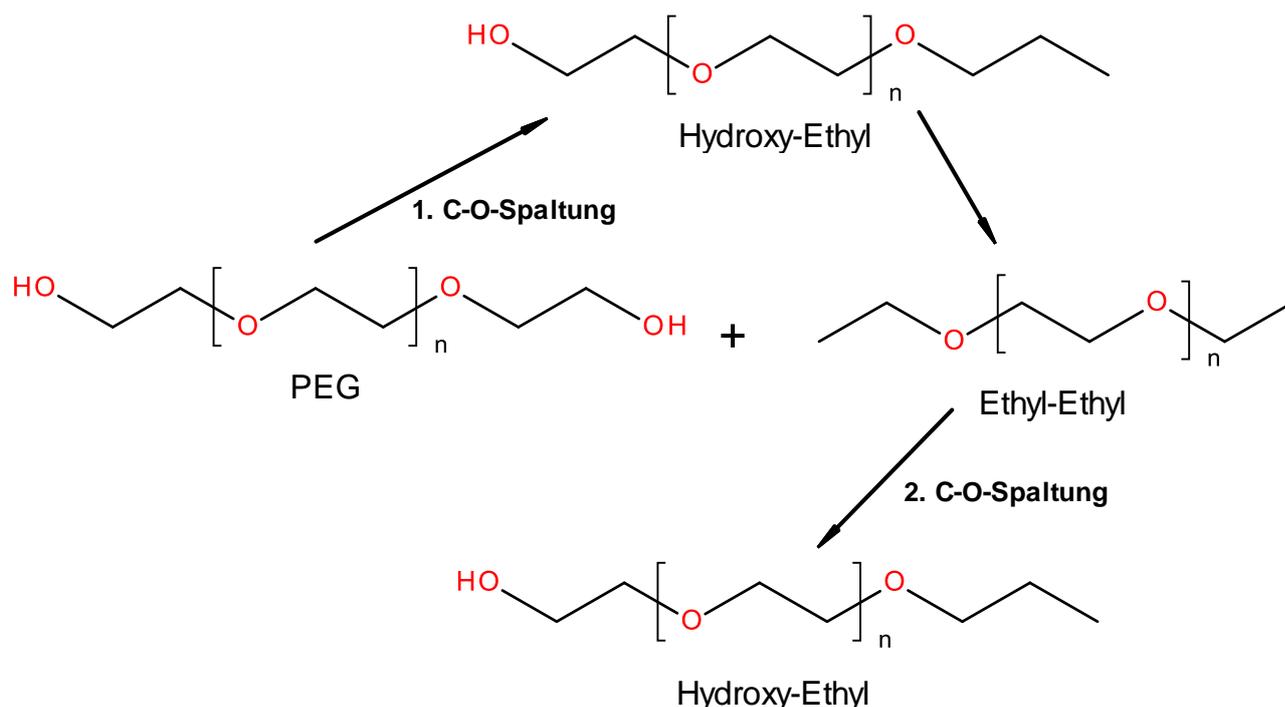


Abbildung 47: mögliche Bildungswege des Pyrolyсата Hydroxy-Ethyl entweder durch eine einfache oder durch eine zweifache C-O-Spaltung

4. Ergebnisse und Diskussion

Um die Wahrscheinlichkeit möglichst gering zu halten, dass eine Hydroxyl-Gruppe aus einem PEG-Molekül fälschlicherweise als C-O-Spaltung ausgewertet wird, wird im nächsten Schritt das mittlere Molekulargewicht der Probe auf 6.000 Da deutlich erhöht. Außerdem kann bei diesem hohen Polymerisationsgrad nach der Schulz-Flory-Verteilung in Abbildung 22 von einer annähernd gaußkurven-ähnlichen Verteilung der Polymergewichte ausgegangen werden.

4.5.2.2.3. Quantitative Analytik der Probe PEG 6.000

In den Abbildungen 48 bis 50 sind die Chromatogramme nach der Pyrolyse der Probe PEG 6.000 bei den Temperaturen 400, 700 und 900 °C abgebildet.

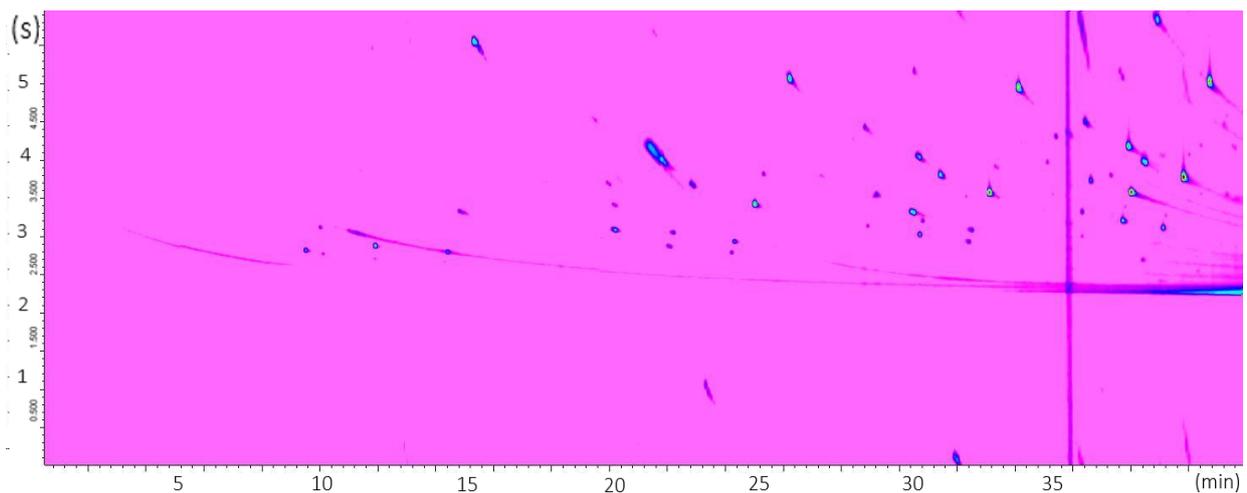


Abbildung 48: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 400 °C

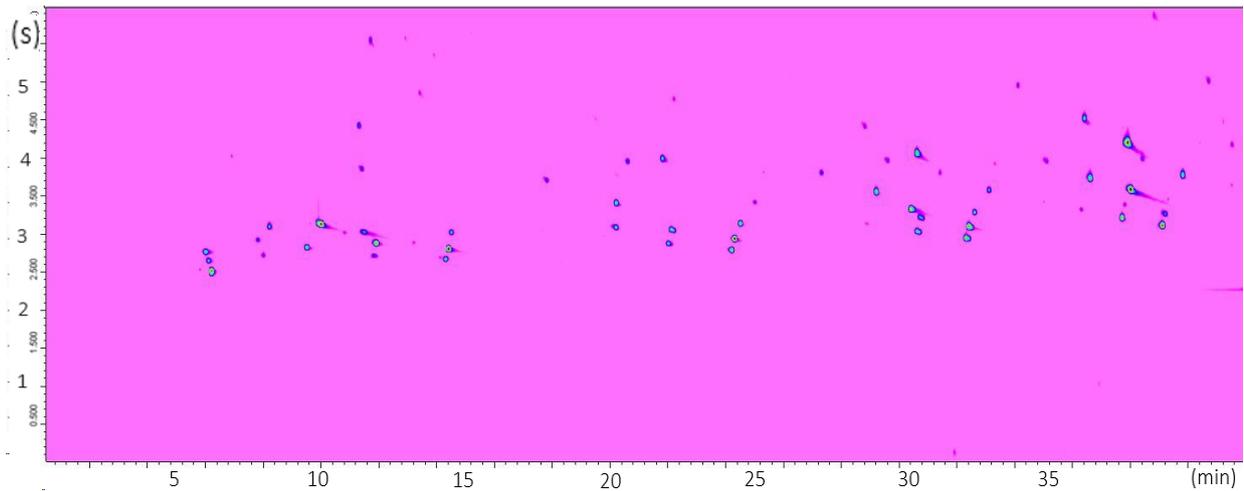


Abbildung 49: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 700 °C

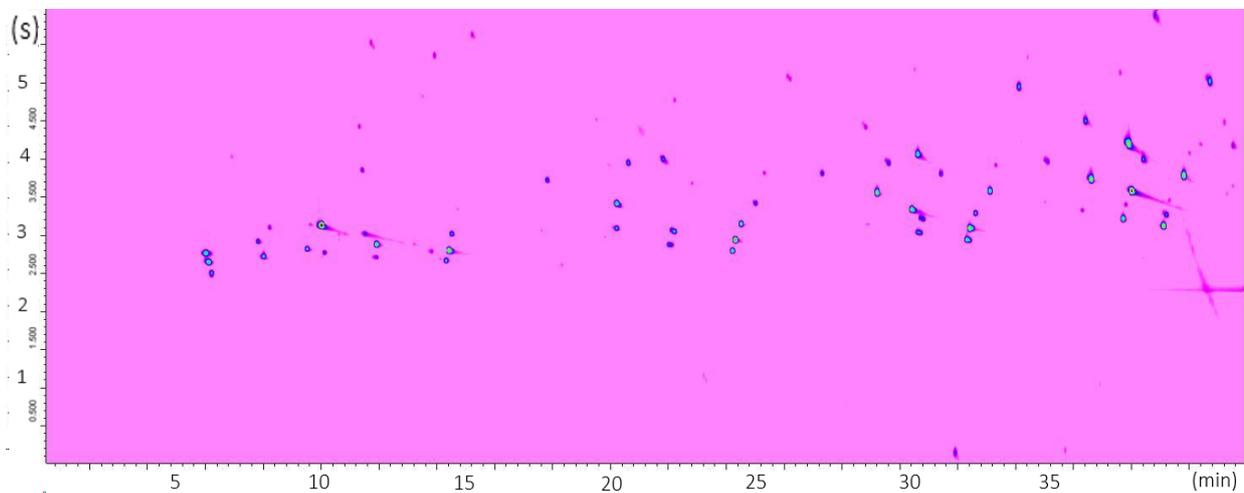


Abbildung 50: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 900 °C

Es zeigt sich bei der Pyrolyse der Probe PEG 6.000, dass die Anzahl der Pyrolyseprodukte steigt und keine verdampften Oligomere mehr nachgewiesen werden. Diese sind bei dem hohen Polymerisationsgrad der Probe als Probenbestandteil nicht mehr nachzuweisen. In den Abbildungen 51 bis 53 sind die Verhältnisse der bereits bekannten Pyrolyseprodukte aufgetragen.

PEG 6.000 bei 400 °C

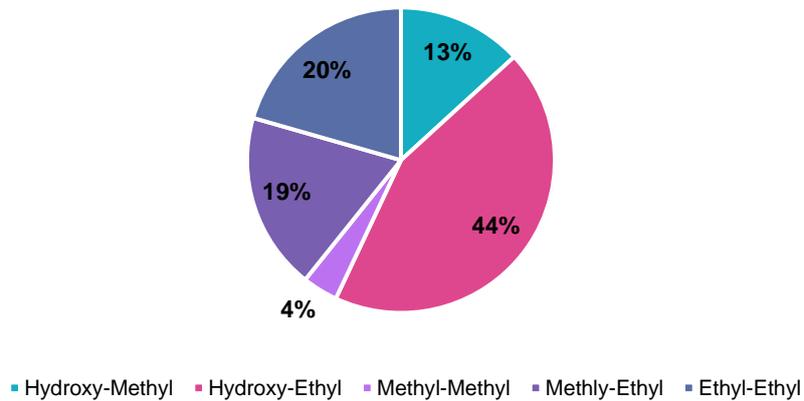


Abbildung 51: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 400 °C Pyrolyse der Probe PEG 6.000

PEG 6.000 bei 700 °C

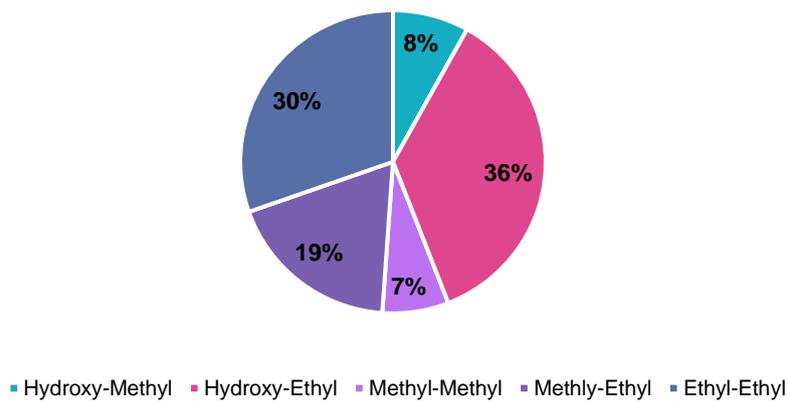


Abbildung 52: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 700 °C Pyrolyse der Probe PEG 6.000

PEG 6.000 bei 900 °C

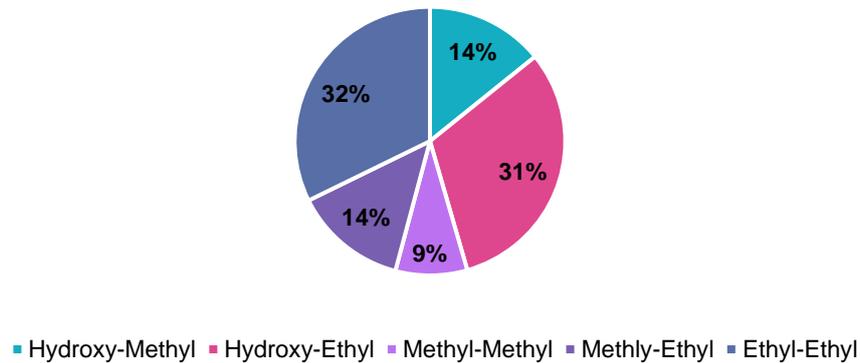


Abbildung 53: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 900 °C Pyrolyse der Probe PEG 6.000

Tabelle 10 zeigt die Verteilung der beiden zu vergleichenden Bindungsbrüche.

Tabelle 10: Berechnete Prozentwerte der beiden Bindungsbrüche C-C und C-O anhand der MS-Intensitäten für die Probe PEG 6.000

Temperatur	C-C-Bruch	C-O-Bruch
400 °C	20 %	80 %
700 °C	22,5 %	77,5 %
900 °C	23,5 %	76,5 %

Im Vergleich zu den Proben PEG 200, 400 und 600 zeigt die Probe PEG 6.000 einen eindeutig höheren Anteil an C-C-Spaltungen. Tabelle 11 fasst hierzu alle Ergebnisse zusammen.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Messergebnisse aus den Pyrolysen der PEG Proben bei 400 °C, 700 °C und 900 °C

Bindungsbruch	PEG 400		PEG 600		PEG 6.000	
	C-C	C-O	C-C	C-O	C-C	C-O
400 °C	13,5 %	86,5 %	15,5 %	84,5 %	20,0 %	80,0 %
700 °C	15,5 %	84,5 %	16,5 %	83,5 %	22,5 %	77,5 %
900 °C	16,0 %	84,0 %	17,0 %	83,0 %	23,5 %	76,5 %

Es kann festgestellt werden, dass mit steigendem Molekulargewicht die Pyrolyserate wächst. Außerdem konnte ein Einfluss der unterschiedlichen Bindungsenergien bei der Bildung der verschiedenen Pyrolyseprodukte nachgewiesen werden. Trotz der geringen Differenz kann es nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung in Abbildung 43 wesentlich schneller zu einer C-O-Homolyse als zu einer C-C-Homolyse kommen. Mit steigender Pyrolysetemperatur nimmt der Anteil der energetisch stärkeren C-C-Bindungsbrüche zu.

Nicht bestätigt werden konnte die Annahme, dass bei ausreichender Energie und hohen Molekulargewichten der Proben die beiden Bindungsbrüche ausgeglichen stattfinden. In vorherigen Studien konnten vornehmlich Hydroxyendgruppen chromatographisch bestimmt werden.^{46,47,50} Dies führte zu der allgemeinen Annahme, dass eine C-O-Homolyse gegenüber der C-C-Homolyse bevorzugt vorkommt und dominiert.^{50,52} In dieser Arbeit wurde allerdings zusätzlich die Häufigkeiten der Bindungstypen innerhalb des Moleküls berücksichtigt. So müsste unter der Annahme, dass ab einer gewissen Energie keine Bindung mehr bevorzugt gespalten wird, das Verhältnis zwischen den beiden Brüchen bei einer statistischen Verteilung von 1:2 zugunsten der C-O-Spaltung liegen. Allerdings wurde auch in dieser Arbeit häufiger als erwartet eine C-O-Spaltungen beobachtet. Grund für den vermeidlichen Unterbefund der C-C-Spaltungen kann an dem systematischen Fehler aufgrund des Massenspektrometers liegen. Dieser Detektor ist für quantitative Auswertungen nur beding verwendbar (vgl. Kapitel 4.5.2.). Die Tendenz der Messergebnisse ist jedoch klar zu erkennen. So konnte gezeigt werden, dass sich zum einen mit steigender Temperatur und zum anderen mit steigender Molekülgröße dem statistischen Erwartungswert angenähert werden konnte. Außerdem wurde aus Übersichtsgründen nur ein Teil der gebildeten Pyrolyseprodukte genauer untersucht. Dabei wurde sich auf die immer wiederkehrenden Pyrolysebestandteile aus allen Messungen beschränkt. Allerdings konnten, insbesondere bei den Pyrolysen mit höheren Temperaturen und an Proben höherer Molekulargewichte, weitere Pyrolyseprodukte detektiert werden. Diese können allerdings aufgrund mangelnder Daten in der Vergleichsdatenbank nicht vollständig bestimmt werden. Jedoch ist davon auszugehen, dass insbesondere jene Pyrolysate, die sich bei hohen Pyrolysetemperaturen detektieren ließen, zu einem nicht unerheblichen Teil aus der C-C-Homolyse stammen.

4.6. Pyrolyse von Triglyceriden

Im nachfolgenden Kapitel steht die Analytik der bei der Pyrolyse der Triglyceride gebildeten Produkte im Vordergrund. Den Abbildungen 7 und 11 aus Kapitel 4.2 kann entnommen werden, dass im Gegensatz zu den Polyethylenglycolen in den Triglyceriden die C-O-C-Bindung in Form einer Esterbindung enthalten ist. Hingegen zeichnete sich das PEG durch seinen symmetrischen Aufbau mit gleichwertigen C-H-, C-C-, und C-O-Einfachbindungen aus. Die Auswirkungen dieser Bindungsunterschiede auf die gebildeten Pyrolyseprodukte sollen nun genauer untersucht werden.

Aus den Vorversuchen aus Kapitel 4.4 ist außerdem bekannt, dass die Proben einen Fettsäurerest von mindestens acht Kohlenstoffatomen (Tricaprylin) besitzen sollten, um Pyrolyseprodukte deutlich nachweisen zu können. Es werden daher die Proben Tricaprylin (C8), Tricaprin (C10), Trimyristin (C14) und Tripalmitin (C16) bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert und die entstehenden Pyrolyseprodukte analysiert.

4.6.1. Qualitative Bestimmung der Pyrolyseprodukte

Zur Qualifizierung wurden alle Triglyceride bei 500 °C pyrolysiert und die entstandenen Pyrolyseprodukte anschließend mittels GCxGC/MS bestimmt und ausgewertet. Die Auswertung entsprach dabei der Qualifizierung der PEG Proben aus Kapitel 4.5.1. So wurden die gemessenen Massenspektren in der NIST Datenbank abgeglichen und die vorgeschlagenen Analyten auf Plausibilität und Polarität durch die zweite Dimension der Gaschromatographie überprüft. Die entsprechenden Chromatogramme der Messungen sind den Abbildungen 54 bis 56 zu finden.

4. Ergebnisse und Diskussion

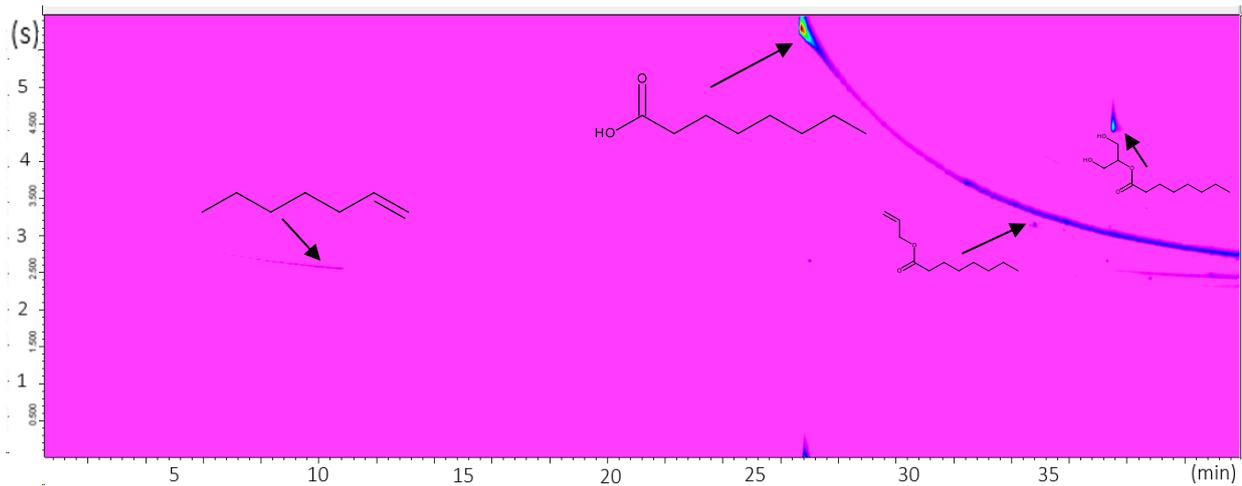


Abbildung 54: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8) bei 500 °C

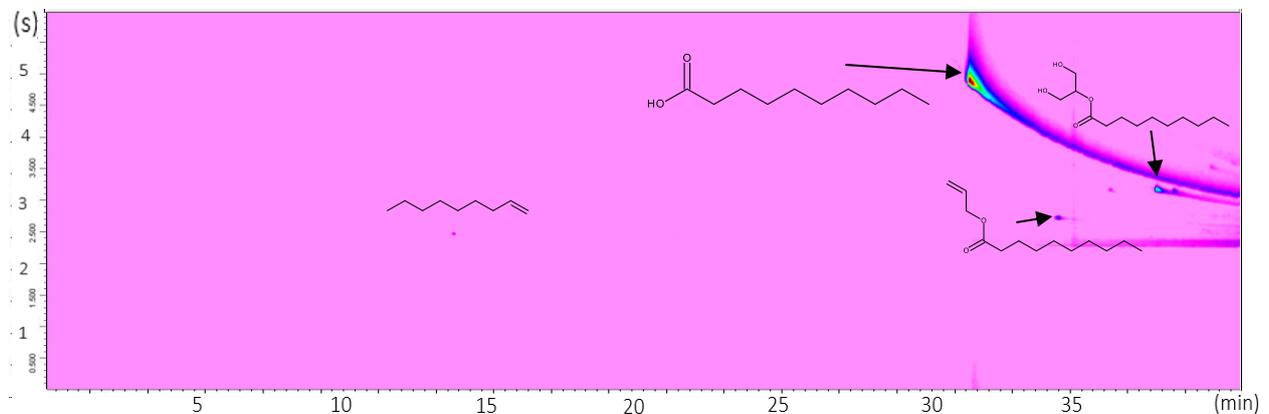


Abbildung 55: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprin (C10) bei 500 °C

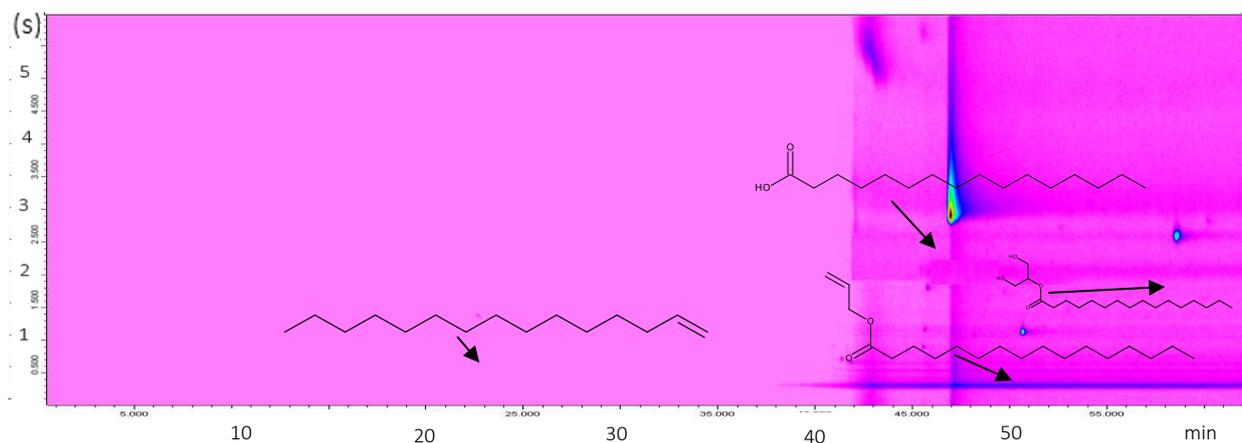


Abbildung 56: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tripalmitin (C16) bei 500 °C

Die Chromatogramme zeigen einen einheitlichen Aufbau der Pyrolyseprodukte. Bei allen Verbindungen wird zunächst ein einzelnes Alken detektiert. Dabei handelt es sich

jeweils um das n-1 Alken der entsprechenden Fettsäurereste wie beispielsweise Hepten (C7) bei der Probe Tricaprylin (C8). Als weitere Verbindungen lassen sich die jeweilige Fettsäure, gefolgt von einer Allylverbindung und den entsprechenden Monoglyceriden erfassen. Tabelle 12 gibt einen Überblick der Pyrolyseprodukte aus den Pyrolysen bei 500 °C.

Tabelle 12: Pyrolyseprodukte der Triglyceridproben bei 500 °C

Triglycerid	Alken	Fettsäure	Allylverbindung	Monoglycerid
Tricaprylin	Hepten	Caprylsäure	Allyl caprylat	Glyceryl 2-caprylate
Tricaprin	Nonen	Caprinsäure	Allyl caprat	Glyceryl 2-caprate
Trimyristin	Tridecen	Myristinsäure	Allyl myristat	Monomyristin
Tripalmitin	Pentadecen	Palmitinsäure	Allyl palmitat	Monopalmitin

Die Bildung des jeweiligen n-1 Alkens (Hepten bei der Tricaprylin-Pyrolyse) lässt sich durch eine CO₂-Eliminierung nach einer Esterspaltung erklären. In Abbildung 57 ist der Mechanismus dargestellt.

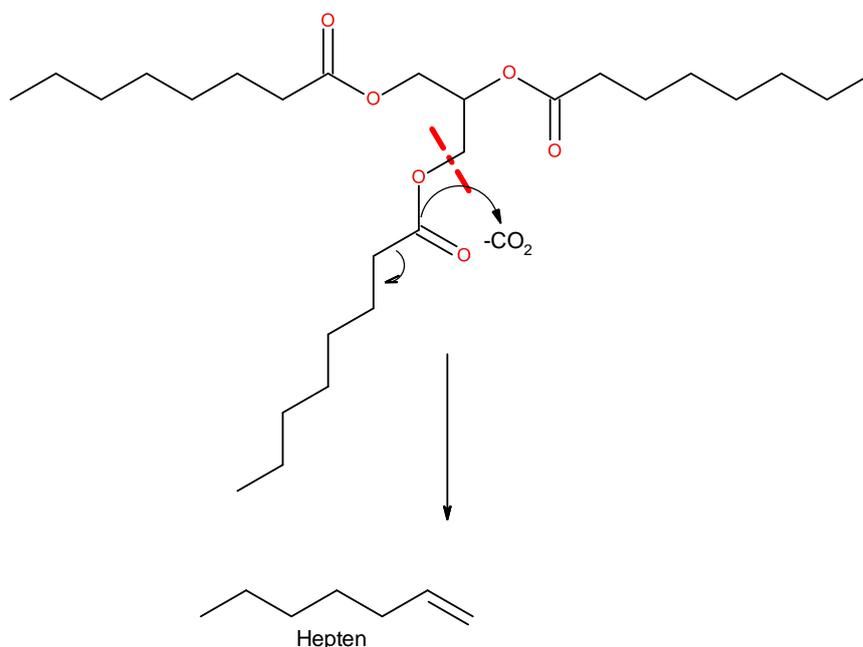


Abbildung 57: Mechanismus der Heptenbildung aus der Pyrolyse des Tricaprylin

Die Bildungswege der Fettsäuren, der Allylverbindungen und der Monoglyceride sind in den Abbildungen 58 und 59 dargestellt.

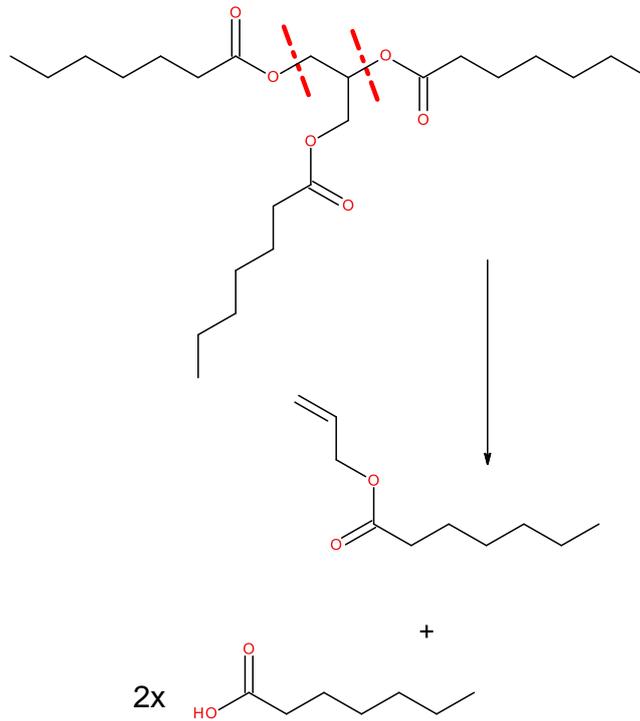


Abbildung 58: Bildung der Pyrolyseprodukte Fettsäure und die Allyl-Verbindung. Hier am Beispiel des Triheptanoin

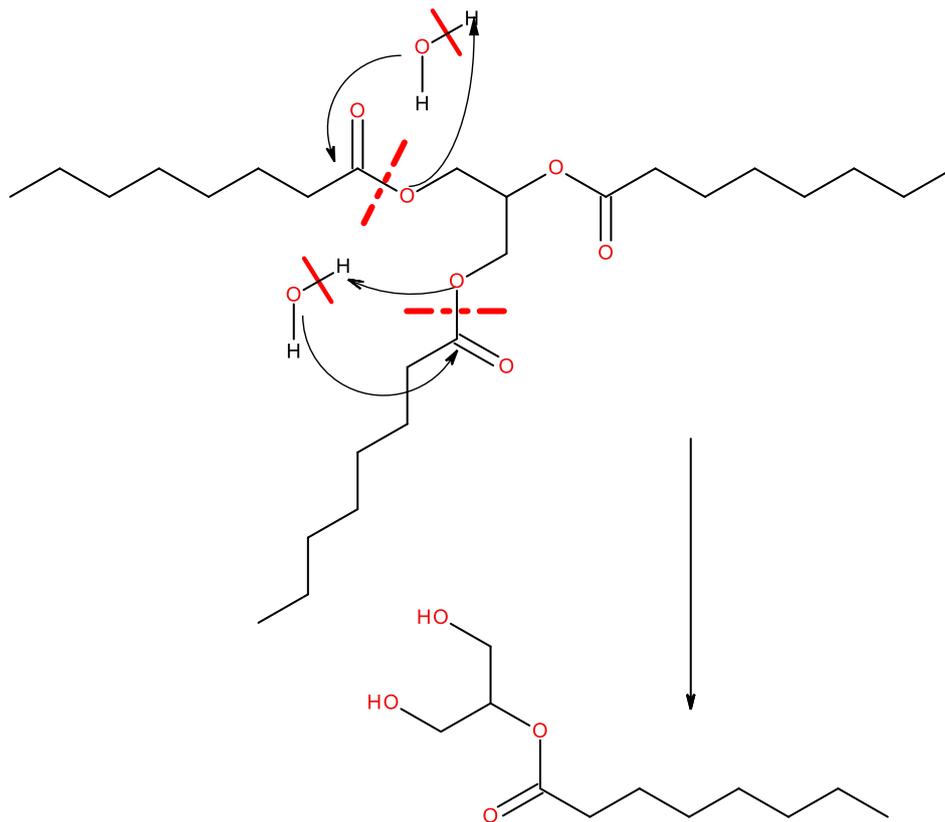


Abbildung 59: Bildung des Monoglycerids aus einer Hydrolysereaktion. Hier am Beispiel des Triheptanoin

Nach Abbildung 59 lässt sich die Bildung des Monoglycerides durch eine Hydrolyse der Esterbindung erklären. Die Probenaufgabe erfolgte außerhalb der Pyrolyseeinheit auf dem Platinfilament. Dieses wurde im Anschluss mit einer Halterung in den Pyrolysatoren geschraubt. Abbildung 60 zeigt die Probenaufgabe.

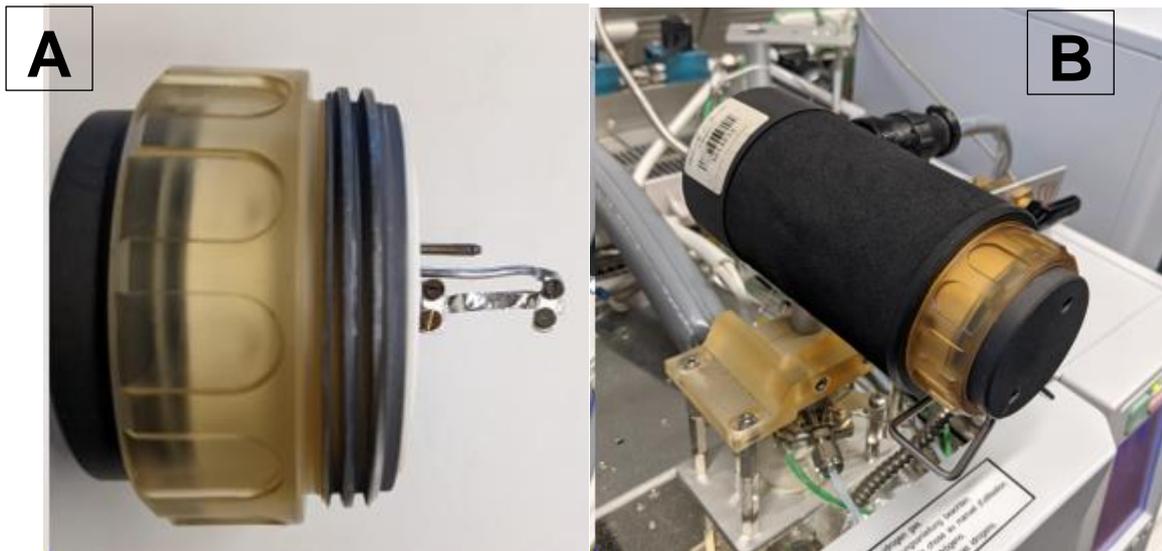


Abbildung 60: Aufbau der Probenaufgabe: A) Pt-Filament Halterung befestigt an einem Schraubdeckel B) Schraubdeckel an Pyrolyseeinheit befestigt

Da die Aufgabe der Probe außerhalb der Pyrolyseeinheit stattfindet, kann davon ausgegangen werden, dass Wassermoleküle in das System gebracht werden. So kann begründet werden, dass beim Aufheizen eine Hydrolyse des Triglycerides begünstigt wird. In der Oleochemie wird die thermische Hydrolyse gezielt für die Umwandlung von Triglyceriden zu Fettsäuren genutzt.^{17,18,55} Diese laufen oftmals für eine quantitative Umsetzung bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C über wenige Stunden ab.^{56–58} In säure- oder alkalikatalysierten Prozessen finden diese Umsetzungen sogar in wesentlich kürzerer Zeit statt.^{59–61} Durch die in dieser Arbeit verwendeten hohen Temperaturen bei den Pyrolysen und die Verwendung eines Platinfilaments, welches zusätzlich katalytisch wirken kann, lassen sich solche Hydrolysen plausibel erklären und können die Bildung des entsprechenden Monoglycerides begründen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass bei der Tieftemperaturpyrolyse neben vereinzelt Pyrolyseprodukten auch Produkte aus einer Hydrolysereaktion bestimmt werden können. In welchem Verhältnis dabei Pyrolyse und Hydrolyse stattfinden, wie sich die Zusammensetzung der einzelnen Pyrolyseprodukte quantitativ darstellen lässt und welchen Einfluss unter Umständen die Temperatur dabei hat soll in den nachfolgenden Kapiteln genauer untersucht werden.

4.6.2. Quantitative Bestimmung ausgewählter Pyrolyseprodukte

Für einen ersten Überblick und die weitere quantitative Auswertung der Pyrolyseprodukte sind zunächst die Intensitäten aus der Massenspektrometrie aus den vorherigen Messungen der Abbildungen 54 bis 56 in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Quantitative Auswertung der Triglyceride bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C

	Tricapryl	Tricaprin	Trimysterin	Tripalmitin
Hepten	0,03	0,00	0,00	0,00
Nonen	-	0,17	0,00	0,00
Dodecen	-	-	0,72	0,00
Pentadecen	-	-	-	0,49
Fettsäure	93,70	94,31	94,47	91,50
Allyl-Verbindung	4,29	1,11	1,49	0,72
Monoglycerid	1,98	3,51	3,32	7,30

Diese Pyrolysen wurden bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C durchgeführt. Der Vergleich der verschiedenen Triglyceride zeigt, dass hier in erster Linie die vermeidlichen Konkurrenzreaktionen der Hydrolysen stattfinden. Aus diesem Grund werden hauptsächlich die Fettsäuren und die Monoglyceride nachgewiesen. Zusätzlich findet zu einem kleinen Teil auch eine Pyrolyse statt, die die Bildung der jeweiligen Allylverbindung und des n-1 Alkens (Beispiel Hepten bei Tricaprylin) begründen (vgl. Abbildung 57 und Abbildung 58).

Diese Messungen fanden im Tieftemperaturbereich bei 500 °C statt. Ähnlich dem Vorgehen bei der Analytik der Pyrolyseprodukte der PEG Proben wurde auch bei den Triglyceriden die Temperaturabhängigkeit untersucht. Es ist davon auszugehen, dass mit steigender Temperatur vermehrt Pyrolyseprodukte detektiert werden. In diesem Zusammenhang wird nachfolgend der Einfluss der Temperatur auf die entstehenden Pyrolysate untersucht.

4.6.2.1. Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseprodukte

Im Weiteren soll der Temperatureinfluss auf die Pyrolysen der Triglyceride genauer überprüft werden. Dabei soll vor allem das Verhältnis zwischen der Pyrolyse- und der Hydrolysereaktion beobachtet werden. Es werden hierzu zu den 500 °C Pyrolysen weitere Pyrolysen bei 600 °C, 700 °C, 800 °C und 900 °C durchgeführt. In den Abbildungen 61 bis 64 sind die Chromatogramme für die Probe Tricaprylin aufgeführt.

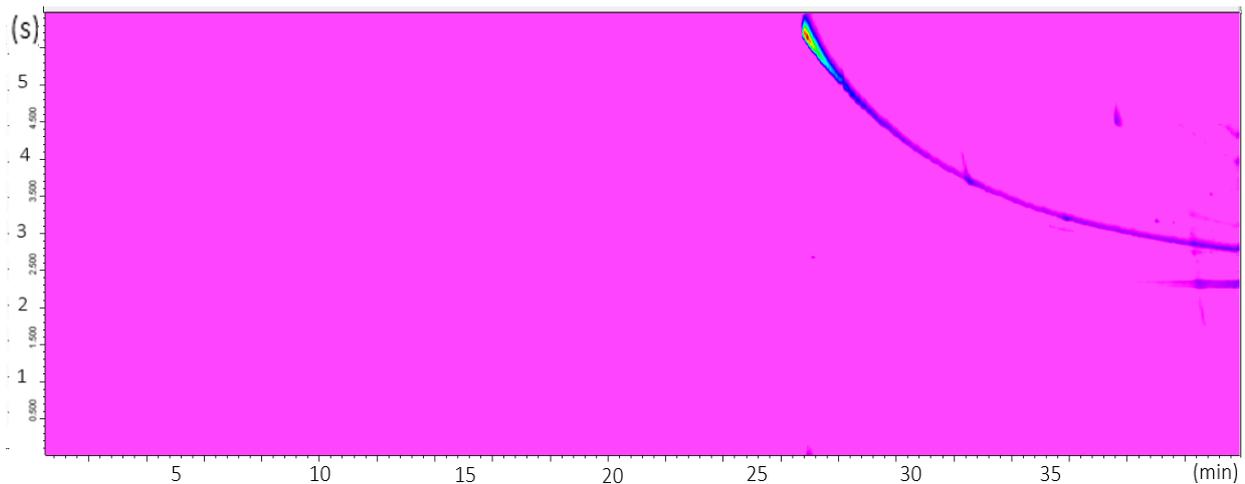


Abbildung 61: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 600 °C

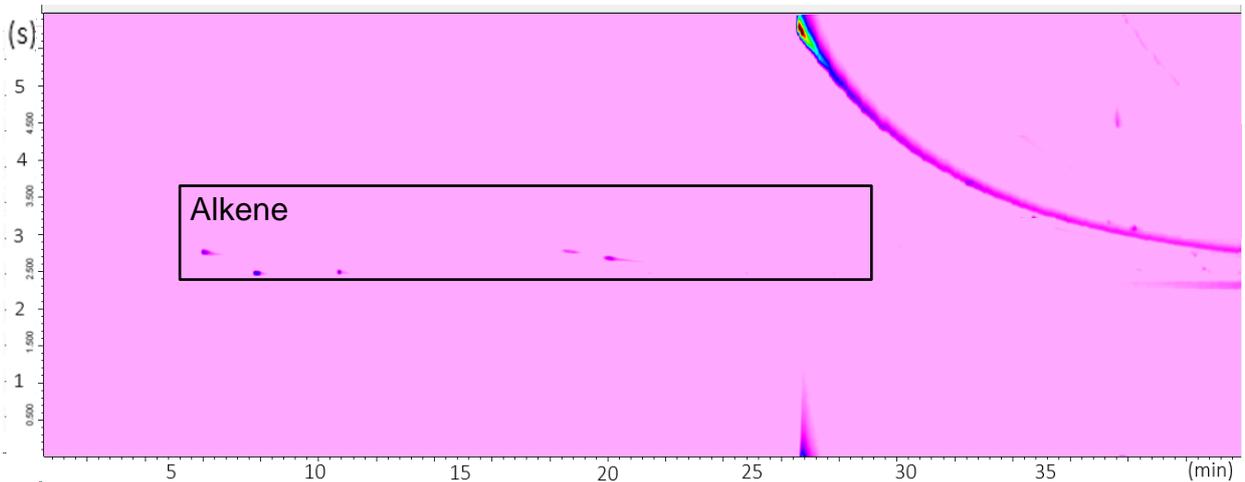


Abbildung 62: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 700 °C

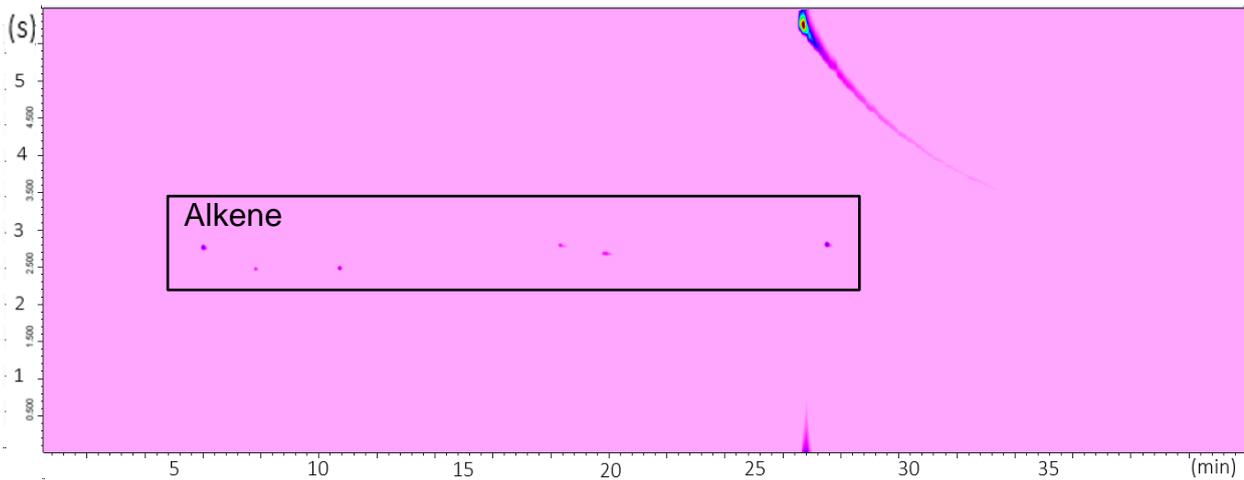


Abbildung 63: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 800 °C

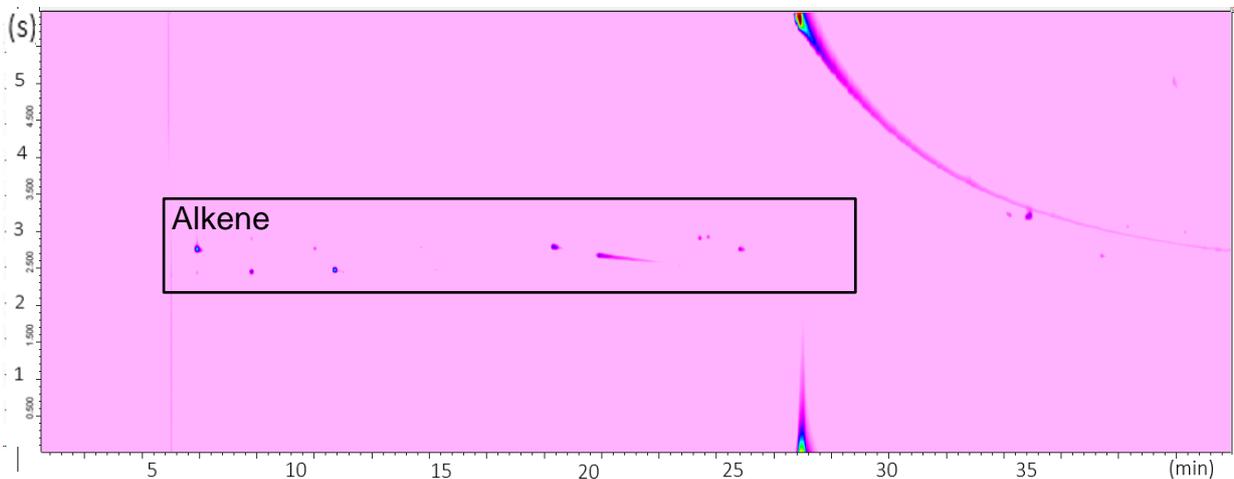


Abbildung 64: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 900 °C

Anhand der Chromatogramme ist zu erkennen, dass sich mit steigender Temperatur mehr Pyrolyseprodukte bilden. Diese Beobachtung entspricht auch den Ergebnissen der PEG Pyrolysen aus Kapitel 4.5. Bei den zusätzlichen Pyrolyseprodukten handelt es sich um verschiedene Alkene. Diese befinden sich aufgrund ihrer unpolaren Eigenschaften weit unten im Chromatogramm, da sie in der zweiten Dimension kaum retardiert werden. In Tabelle 14 sind die Verhältnisse der Intensitäten der hauptsächlich gebildeten Produkte bei den verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt.

Tabelle 14: Verhältnisse der gebildeten Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen für das Triglycerid Tricapryl

	Pyrolysetemperatur				
	500	600	700	800	900
Penten	0,00	0,00	0,56	1,71	1,71
Hexen	0,00	0,00	0,08	0,55	0,43
Hepten	0,03	0,16	0,20	0,97	1,33
Octen	0,00	0,00	1,52	0,05	0,08
2-Octanon	0,00	0,00	0,00	1,10	1,42
Caprylsäure	93,70	90,87	88,27	89,01	89,88
Allyl	4,29	6,76	8,66	5,76	4,82
Monoglycerid	1,98	2,20	0,71	0,86	0,32

Zunächst zeigt sich, dass auch bei höheren Temperaturen die Intensitäten der Caprylsäure besonders groß sind. Allerdings nimmt mit zunehmender Temperatur die Intensität des Monoglycerides ab und gleichzeitig die der einzelnen Alkene zu. Dies lässt vermuten, dass mit steigender Temperatur die Pyrolyse gegenüber der Hydrolyse einen größer werdenden Einfluss bekommt. Die Alkene Penten, Hexen und Octen werden erst bei Temperaturen ab 700 °C nennenswert detektiert. Die Ursache hierfür kann zu einem an möglichen Mehrfachbrüchen in Folge ausreichender Energie oder auch an einem statistischen Zusammenhang liegen. Je mehr Energie in das System gebracht wird umso unspezifischer finden einzelne Bindungsbrüche statt.

Neben diesen Pyrolyseprodukten wurde außerdem das Keton 2-Octanon ab einer Pyrolysetemperatur von 800 °C gebildet. Die Identifizierung dieser Verbindung wurde zusätzlich mit Hilfe der Gaschromatographie überprüft. Dabei wurde die Reinsubstanz in den Gaschromatographen injiziert und die Retentionszeiten miteinander verglichen. Abbildung 65 zeigt die beiden entsprechenden Chromatogramme.

4. Ergebnisse und Diskussion

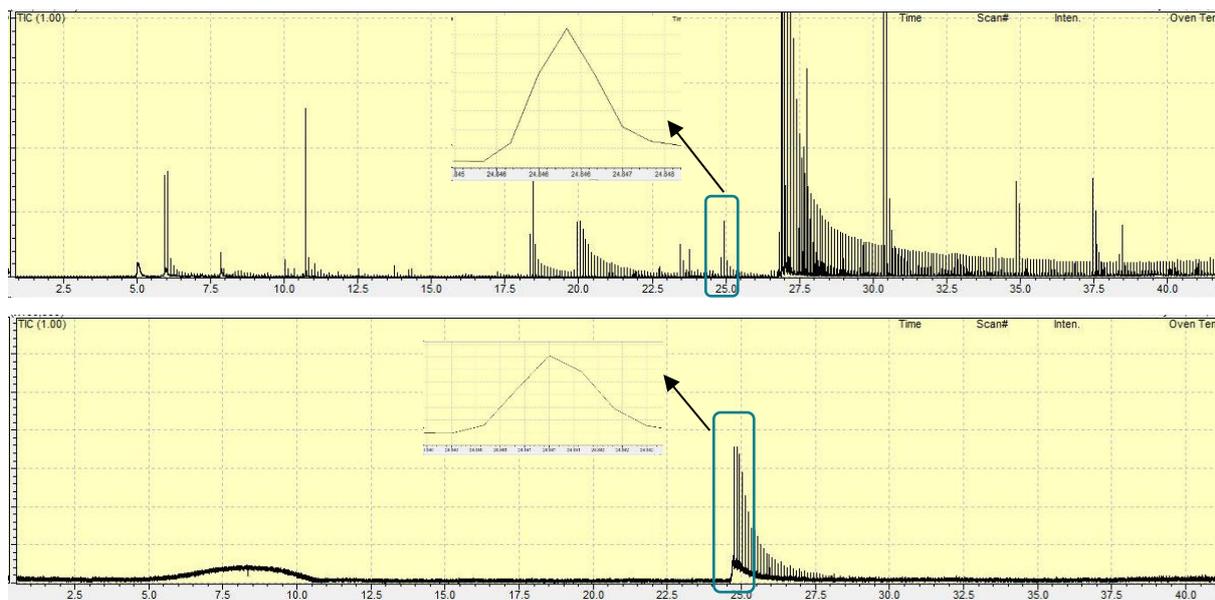


Abbildung 65: Vergleich der Retentionszeiten der Probe Tricaprylin und der Reinsubstanz 2-Octanon

In Abbildung 66 auf der folgenden Seite sind die MS-Spektren der Reinsubstanz, der Probe und der Vergleichsspektren aus der NIST-Datendank zusammengetragen.



Abbildung 66: MS-Spektren der Probe Tricaprylon (A), der Reinsubstanz 2-Octanon (B) und der Vergleichsdatenbank NIST(C)

So konnte durch ein unabhängiges Messverfahren die Bildung dieses Pyrolyseproduktes bestätigt werden. In Abbildung 67 ist der angenommene Bildungsweg des Ketons 2-Octanon dargestellt.

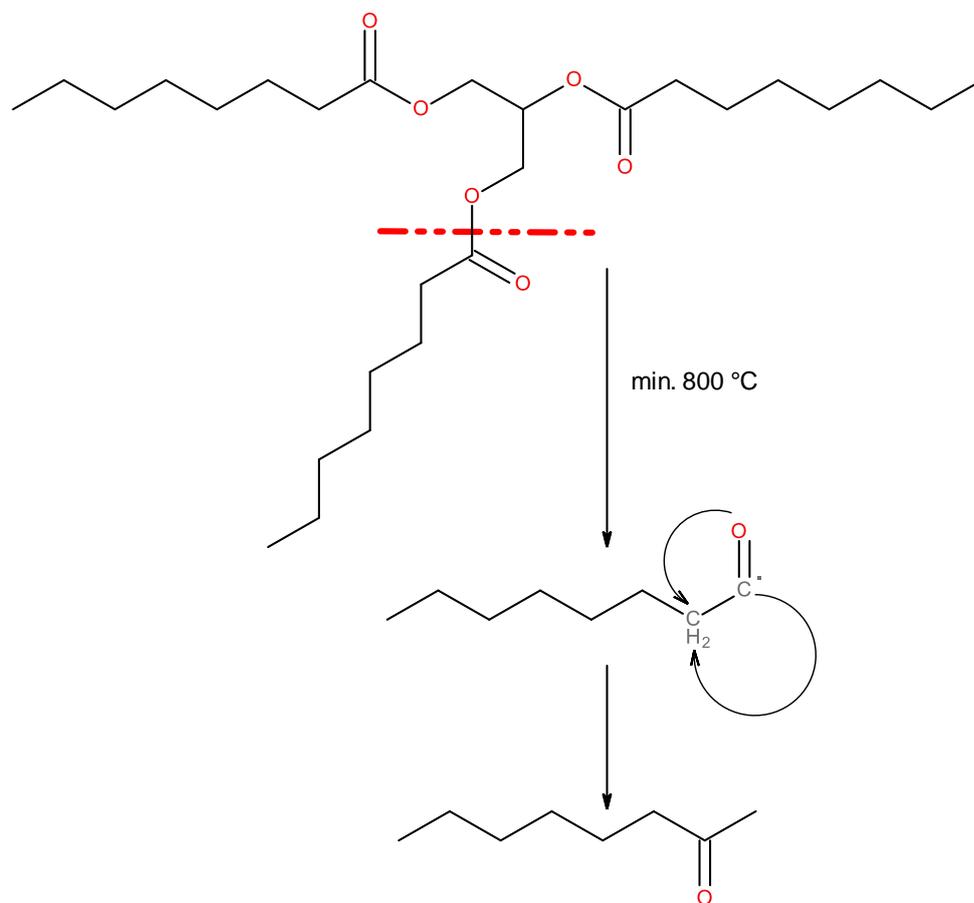


Abbildung 67: Wahrscheinlicher Bildungsweg des Ketons 2-Octanon aus der Pyrolyse des Tricaprylins

Für die Bildung des Ketons 2-Octanon wird die Spaltung der Esterbindung ohne Hydrolyse vermutet. Die Tatsache, dass sich diese Verbindung erst ab einer Pyrolysetemperatur von mindesten 800 °C detektieren lässt, deutet auf eine verhältnismäßig starke Bindung hin. Da sich für die einzelnen Bindungsenergien innerhalb des Triglycerides keine Literaturdaten finden ließen, wurden quantenchemische Berechnungen mit Gaussian durchgeführt um diese Vermutungen bestätigen zu können. Die entsprechenden Daten sind im folgenden Kapitel zu finden.

4.6.2.2. Berechnung der Bindungslängen innerhalb der Triglyceride

Mit Hilfe der Software Gaussian lassen sich zwar keine Bindungsenergien direkt berechnen, allerdings wird die optimale Geometrie der jeweiligen Moleküle in der Gasphase berechnet. Da sich dabei die Bindungslängen darstellen lassen, können

zumindest Rückschlüsse auf die Verhältnisse der Bindungsenergien gewonnen werden. Die Rechnung wurde zunächst am Beispiel der Probe Tricaprylin durchgeführt. In Abbildung 68 ist die optimierte Struktur dargestellt.

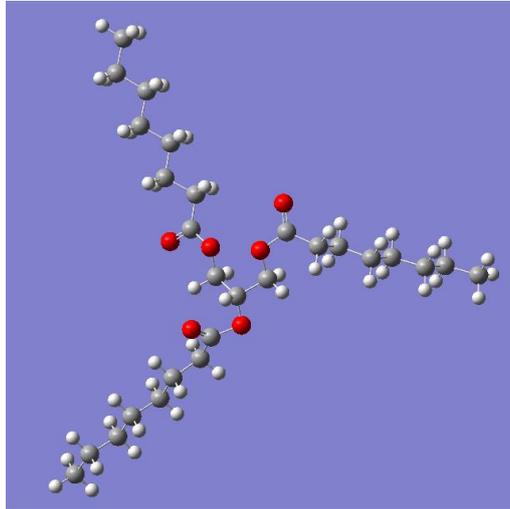


Abbildung 68: optimierte Struktur des Moleküls Tricaprylin nach Gaussian

Abbildung 69 zeigt eine vereinfachte Struktur, in welcher die einzelnen Bindungen farblich nummeriert wurden.

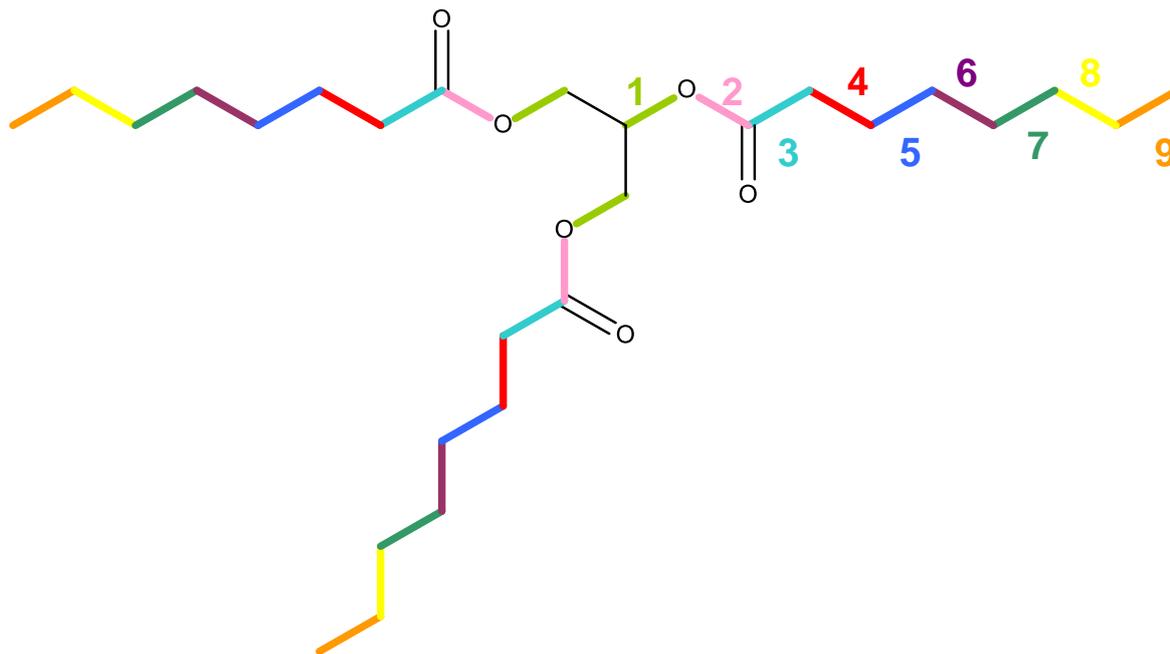


Abbildung 69: Farbliche Darstellung der Nummerierung der einzelnen Bindungen im Molekül Tricaprylin

In Tabelle 15 sind die berechneten Bindungslängen des Moleküls Tricaprylin aufgelistet.

Tabelle 15: Berechnete Bindungslängen nach Gaussian für das Molekül Tricaprylin

Bindung	Bindungslängen in Å			Mittelwert in Å
1	1,43059	1,44148	1,43026	1,43411
2	1,35388	1,35837	1,35884	1,35703
3	1,50163	1,50702	1,50964	1,50610
4	1,52159	1,52233	1,53723	1,52705
5	1,52501	1,52584	1,52465	1,52517
6	1,52578	1,52602	1,52623	1,52601
7	1,52578	1,52591	1,52586	1,52585
8	1,52662	1,52666	1,52666	1,52665
9	1,52598	1,52588	1,52588	1,52591

Da ein Triglycerid drei Fettsäurereste besitzt, kommt eine jeweilige Bindung innerhalb des Moleküls dreimal vor (vgl. Abbildung 69). Diese sollten dieselben Bindungsabstände besitzen. Da es sich allerdings für die Software um ein sehr großes Molekül handelt, musste für die Berechnung ein verminderter Kerndatensatz verwendet werden. Dies hat zur Folge, dass es zu minimalen Abweichungen gekommen ist. Da hier die Verhältnisse untereinander und weniger die absoluten Werte im Vordergrund stehen, wurden aus den jeweils drei Bindungslängen ein Mittelwert berechnet, welcher für die weitere Betrachtung berücksichtigt wird. In Abbildung 70 sind die Verhältnisse der einzelnen Mittelwerte graphisch dargestellt.

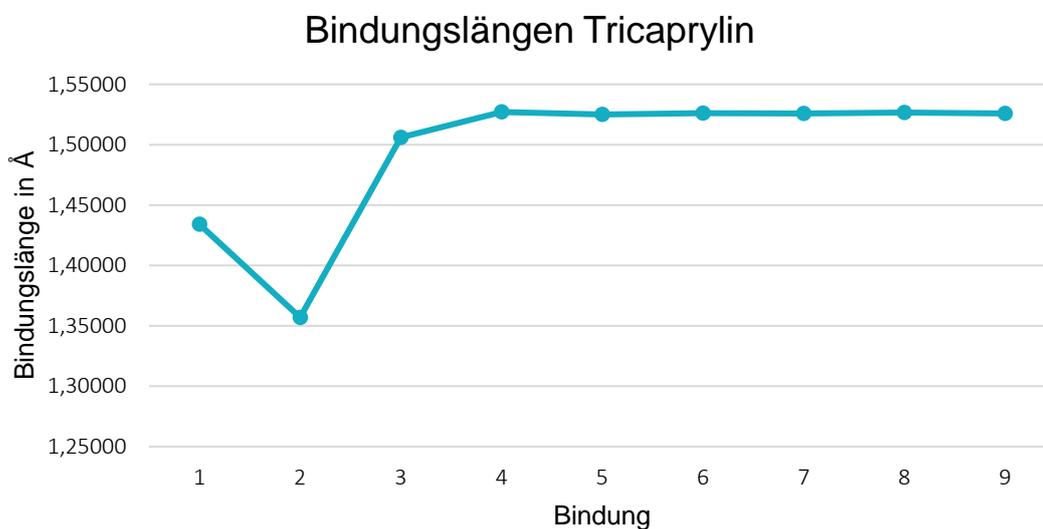


Abbildung 70: Graphische Darstellung der Bindungslängen innerhalb des Moleküls Tricaprylin

Auffallend ist zunächst, dass die Bindungen 1 und 2 (jeweils C-O-Bindungen) wesentlich kürzer und somit stärker sind als die übrigen C-C-Bindungen. Im Vergleich lagen die Werte der C-C- und die C-O-Bindungen innerhalb des PEG-Moleküls nah beieinander. Außerdem waren die C-C-Bindungen des PEG-Moleküls die jeweils stärkeren Bindungen. So ist festzuhalten, dass die C-O-Bindungen innerhalb einer Carbonylgruppe vergleichsweise stärker sind als in einer entsprechenden Ethergruppe.

Ein Vergleich zwischen den gebildeten Pyrolyseprodukten aus Tabelle 14 und den jeweiligen Bindungslängen, die für die entsprechende Bildung gespalten werden

müssen, zeigt sich, dass die zweitstärkste Bindung 1 scheinbar bevorzugt gespalten wird, da sich hauptsächlich die resultierende Fettsäure nachweisen lässt. Allerdings wird hier von einer Hydrolyse durch Wassermoleküle aus der Umgebung der Probenaufgabe ausgegangen. Außerdem steht vermutlich die vergleichbar hohe Stabilität der gebildeten Fettsäure als Abbauprodukt im Vordergrund. Die stärkste Bindung mit der Nummerierung 2 befindet sich innerhalb der Estergruppe. Für eine Spaltung dieser Bindung muss besonders viel Energie aufgebracht werden. Dies entspricht auch der Beobachtung, dass das resultierende Pyrolyseprodukt, das Keton 2-Octanon, erst bei Temperaturen ab 800 °C detektiert wird. Dagegen werden Alkene, die durch Bindungsbrüche innerhalb der Alkankette resultieren, erst bei Temperaturen ab 700 °C nachgewiesen, obwohl für diese Spaltungen verhältnismäßig geringere Energien benötigt werden. Die Ursache hierfür kann zu einem an möglichen simultan stattfindenden Mehrfachbrüchen in Folge ausreichender Energie oder auch an einem statistischen Zusammenhang liegen. Je mehr Energie in das System gebracht wird umso unspezifischer werden einzelne Bindungsbrüche. Außerdem könnte ein Teil der Alkene aus der weiteren Pyrolyse der kurz zuvor entstandenen Fettsäure entstehen. Auch hierfür würde mehr Energie benötigt werden. Vermutlich werden einzelne Pyrolyseprodukte auf verschiedenen Wegen gebildet. Anhand der Chromatogramme lassen sich allerdings nur die Summen darstellen. Wie genau und in welchem Verhältnis die einzelnen Pyrolyseprodukte dabei entstehen kann nicht festgestellt werden. Eine ähnliche Problematik wurde bereits in Kapitel 4.5.2.2.2. erläutert. Dabei wurde diskutiert, dass einzelnen Pyrolyseprodukte der Polyethylenglycole auf verschiedene Wege und durch eine unterschiedliche Anzahl an Mehrfachbrüchen gebildet werden können.

Im Weiteren soll die Molekülgröße in Hinblick auf die Bindungslängen und den Temperatureinfluss untersucht werden. Aus diesem Grund werden die entsprechenden Auswertungen für die größeren Triglyceride durchgeführt.

4.6.2.3. Einfluss der Molekülgröße auf die Bindungslängen

Der Einfluss der Molekülgröße soll auf die Bindungsabstände bzw. -energien überprüft werden, um zusätzliche Vergleiche zu den Pyrolysen der verschiedenen Triglyceride ziehen zu können. Aus diesem Grund wurden weitere quantenchemische Berechnungen für das wesentlich größere Molekül Tripalmitin (C16) durchgeführt. In Abbildung 71 ist die optimierte Struktur dargestellt.

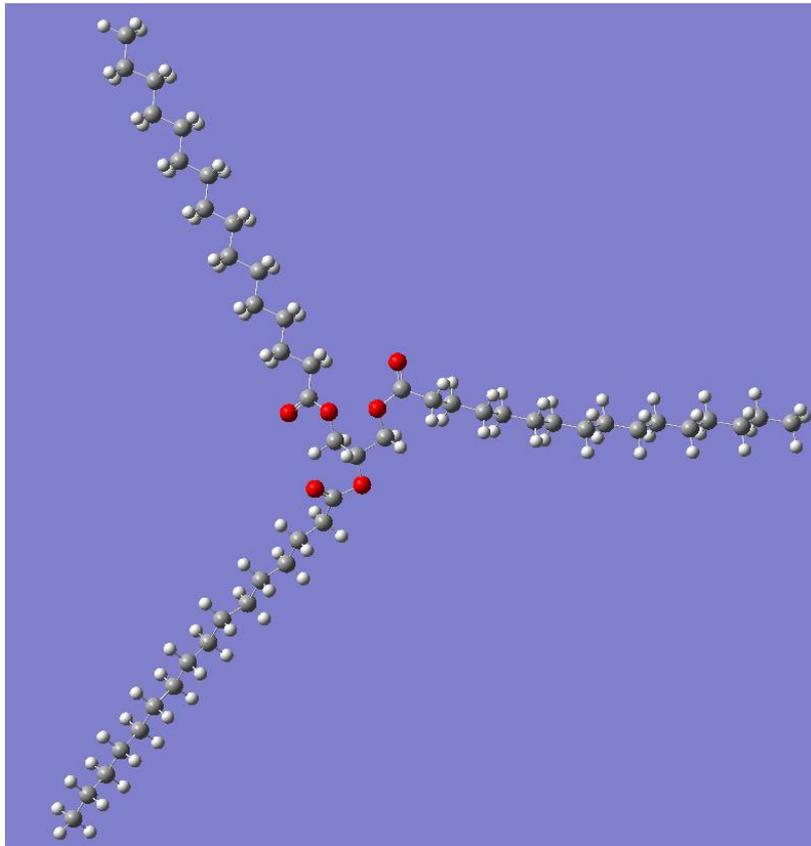


Abbildung 71: optimierte Struktur des Moleküls Tripalmitin nach Gaussian

Tabelle 16 zeigt die einzelnen berechneten Bindungslängen mit den dazugehörigen Mittelwerten.

Tabelle 16: Berechnete Bindungslängen nach Gaussian für das Molekül Tripalmitin

Bindung	Bindungslängen in Å			Mittelwert in Å
1	1,43049	1,43022	1,44147	1,43406
2	1,35397	1,35889	1,35842	1,35709
3	1,50160	1,50960	1,50702	1,50607
4	1,52158	1,53724	1,52232	1,52705
5	1,52501	1,52463	1,52582	1,52515
6	1,52573	1,52620	1,52599	1,52597
7	1,52589	1,52596	1,52599	1,52595
8	1,52606	1,52610	1,52609	1,52608
9	1,52610	1,52607	1,52609	1,52609
10	1,52611	1,52611	1,52611	1,52611
11	1,52613	1,52610	1,52610	1,52611
12	1,52611	1,52611	1,52611	1,52611
13	1,52614	1,52612	1,52612	1,52613
14	1,52615	1,52615	1,52616	1,52615
15	1,52602	1,52601	1,52600	1,52601
16	1,52666	1,52666	1,52666	1,52666
17	1,52598	1,52596	1,52596	1,52597

In Abbildung 72 sind die Verhältnisse der einzelnen Bindungen graphisch dargestellt.

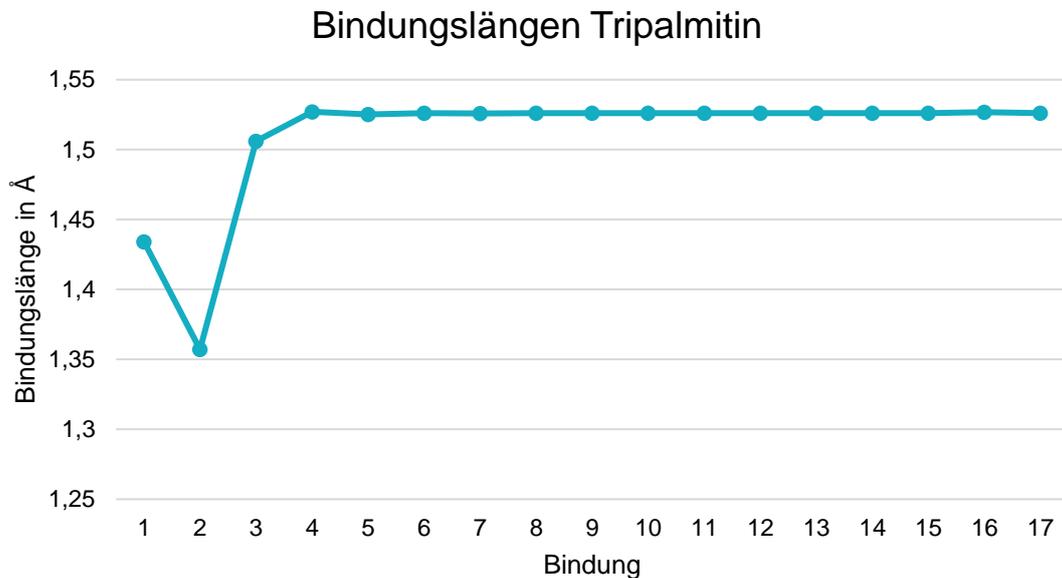


Abbildung 72: Graphische Darstellung der Bindungslängen innerhalb des Moleküls Tripalmitin

Ein Vergleich der Bindungslängen innerhalb der Moleküle Tricaprylin und Tripalmitin zeigt, dass es sich um sehr ähnliche Werte handelt. Somit ist davon auszugehen, dass die Pyrolysen und die Bildung der entsprechenden Produkte bei größeren Triglyceriden denen des Tricaprylins entsprechen.

Zur Überprüfung des Einflusses der Molekülgröße auf die Bildung der verschiedenen Pyrolyse- und Hydrolyseprodukte werden weitere Py-GCxGC/MS Messungen durchgeführt. Als Proben werden die Triglyceriden Tricaprin (C10), Trimyristin (C14) und Tripalmitin (C16) genutzt. In Tabelle 17 sind die Verhältnisse der Intensitäten der hauptsächlich gebildeten Produkte für das Triglycerid Tricaprin zusammengefasst.

Tabelle 17: Verhältnisse der gebildeten Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen für das Triglycerid Tricaprin

	Pyrolysetemperatur				
	500	600	700	800	900
Penten	0,00	0,00	0,46	1,44	2,67
Hexen	0,00	0,00	0,05	0,94	1,83
Hepten	0,00	0,00	0,27	1,34	2,29
Octen	0,00	1,60	2,15	2,00	2,96
Nonen	0,17	0,51	2,67	1,69	2,73
Decen	0,00	0,00	0,00	0,05	0,10
2-Decanon	0,00	0,00	1,95	2,14	2,24
Caprinsäure	94,31	88,37	85,50	84,37	79,65
Allyl	1,11	5,83	7,71	5,29	5,00
Monoglycerid	3,51	3,70	1,19	0,72	0,53

Ähnlich zu den Ergebnissen aus den Messungen der Probe Tricaprylin bildet sich hier hauptsächlich die entsprechende Fettsäure Caprinsäure. Ebenfalls zeigt sich, dass die Alkene vornehmlich bei einer Temperatur ab 700 °C gebildet werden, was die Vermutung unterstützt, dass die Alkene durch simultan ablaufende Mehrfachspaltungen bzw. auch der zuvor gebildeten Fettsäure gebildet werden. Ausnahme der Alkene ist das Pyrolyseprodukt Nonen, welches sich analog zu Hepten nach Abbildung 57 darstellen lässt. Das Keton 2-Decanon, welches aus dem Bindungsbruch innerhalb der Estergruppe resultiert, lässt sich auch hier erst bei einer Temperatur von 800 °C detektieren (vgl. Abbildung 67). Ein Unterschied zwischen den Proben Tricaprin und Tricaprylin kann in der Intensität der gebildeten Fettsäure erkannt werden. Im Falle des Tricaprins nimmt die Intensität mit steigender Temperatur von ca. 94 % auf knapp 80 % ab. Aus den quantenchemischen Berechnungen ging allerdings hervor, dass die Molekülgröße keinen Einfluss auf die Bindungslängen bzw. –energien hat. Daher kann es hier nicht an möglicherweise schwächeren Bindungsenergien aufgrund der Molekülgröße liegen. Nichtsdestotrotz befindet sich in diesem Molekül eine größere Anzahl an Bindungen. So ist dieser Verlauf vermutlich in der Statistik eines einzelnen Bindungsbruchs zu begründen. Ähnliche Beobachtungen

4. Ergebnisse und Diskussion

wurden bereits bei der Analyse der PEG Proben gemacht, da mit steigender Molekülgröße eine größere Anzahl an Pyrolyseprodukten erfasst wurden. Unabhängig der Bindungsenergien wird die Chance eines bestimmten Bindungsbruchs aufgrund der Vielzahl der Bindungen geringer und umso mehr Produkte können gebildet werden.

Die ausgeführten Ergebnisse sollen weiter vertieft werden. Hierzu werden die Daten mit den Messwerten aus den Pyrolysen der anderen beiden Triglyceride verglichen. In Tabelle 18 sind die entsprechenden Daten aus den Pyrolysen der Probe Trimyristin zu finden.

Tabelle 18: Verhältnisse der gebildeten Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen für das Triglycerid Trimyristin

	Pyrolysetemperatur				
	500	600	700	800	900
Penten	0,00	0,00	0,00	0,49	0,39
Hexen	0,00	0,00	0,00	0,50	0,44
Hepten	0,00	0,00	0,10	1,27	1,49
Octen	0,00	0,00	0,31	1,68	2,08
Nonen	0,00	0,00	0,63	2,69	2,69
Decen	0,00	0,41	0,74	3,95	4,33
Undecen	0,00	0,35	0,86	2,03	2,88
Dodecen	0,00	0,75	2,75	3,34	4,61
Tridecen	0,72	0,83	2,64	2,50	4,53
Tetradecen	0,00	0,00	0,00	0,13	0,11
2-Tetradecanon	0,00	0,00	0,00	3,30	3,81
Myristinsäure	94,47	91,42	85,58	69,89	63,86
Allyl	1,49	2,46	4,04	10,25	7,61
Monoglycerid	3,32	3,77	2,35	1,99	1,18

Die Pyrolysen der Probe Trimyristin zeigen zunächst wiederum die bevorzugte Bildung der entsprechenden Fettsäure Myristinsäure. Ähnlich zu den Ergebnissen der Pyrolysen der vorhergehenden Triglyceride verringert sich mit steigender Temperatur

das Verhältnis der Fettsäure zugunsten der Alkene. Der Anteil der Myristinsäure nimmt von 94 % auf 64 % ab. Ebenfalls fällt auf, dass das Alken Tridecen analog zu Abbildung 57 bereits bei tieferen Temperaturen gebildet wird und das Keton 2-Tetradecanon erst bei 800 °C (vgl. Abbildung 67) entsteht.

Diese Beobachtungen sollen nun noch mit der Pyrolyse der Probe Tripalmitin bestätigt werden. In Tabelle 19 sind die entsprechenden Messergebnisse aus den verschiedenen Pyrolysen.

Tabelle 19: Verhältnisse der gebildeten Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen für das Triglycerid Tripalmitin

	Pyrolysetemperatur				
	500	600	700	800	900
Penten	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32
Hexen	0,00	0,00	0,00	0,06	0,56
Hepten	0,00	0,12	0,06	0,24	0,92
Octen	0,00	0,09	0,12	0,44	1,95
Nonen	0,00	0,15	0,35	0,91	3,50
Decen	0,00	0,19	0,80	1,97	5,46
Undecen	0,00	0,10	0,86	2,08	5,45
Dodecen	0,00	0,36	0,93	2,58	6,84
Tridecen	0,00	0,39	0,99	1,79	4,76
Tetradecen	0,00	0,48	1,42	3,36	7,55
Pentadecen	0,49	1,46	2,76	4,28	7,86
Hexadecen	0,00	0,00	0,00	0,06	0,24
2-Hexadecanon	0,00	0,00	0,78	3,14	5,32
Palmitinsäure	91,50	82,25	76,45	59,37	39,56
Allyl	0,72	4,40	7,11	14,37	6,42
Monoglycerid	7,30	10,00	7,36	5,36	3,29

Entsprechend der Pyrolysen der vorhergehenden Triglyceride wird hauptsächlich die entsprechende Fettsäure Palmitinsäure gebildet. Der Anteil vermindert sich sogar von 92 % auf 40 %, sodass die Annahme der statistischen Wahrscheinlichkeit eines

bestimmten Bindungsbruchs bestätigt wird. Weiter kann ebenfalls beobachtet werden, dass das resultierende Keton Hexadecanon aus der Esterspaltung erst ab einer Pyrolysetemperatur von 800 °C nennenswert entsteht.

Zusammenfassend lässt sich nach der Auswertung der Pyrolyseprodukte aus den Triglyceriden feststellen, dass hier die Reaktionen der Hydrolyse gegenüber der Pyrolyse konkurrieren. Besonders bei niedrigeren Temperaturen waren die Intensitäten der Monoglyceride, welche sich durch die Hydrolysereaktion darstellen ließen, verhältnismäßig groß. Auch an dieser Stelle muss auf den systematischen Fehler der Auswertungen aufgrund des Massenspektrometers hingewiesen werden (vgl. Kapitel 4.5.2), jedoch sind auch hier mehr die relativen Werte als die absoluten Werte relevant. So konnte beobachtet werden, dass sich mit steigender Pyrolysetemperatur die Verhältnisse der jeweiligen Monoglyceride vermindern und gleichzeitig vermehrt die einzelnen Pyrolyseprodukte erfasst wurden. Dies bestätigte außerdem den Einfluss der Temperatur auf die Pyrolyse der Triglyceride. Dieser konnte zusätzlich durch die größer werdende Anzahl an Pyrolyseprodukten mit steigender Temperatur bewiesen werden. Außerdem wurde ab einer Pyrolysetemperatur von 800 °C ein Keton nachgewiesen, welches durch die Spaltung der Esterbindung gebildet wird. Die Vermutung, dass es sich dabei um die stärkste Bindung innerhalb des Moleküls handelt, konnte durch quantenchemische Berechnungen bestätigt werden. Diese quantenchemischen Berechnungen haben außerdem ergeben, dass sich die Bindungslängen zwischen den verschiedenen Triglyceriden nicht sonderlich unterscheiden. Daher war besonders auffällig, dass mit steigendem Molekulgewicht und steigender Temperatur die Verhältnisse der gebildeten Fettsäuren als Pyrolyseprodukte stetig abnahmen. Da es hier nicht an schwächeren Bindungsenergien aufgrund der Molekülgröße liegen konnte, ist dieser Verlauf vermutlich in der Statistik eines einzelnen Bindungsbruchs zu begründen. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Analyse der PEG Proben erkannt, da mit steigender Molekülgröße eine größere Anzahl an Pyrolyseprodukten erfasst wurden. Unabhängig der Bindungsenergien wird die Chance eines bestimmten Bindungsbruchs aufgrund der Vielzahl der Bindungen geringer und umso mehr Produkte können gebildet werden.

4.7. Auswirkungen der Aufheizrate auf die Pyrolyse

Aus den hervorgehenden Kapiteln konnte der Einfluss der Temperatur und der Molekülgröße auf die Pyrolyse nachgewiesen werden. Im Weiteren soll der Einfluss der Aufheizrate auf die Rate der Pyrolyse untersucht werden.

Das Filament wird mit einer bestimmten Menge an Probe beladen, welche anschließend pyrolysiert werden soll. Allerdings hat sich in den bisherigen Ergebnissen herausgestellt, dass je kleiner die Molekülmasse der Probe ist, umso weniger pyrolysiert wird. So wurde ein Großteil der Probenmenge verdampft und direkt in den Gaschromatographen geleitet. Nun stellt sich die Frage, ob bei wesentlich schnelleren Aufheizraten und der damit verbundenen erhöhten Kinetik während des Aufheizprozesses, das Verhältnis der verdampften Probe minimiert werden kann. In dieser Annahme sollte der Anteil der Pyrolyse bei wesentlich schneller hinzugefügter Energie größer werden.

wurde Bei dem verwendeten Pyrolysegerät kann die Aufheizrate nicht direkt eingestellt werden. Allerdings ist es möglich die Dauer bis zum Erreichen der Pyrolysetemperatur einzustellen. Nach den Voreinstellungen des Herstellers³⁶ wird standardmäßig mit einer Aufheizdauer von 8 ms gearbeitet. Dieser Wert wird auch in Veröffentlichungen angegeben, in denen mit dem gleichen Pyrolysegerät gearbeitet .^{36,62–66} Für eine Überprüfung auf einen möglichen Einfluss der Aufheizdauer bzw. –rate werden nun die Werte der Aufheizdauer bei konstanter Pyrolysetemperatur von 900 °C verändert. In Tabelle 20 sind die verwendeten Aufheizdauern und daraus resultierenden durchschnittlichen Aufheizraten aufgelistet.

Tabelle 20: verwendete Aufheizdauern und -raten

Aufheizdauer [ms]	4	6	8	10	13	16	32
Aufheizrate [$\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{ms}}$]	225	150	113	90	69	56	28

Um einen Einfluss dieser Aufheizraten zu bestimmen, soll mit den genannten Aufheizdauern bei 900 °C mehrmals pyrolysiert werden. Als Analysensubstanz wurde die Fettsäure Arachidinsäure gewählt. Bei der Auswahl dieser Fettsäure war

entscheidend, dass es sich um eine Modellsubstanz handelt, bei der trotz eines verhältnismäßig geringen Molekulargewichtes Pyrolyseprodukte nachgewiesen werden konnten. So kann gleichzeitig während einer Messung zum einen die Summe der Pyrolysate erfasst werden und zum anderen ist es mit einer ausreichenden Laufzeit der GC-Messung möglich, die verdampfte und somit nicht-pyrolysierte Verbindung zu detektieren.

Da bei diesen Untersuchungen weniger qualitative Aspekte in Form der verschiedenen Pyrolyseprodukte und vielmehr quantitative Messwerte relevant sind, wurden diese mittels Flammenionisationsdetektor (FID) nachgewiesen. In Tabelle 21 sind die Messergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 21: Intensität der Fettsäure abzüglich der Summe der Pyrolyseprodukte für die Bestimmung des Einflusses der Aufheizrate.

Aufheizraten	Verhältnis der Fettsäure					Mittelwert	Stdab
225 °C/ms	72,14	69,73	70,90	72,24	71,62	71,33	0,93
150 °C/ms	70,03	80,08	75,71	72,71	80,71	75,85	4,13
113 °C/ms	80,63	74,49	83,17	73,08	87,34	79,74	5,33
90 °C/ms	77,05	79,26	83,70	79,02	84,64	80,73	2,92
69 °C/ms	77,94	87,28	83,39	81,06	83,39	82,61	3,07
56 °C/ms	81,53	81,84	90,03	90,11	80,45	84,79	4,33
28 °C/ms	90,63	91,57	87,15	88,87	94,62	90,57	2,53

Angegeben sind jeweils die Verhältnisse der Intensitäten der verdampften Fettsäuren gegenüber der Summe aller Analyten. Dies bedeutet, dass in der ersten Messung beispielsweise bei einer Aufheizrate von 225 °C/ms die Fettsäure 72,14 % der insgesamt detektieren Analyten ausmacht. Für eine Verdeutlichung der Messergebnisse sind in die einzelnen Mittelwerte gegen die Aufheizraten aufgetragen und in Abbildung 73 dargestellt.

Einfluss der Aufheizrate

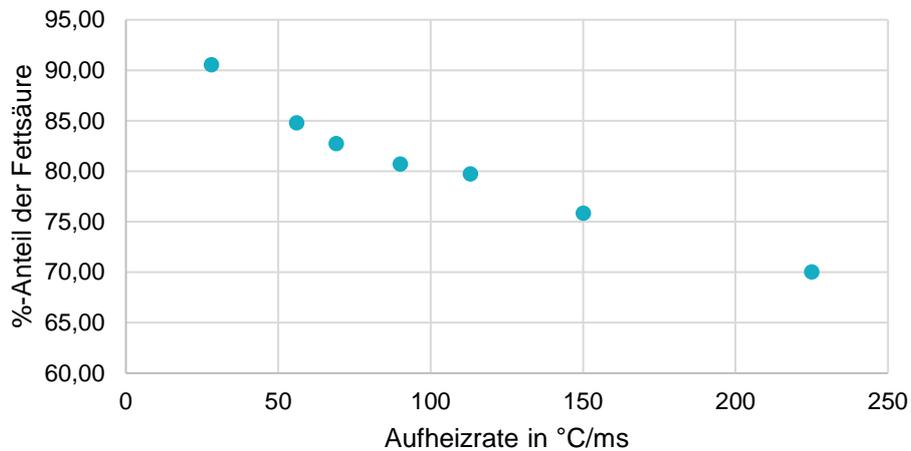


Abbildung 73: Auftragen des Mittelwertes Fettsäureintensität gegen der Aufheizraten

Abbildung 73 kann entnommen werden, dass mit steigender Aufheizrate die Intensität der Fettsäure sinkt. Somit steigt gleichzeitig die Intensität der gebildeten Pyrolyseprodukte. So kann bestimmt werden, dass bei wesentlich schnelleren Aufheizraten das Verhältnis der verdampften Probe minimiert wird. Die Annahme, bei der der Anteil der Pyrolyse mit wesentlich schnellerer hinzugefügter Energie größer wird, kann so bestätigt werden.

Dementsprechend kann bei Analyten, die gleichzeitig pyrolysiert und verdampft werden, durch die Änderung der Heizrate die Ausbeute an Pyrolyseprodukten beeinflusst werden. Dabei ändern sich die Intensitäten der einzelnen Fragmente nicht. Allerdings zeichnet sich auch hier ab, dass dieses Instrument gewissen Grenzen unterliegt. So werden auch bei extrem hohen Heizraten von 225 °C pro Millisekunde im Falle der Arachidinsäure nur ca. 30 % der aufgegebenen Menge pyrolysiert. Nichtsdestotrotz kann dies genutzt werden, um mit bestimmten Aufheizraten die Verteilung bzw. die Ausbeute benötigter Pyrolyseprodukte gezielt zu steuern.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die bevorzugt auftretenden Fragmentierungen aus der Pyrolyse für verschiedene Modellverbindungen in Abhängigkeit folgender Parameter untersucht:

- Bindungsart, -energie und -klasse
- Pyrolysetemperatur und -geschwindigkeit sowie
- Molekülgröße und -geometrie.

Im ersten Schritt wurde die leistungsstarke Kopplungsmethode GCxGC/MS als eine geeignete Trenntechnik mit einer hinreichenden Trennleistung ausgewählt und die entsprechende Methodik erarbeitet. Weiter wurde anhand der bisher publizierten Ergebnisse die Flash-Pyrolyse-Technik als ein passendes Pyrolyseverfahren ausgewählt. Durch entsprechende Betrachtungen konnte gezeigt werden, dass diese Pyrolysetechnik aufgrund einer ausreichenden Verdünnung in der Gasphase eine Rekombination der Pyrolysefragmente möglichst ausschließt. Als geeignete Modellsubstanzen wurden die Gruppen der Polyethylenglycole, Alkane, Fettalkohole, Fettsäuren und Triglyceride ausgewählt. Damit kann zwischen den Bindungsarten C-C, C-H und C-O in den verschiedenen Kombinationen unterschieden werden.

Es konnte gezeigt werden, dass bei niedermolekularen Verbindungen Verdampfungsprozesse mit pyrolytischen Fragmentierungen konkurrieren. Dabei spielt die Struktur der jeweiligen Verbindung eine entscheidende Rolle. So konnte eine entsprechende Mindestgröße von ca. 300 g/mol bzw. ein Siedepunkt von unter 400 °C für alle verwendeten linearen Moleküle bestimmt werden, während für verzweigte Molekülstrukturen Molekulargewichte von 430 g/mol bzw. Siedepunkte von mindestens 470 °C erforderlich waren. Demzufolge ist festzuhalten, dass für die Temperaturwahl die Molekülgröße nicht alleine relevant ist, sondern auch die Molekülstruktur berücksichtigt werden muss.

Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Pyrolysetemperaturen bevorzugt die energieärmste Bindung gespalten wird. Mit steigender Temperatur folgten die Bindungsbrüche überwiegend einer statistischen Verteilung. So konnte beispielsweise nachgewiesen werden, dass die Häufigkeit der

Spaltung der vergleichbar stärkeren C-C-Bindung im Gegensatz zu den C-O-Bindungen innerhalb des PEG-Moleküls mit der Temperatur zunahm.

Auch bei den Pyrolysen der Triglyceride konnte gezeigt werden, dass die im Molekül stärkste Bindung erst bei ausreichender Energiezufuhr gespalten wird. Dies ließ sich durch die Bildung eines Ketons, welches aus der Spaltung der Esterbindung entsteht, erfassen. Die Ergebnisse konnten darüber hinaus sowohl durch quantenchemische Berechnungen der Bindungsstärken und -längen als auch durch theoretische Überlegungen zur Energieverteilung gestützt werden.

Im Falle der Triglyceride konnten Hydrolysen als Konkurrenzreaktionen festgestellt werden. Hier wurde bei niedrigen Temperaturen die entsprechende Fettsäure und das entsprechende Monoglycerid beobachtet. Der mögliche Mechanismus ließ sich nur durch die Hydrolyse der Esterbindung erklären. Mit steigender Temperatur wurde der Anteil der Hydrolysen geringer und die durch die Pyrolyse gebildeten Fragmente nahmen zu.

Anhand der Fettsäuren wurde die Auswirkung der Aufheizraten auf die Pyrolyserate exemplarisch untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass bei Analyten die sich an der Grenze zwischen einer Pyrolyse und einer Verdampfung befinden, durch die Steigerung der Heizrate die Ausbeute an Pyrolyseprodukten erhöht werden kann. Dabei konnte außerdem beobachtet werden, dass sich dabei die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte nicht ändert. Demzufolge hat die Aufheizrate keinen Einfluss auf die Bildung der verschiedenen Fragmente.

Abschließend konnte für die Analytik mittels Flash-Pyrolyse-Technik gezeigt werden, dass es sich um eine reproduzierbare Fragmentierung handelt. Allgemein ist festzuhalten, dass neben der Voraussetzung einer gewissen Mindestmolekülgröße bei niedrigen Temperaturen zunächst die energieärmsten Bindungen gespalten werden, während bei ausreichend hohen Temperaturen von einer statistischen Verteilung ausgegangen werden kann. Außerdem kann gesagt werden, dass der Einfluss auftretender Konkurrenzreaktionen, wie beispielsweise Hydrolysen, mit steigender Temperatur vernachlässigbar wird. Für die Aufheizrate konnte hingegen festgestellt werden, dass diese zwar einen Einfluss auf die Pyrolyserate, allerdings keinen Einfluss auf die eigentliche Fragmentierung hat.

6. Ausblick

In nachfolgenden Studien wäre es sinnvoll, den Einfluss der untersuchten Pyrolysebedingungen auf Moleküle mit weiteren Heteroatomen wie Stickstoff, Schwefel oder Phosphor auszudehnen.

Dabei wäre es zusätzlich interessant, inwieweit weitere konkurrierende Reaktionen, wie beispielsweise intramolekulare Umlagerungen, neben der pyrolytischen Fragmentierung auftreten können.

Außerdem sollte die Auswirkung der Struktur verzweigter Moleküle genauer untersucht werden. Dabei wären Untersuchungen und Vergleiche von Modellsubstanzen mit Unterschiedlichen Substitutionsgraden relevant.

Zudem sollte überprüft werden, inwieweit sich die Ausbeute zuvor bestimmter Pyrolyseprodukte durch die verschiedenen Parameter gezielt maximieren lässt. Für eine vollständig quantitative Analytik mit einem geeigneten Kalibrierverfahren sollte außerdem die Synthese der verschiedenen Pyrolyseprodukte in Betracht gezogen werden.

7. Anhang

7.1. Geräteparameter und Analysemethoden

Tabelle 22: verwendete Geräte

Gerätetyp	Gerätehersteller	Gerätebezeichnung
GC-FID	Shimadzu	GC-2010 Plus
GCxGC-MS	Shimadzu	GCMS-2010 Ultra
Platinfolienpyrolysesystem	Pyrolab	Pyrola 2000

Tabelle 23: Geräteparameter der GCxGC Messungen

GCMS-2010 Ultra	
Säulen:	
1. Dimension	Phenomenex Zebron ZB-5MS 30m x 0m x 1.0 µm
2. Dimension	Varian factorFOUR VF-17ms 2.2 m x 0.25 mm x 0.1 µm Phenomenex Zebron ZB-WAX 2.2 m x 0.25 mm x 0.1 µm
Software	
1D-Auswertung	GCMSsolution Version 4.44
2D-Auswertung	ChromSquare 2.2SP1

Tabelle 24: GC-Temperaturprogramm

Rate [°C / min]	Temperature [°C]	Hold Time [min]
–	50,0	2,00
5,00	250	variabel

Tabelle 25: Messparameter

GC-Einstellungen	
Injection Temperature	250 °C
Injeciton Mode	Split
Column Flow	2,87 mL / min
Linear Velocity	30,0 cm / s
Purge Flow	3,0 mL / min
MS-Einstellungen	
Ion Source Temperature	200 °C
Interface Temperature	250 °C
Solvent Cut Time	0 min
ACQ-Mode	Scan
Start Time - End Time	0,10 min - 35 min
Event Time	0,02 sec
Scan Speed	20000
Start m/z - End m/z	50,00 – 250,00

7.2. Literaturverzeichnis

1. Gallen, P. H. S. Gas-Chromatografie.
2. Otto, M. *Analytische chemie*. (John Wiley & Sons, 2011).
3. Zechmeister, L. & Cholnoky, L. v. Dreißig Jahre Chromatographie. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **68**, 68–80 (1936).
4. Hübschmann, H.-J. *Handbook of GC/MS*. (Wiley Online Library, 2000).
5. Schwedt, G. & Vogt, C. *Analytische Trennmethoden*. (Wiley-VCH, 2010).
6. Skoog, D. A. & Leary, J. J. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. (Springer-Verlag, 2013).
7. Kaltenböck, K. *Chromatographie für Einsteiger*. (WILEY-VCH, 2008).
8. Biowissenschaften, D. C. und A. Grundlagen der Trennprozesses.
9. Praktikumsvorschrift zum Praktikum.
10. Radell, E. A. & Strutz, H. C. Identification of acrylate and methacrylate polymers by gas chromatography. *Anal. Chem.* **31**, 1890–1891 (1959).
11. Lehrle, R. S. & Robb, J. C. Direct examination of the degradation of high polymers by gas chromatography. *Nature* **183**, 1671 (1959).
12. Bradt, P., Dibeler, V. H. & Mohler, F. L. A new technique for the mass spectrometric study of the pyrolysis products of polystyrene. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*. **50**, 201–202 (1953).
13. Madorsicy, S. L. & Straus, S. Thermal degradation of polyethylene oxide and polypropylene oxide. *J. Polym. Sci.* **36**, 183–194 (1959).
14. Voorhees, K. J., Baugh, S. F. & Stevenson, D. N. An investigation of the thermal degradation of poly (ethylene glycol). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **30**, 47–57 (1994).
15. Blanchard, L.-P., Hornof, V., Lam, H. & Malhotra, S. L. Thermal decomposition of polystyrene, polyoxyethylene glycol and their mixtures by thermogravimetric techniques. *Eur. Polym. J.* **10**, 1057–1067 (1974).
16. Arisawa, H. & Brill, T. B. Flash pyrolysis of polyethyleneglycol II: Kinetics determined by T-jump/FTIR spectroscopy. *Combust. Flame* **109**, 105–112 (1997).
17. Sonntag, N. O. V. Fat splitting. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56**, 729A--732A (1979).
18. Nachtergaele, P. *et al.* Simulation of an Industrial-Scale Reactive Liquid--Liquid Extraction Tower Using Polar PC-SAFT Toward Understanding and Improving the Hydrolysis of Triglycerides. *ACS Sustain. Chem. & Eng.* **9**, 4735–4743 (2021).
19. Wilhelm, E. Schwedt, G.: Chromatographische Trennmethoden. Theoretische

- Grundlagen, Techniken und analytische Anwendungen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1986.--2. verbesserte und erweiterte Auflage--ISBN 313-576-402-8 VIII, 192 Seiten, mit 61 Abb. und 32 Tab., flexi. (1987).
20. Dallüge, J., Beens, J. & Udo, A. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. *J. Chromatogr. A* **1000**, 69–108 (2003).
 21. Giddings, J. C. Sample dimensionality: a predictor of order-disorder in component peak distribution in multidimensional separation. *J. Chromatogr. A* **703**, 3–15 (1995).
 22. Liu, Z. & Phillips, J. B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface. *J. Chromatogr. Sci.* **29**, 227–231 (1991).
 23. Shimadzu GCxGC.
 24. Phillips, J. B. & Beens, J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions. *J. Chromatogr. A* **856**, 331–347 (1999).
 25. Ryan, D., Morrison, P. & Marriott, P. Orthogonality considerations in comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Chromatogr. A* **1071**, 47–53 (2005).
 26. Ramos, L. *Comprehensive two dimensional gas chromatography*. (Elsevier, 2009).
 27. Meinert, C. & Meierhenrich, U. J. Die umfassende zweidimensionale Gaschromatographie--eine neue Dimension für analytische Trennwissenschaften. *Angew. Chemie* **124**, 10610–10621 (2012).
 28. Netzel, K. Untersuchung von Lignin aus Papierabwässern mittels Py-GCxGC/TOF-MS und Ofenpyrolyse. (Universität Wuppertal, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften~..., 2019).
 29. Schoenmakers, P. J., Marriott, P. & Beens, J. Nomenclature and conventions in comprehensive multidimensional chromatography. *Lc Gc Eur.* **16**, 335–339 (2003).
 30. Marriott, P., Schoenmakers, P. & Wu, Z. Nomenclature and conventions in comprehensive multidimensional chromatography-an update. *LCGC Eur. Solut. Sep. Sci.* **25**, 266–275 (2012).
 31. Watter, H. *Nachhaltige Energiesysteme: Grundlagen, Systemtechnik und Anwendungsbeispiele aus der Praxis*. (Springer-Verlag, 2009).
 32. Moldoveanu, S. C. *Analytical pyrolysis of natural organic polymers*. (Elsevier, 1998).
 33. Wampler, T. P. *Applied pyrolysis handbook*. (CRC press, 2006).
 34. Hanser, C. Strukturelle Untersuchungen, Reaktionen und Anwendung von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse. (Staats-und Universitätsbibliothek Hamburg

- Carl von Ossietzky, 2002).
35. Lin, Z. K. & Li, S. F. Effects of nano nickel powders addition on flash pyrolysis of poly(ethylene glycol). *Eur. Polym. J.* **44**, 645–652 (2008).
 36. Ericsson, I. Influence of pyrolysis parameters on results in pyrolysis-gas chromatography. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **8**, 73–86 (1985).
 37. Fink, J. K. High temperature pyrolysis of plastics in contact with liquid steel. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **49**, 107–123 (1999).
 38. Whelan, J. K., Hunt, J. M. & Huc, A. Y. Applications of thermal distillation—pyrolysis to petroleum source rock studies and marine pollution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2**, 79–96 (1980).
 39. Moldoveanu, S. C. Pyrolysis GC/MS, present and future (recent past and present needs). *J. Microcolumn Sep.* **13**, 102–125 (2001).
 40. Garcia, A. N., Font, R. & Marcilla, A. Kinetic study of the flash pyrolysis of municipal solid waste in a fluidized bed reactor at high temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **31**, 101–121 (1995).
 41. Tsuge, S. & Ohtani, H. Structural characterization of polymeric materials by Pyrolysis—GC/MS. *Polym. Degrad. Stab.* **58**, 109–130 (1997).
 42. Denig, R. Analytische Pyrolyse von Polymeren und Tensiden. in *Analytiker-Taschenbuch* 229–261 (Springer, 1983).
 43. Lehmann, F. A. & Brauer, G. M. Analysis of pyrolyzates of polystyrene and poly(methyl methacrylate) by gas chromatography. *Anal. Chem.* **33**, 673–676 (1961).
 44. Tsuge, S. & Matsubara, H. High-resolution pyrolysis-gas chromatography of proteins and related materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **8**, 49–64 (1985).
 45. Onishi, A., Oguri, N. & Kim, P. Development of a New Injection System for Curie-Point Pyrolysis—Gas Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* **31**, 380–383 (1993).
 46. Lindeke, B. *et al.* Metabolism of oxybutynin: Establishment of desethyloxybutynin and oxybutynin N-oxide formation in rat liver preparations using deuterium substitution and gas chromatographic mass spectrometric analysis. *Biomed. Mass Spectrom.* **8**, 506–513 (1981).
 47. Williams, C. G. H. IV. On isoprene and caoutchine. *Proc. R. Soc. London* 516–519 (1860).
 48. Madorsky, S. L. & Straus, S. High vacuum pyrolytic fractionation of polystyrene. *Ind. Eng. Chem.* **40**, 848–852 (1948).
 49. Kumar, V. G., Bhandary, M. V & Bhat, A. N. Effect of poly(ethylene glycol) 4000 and poly(ethylene glycol) 4000 distearate additives on the thermal decomposition of tapioca starch. *Thermochim. Acta* **146**, 201–213 (1989).
 50. Lattimer, R. P. Mass spectral analysis of low-temperature pyrolysis products from poly(ethylene glycol). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **56**, 61–78 (2000).

51. König, I. Qualifizierung von Abbauprodukten in den Ablaugen der Zellstoffindustrie. (Universität Wuppertal, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften~..., 2018).
53. Arisawa, H. & Brill, T. B. Flash pyrolysis of polyethyleneglycol Part I: Chemometric resolution of FTIR spectra of the volatile products at 370--550° C. *Combust. Flame* **109**, 87–104 (1997).
54. Succi, S. & Succi, S. *The lattice Boltzmann equation: for complex states of flowing matter*. (Oxford University Press, 2018).
55. Jones, M. N., Forero-Hernandez, H., Zubov, A., Sarup, B. & Sin, G. Splitting Triglycerides with a Counter-Current Liquid--Liquid Spray Column: Modeling, Global Sensitivity Analysis, Parameter Estimation and Optimization. *Processes* **7**, 881 (2019).
56. Buziassy, C. & Nawar, W. W. Specificity in thermal hydrolysis of triglycerides. *J. Food Sci.* **33**, 305–307 (1968).
57. Patil, T. A., Butala, D. N., Raghunathan, T. S. & Shankar, H. S. Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 1. Reaction kinetics. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **27**, 727–735 (1988).
58. Nawar, W. W. Thermal degradation of lipids. *J. Agric. Food Chem.* **17**, 18–21 (1969).
59. Mercantili, L., Davis, F. & Higson, S. P. J. Ultrasonic initiation of the alkaline hydrolysis of triglycerides (Saponification) without phase catalysis. *J. Surfactants Deterg.* **17**, 133–141 (2014).
60. Eggstein, M. & Kuhlmann, E. Triglycerides and glycerol determination after alkaline hydrolysis. in *Methods of enzymatic analysis 1825–1831* (Elsevier, 1974).
61. Ngaosuwan, K., Lotero, E., Suwannakarn, K., Goodwin Jr, J. G. & Praserttham, P. Hydrolysis of triglycerides using solid acid catalysts. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **48**, 4757–4767 (2009).
62. Egsgaard, H. Flash Pyrolysis-A Powerful Method for Characterization of Polymers. in *Analysis of Polymers* (2006).
63. Andersson, E. M. & Ericsson, I. Determination of the temperature—time profile of the sample in pyrolysis—gas chromatography. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1**, 27–38 (1979).
64. Asperger, A., Engewald, W. & Fabian, G. Analytical characterization of natural waxes employing pyrolysis--gas chromatography--mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **50**, 103–115 (1999).
65. Ericsson, I. Determination of the temperature—time profile of filament pyrolyzers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2**, 187–194 (1980).
66. Kleen, M. & Gellerstedt, G. Characterization of chemical and mechanical pulps by pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **19**, 139–152 (1991).

7.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: schematischer Aufbau einer GCxGC mit einem optionalen 2. Ofen ²⁶	6
Abbildung 2: Ablauf des cold- und hot-Jet-Modulators	7
Abbildung 3: Einfluss der Modulationstechnik auf die chromatographischen Peaks ²⁶	7
Abbildung 4: Aufbau einer Ofenpyrolyse ³³	12
Abbildung 5: Aufbau Curie-Punkt-Pyrolyse ³³	13
Abbildung 6: Aufbau einer Filament-Flash-Pyrolyse	15
Abbildung 7: Struktur PEG.....	22
Abbildung 8: Struktur Fettalkohole.....	22
Abbildung 9: Struktur Alkane	22
Abbildung 10: Struktur Fettsäuren	23
Abbildung 11: Struktur Triglycerid.....	23
Abbildung 12: Darstellung der Nomenklatur der Pyrolyseprodukte. Hier das Beispiel Hydroxy-Methyl.....	24
Abbildung 13: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tetraethylenglycol bei 900 °C	25
Abbildung 14: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Pentaethylenglycol bei 900 °C	25
Abbildung 15: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Hexaethylenglycol bei 900 °C	26
Abbildung 16: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Oktaethylenglycol bei 900 °C	26
Abbildung 17: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tributrin (C4-Fettsäure) bei 900 °C	27
Abbildung 18: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Trivalerin (C5-Fettsäure) bei 900 °C	28
Abbildung 19: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaproin (C6-Fettsäure) bei 900 °C	28
Abbildung 20: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Triheptanoin (C7-Fettsäure) bei 900 °C.....	28
Abbildung 21: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 900 °C	29

Abbildung 22: Schulz-Flory-Verteilung für verschiedene Polymerisationsgrade. Grün für einen geringen Grad und rot für den höchsten	31
Abbildung 23: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 200 bei 400 °C	32
Abbildung 24: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 400 bei 400 °C	33
Abbildung 25: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 600 bei 400 °C	33
Abbildung 26: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 400 °C	33
Abbildung 27: Chromatogramm der 900°C Pyrolyse der Probe PEG 600. Durch schwarze Kästen Pyrolyseprodukte einer oligomeren Reihe gekennzeichnet. Ausgewertete Spots in blau markiert	35
Abbildung 28 : mögliche Homolyse bei der PEG-Pyrolyse	37
Abbildung 29: Einfluss der Pyrolyse auf die Proben PEG 200, PEG 400 und PEG 600. Verhältnis der nicht-pyrolysierten Bestandteile (blau) zu den aus der Pyrolyse stammenden Produkten (rot)	39
Abbildung 30: Chromatogramm der Pyrolyse von PEG 200 bei 900 °C	40
Abbildung 31: Einfluss der Pyrolyse auf die Probe PEG 200 bei 400 °C und bei 900 °C. Verhältnis der nicht-pyrolysierten Bestandteile (blau) zu den aus der Pyrolyse stammenden Produkten (rot)	41
Abbildung 32: Chromatogramm der Messung der Probe PEG 200 ohne Pyrolyse ..	41
Abbildung 33: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 400 bei 700 °C	42
Abbildung 34: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 400 bei 900 °C	43
Abbildung 35: Einfluss der Pyrolyse auf die Probe PEG 400 bei 400°C, 700 °C und 900°C. Verhältnis der nicht-pyrolysierten Bestandteile (blau) zu den aus der Pyrolyse stammenden Produkten (rot)	43
Abbildung 36: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 600 bei 700 °C	44
Abbildung 37: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 600 bei 900 °C	44
Abbildung 38: Einfluss der Pyrolyse auf die Probe PEG 600. Verhältnis der nicht-pyrolysierten Bestandteile (blau) zu den aus der Pyrolyse stammenden Produkten (rot)	45
Abbildung 39: Darstellung der Anzahl der C-O-Bindungen (blau) und C-C-Bindungen (rot)	46
Abbildung 40: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 400 °C Pyrolyse der Probe PEG 400.....	47

Abbildung 41: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 700 °C Pyrolyse der Probe PEG 400.....	47
Abbildung 42: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 900 °C Pyrolyse der Probe PEG 400.....	48
Abbildung 43: Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Gase bei den verschiedenen Pyrolysetemperaturen nach[54].....	50
Abbildung 44: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 400 °C Pyrolyse.....	52
Abbildung 45: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 700 °C Pyrolyse.....	52
Abbildung 46: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 900 °C Pyrolyse.....	53
Abbildung 47: mögliche Bildungswege des Pyrolysats Hydroxy-Ethyl entweder durch eine einfache oder durch eine zweifache C-O-Spaltung.....	54
Abbildung 48: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 400 °C	55
Abbildung 49: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 700 °C	56
Abbildung 50: Chromatogramm nach der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 900 °C	56
Abbildung 51: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 400 °C Pyrolyse der Probe PEG 6.000.....	57
<i>Abbildung 52: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 700 °C Pyrolyse der Probe PEG 6.000.....</i>	<i>57</i>
Abbildung 53: Verhältnisse der Gruppen der Pyrolyseprodukte bei der 900 °C Pyrolyse der Probe PEG 6.000.....	58
Abbildung 54: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8) bei 500 °C	62
Abbildung 55: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprin (C10) bei 500 °C .	62
Abbildung 56: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tripalmitin (C16) bei 500 °C	62
Abbildung 57: Mechanismus der Heptenbildung aus der Pyrolyse des Tricaprylin...	63
Abbildung 58: Bildung der Pyrolyseprodukte Fettsäure und die Allyl-Verbindung. Hier am Beispiel des Triheptanoin	64
Abbildung 59: Bildung des Monoglycerids aus einer Hydrolysereaktion. Hier am Beispiel des Triheptanoin	65

Abbildung 60: Aufbau der Probenaufgabe: A) Pt-Filament Halterung befestigt an einem Schraubdeckel B) Schraubdeckel an Pyrolyseeinheit befestigt	66
Abbildung 61: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 600 °C	68
Abbildung 62: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 700 °C	68
Abbildung 63: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 800 °C	69
Abbildung 64: Chromatogramm nach der Pyrolyse von Tricaprylin (C8-Fettsäure) bei 900 °C	69
Abbildung 65: Vergleich der Retentionszeiten der Probe Tricaprylin und der Reinsubstanz 2-Octanon	71
Abbildung 66: MS-Spektren der Probe Tricaprylon (A), der Reinsubstanz 2-Octanon (B) und der Vergleichsdatenbank NIST(C)	71
Abbildung 67: Wahrscheinlicher Bildungsweg des Ketons 2-Octanon aus der Pyrolyse des Tricaprylins.....	72
Abbildung 68: optimierte Struktur des Moleküls Tricaprylin nach Gaussian	73
Abbildung 69: Farbliche Darstellung der Nummerierung der einzelnen Bindungen im Molekül Tricaprylin.....	74
Abbildung 70: Graphische Darstellung der Bindungslängen innerhalb des Moleküls Tricaprylin	75
Abbildung 71: optimierte Struktur des Moleküls Tripalmitin nach Gaussian	77
Abbildung 72: Graphische Darstellung der Bindungslängen innerhalb des Moleküls Tripalmitin	79
Abbildung 73: Auftragen des Mittelwertes Fettsäurenintensität gegen der Aufheizraten	85

7.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Test der Reproduzierbarkeit. Ergebnisse Fünffachbestimmung der Pyrolyse von PEG 6.000 bei 900 °C.....	24
Tabelle 2 Molekülgrößen und Siedepunkte der gemessenen Ethylenglycole.....	27
Tabelle 3: Molekülgrößen und Siedepunkte kleinerer Triglyceride	29
Tabelle 4: Erste Pyrolysen.....	30
Tabelle 5: Strukturen und Produktgruppen der möglichen Pyrolyseprodukte	36
Tabelle 6: Produktgruppen der Pyrolyseprodukte mit den vorauszusetzenden Bindungsbrüchen.....	48
Tabelle 7: Berechnete prozentuale Verteilung der Bindungsbrüche am Beispiel der 400 °C Pyrolyse der Probe PEG 400.....	49
Tabelle 8: Berechnete Prozentwerte der beiden Bindungsbrüche C-C und C-O anhand der MS-Intensitäten für die Probe PEG 400	49
Tabelle 9: Berechnete Prozentwerte der beiden Bindungsbrüche C-C und C-O anhand der MS-Intensitäten für die Probe PEG 600	53
Tabelle 10: Berechnete Prozentwerte der beiden Bindungsbrüche C-C und C-O anhand der MS-Intensitäten für die Probe PEG 6.000	58
Tabelle 11: Zusammenfassung der Messergebnisse aus den Pyrolysen der PEG Proben bei 400 °C, 700 °C und 900 °C	58
Tabelle 12: Pyrolyseprodukte der Triglyceridproben bei 500 °C.....	63
Tabelle 13: Quantitative Auswertung der Tryglyceride bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C.....	67
Tabelle 14: Verhältnisse der gebildeten Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen für das Triglycerid Tricapryl.....	70
Tabelle 15: Berechnete Bindungslängen nach Gaussian für das Molekül Tricaprylin	74
Tabelle 16: Berechnete Bindungslängen nach Gaussian für das Molekül Tripalmitin	78
Tabelle 17: Verhältnisse der gebildeten Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen für das Triglycerid Tricaprin.....	80

Tabelle 18: Verhältnisse der gebildeten Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen für das Triglycerid Trimyristin	81
Tabelle 19: Verhältnisse der gebildeten Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen für das Triglycerid Tripalmitin	82
Tabelle 20: verwendete Aufheizdauern und -raten	83
Tabelle 21: Intensität der Fettsäure abzüglich der Summe der Pyrolyseprodukte für die Bestimmung des Einflusses der Aufheizrate.....	84
Tabelle 22: verwendete Geräte	91
Tabelle 23: Geräteparameter der GCxGC Messungen	91
Tabelle 24: GC-Temperaturprogramm.....	91
Tabelle 25: Messparameter	92