



---

# **BACHELORARBEIT**

---

Frau  
Sophia Niestroy

**Charakterisierung und  
Diskriminierungsmöglichkeiten von  
Kunststoffen mittels unterschiedlicher  
forensischer Analysemethoden**

Mittweida, August 2023



Fakultät Angewandte Computer- und Biowissenschaften

---

# BACHELORARBEIT

---

## Charakterisierung und Diskriminierungsmöglichkeiten von Kunststoffen mittels unterschiedlicher forensischer Analysemethoden

Autorin:

**Sophia Niestroy**

Studiengang:

Allgemeine und Digitale Forensik

Seminargruppe:

FO20w5-B

Erstprüfer:

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Labudde

Zweitprüferin:

Dipl.-Ing. Sandra Kupfer

Einreichung:

Mittweida, 14.08.2023

Verteidigung/Bewertung:

Mittweida, 2023



Faculty of **Applied Computer Sciences and Biosciences**

---

# **BACHELOR THESIS**

---

## **characterisation and discrimination of polymers using different forensic methods of analysis**

Author:

**Sophia Niestroy**

Course of Study:

Applied Computer Science

Seminar Group:

FO20w5-B

First Examiner:

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Labudde

Second Examiner:

Dipl.-Ing. Sandra Kupfer

Submission:

Mittweida, 14.08.2023

Defense/Evaluation:

Mittweida, 2023



## **Bibliografische Beschreibung:**

Niestroy, Sophia:

Charakterisierung und Diskriminierungsmöglichkeiten von Kunststoffen mittels unterschiedlicher forensischer Analysemethoden. – 2023. – 49 S.

Mittweida, Hochschule Mittweida – University of Applied Sciences, Fakultät Angewandte Computer- und Biowissenschaften, Bachelorarbeit, 2023.

## **Referat:**

Diese Abschlussarbeit befasst sich mit der Charakterisierung von Kunststoffen und den daraus resultierenden Diskriminierungsmöglichkeiten. Dafür werden 10 Kunststoffe mittels [abgeschwächter Totalreflexion \(ATR\)-Fourier-Transformations-Infrarot \(FTIR\)](#)-Spektroskopie und Pyrolyse-[Gaschromatograph \(GC\)/Massenspektrometer \(MS\)](#) analysiert. Diese Analysemethoden und -geräte werden in ihren Grundlagen beschrieben. Die Ergebnisse der [ATR](#)-Analyse werden mit denen der Pyrolyse verglichen und auf Unterschiede analysiert. Des Weiteren wird eine Messmethode und ein Standard für Referenzmessungen für die Pyrolyse entwickelt. Auffälligkeiten der [ATR](#)-Analyseergebnisse werden mittels Pyrolyse-[GC/MS](#) analysiert und auf neue Erkenntnisse untersucht. Ziel ist eine Unterscheidung und Charakterisierung aller 10 Kunststoffe und Aussagen über Diskriminierungsmöglichkeiten, sodass die Verfahrensweise dahingehend angepasst werden kann.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Ziel der Arbeit . . . . .	1
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Kunststoffe . . . . .	3
2.1.1 Einteilung . . . . .	3
2.1.2 Bedeutende Kunststoffe . . . . .	5
2.2 Kriminaltechnische Analysemethoden . . . . .	8
2.2.1 Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie . . . . .	8
2.2.2 Pyrolyse-GC/MS . . . . .	10
2.2.2.1 Auto-Shot Sampler . . . . .	12
2.2.2.2 Pyrolysator . . . . .	13
2.2.2.3 Gaschromatograph (GC) . . . . .	15
2.2.2.4 Massenspektrometer (MS) . . . . .	17
2.2.2.5 Messverfahren . . . . .	18
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>21</b>
3.1 Probenbeschreibung . . . . .	21
3.2 Analysegeräte . . . . .	22
3.2.1 ATR-FTIR Spektrometer . . . . .	22
3.2.2 Pyrolyse-GC/MS . . . . .	23
3.3 Probenpräparation . . . . .	24
3.3.1 Für die ATR . . . . .	24
3.3.2 Für die Pyrolyse . . . . .	25
<b>4 Auswertung und Diskussion</b>	<b>27</b>
4.1 ATR-Spektren . . . . .	27
4.2 Pyrolyse-Chromatogramme . . . . .	33
4.2.1 Methodenentwicklung . . . . .	33
4.2.2 Einführen eines Standards als Referenzmessung für folgende Proben . . . . .	37
4.2.3 Vergleich von Messungen bei 550 °C und 750 °C Pyrolysetemperatur . . . . .	40
4.2.4 Vergleich PE-HD und ABS unterschiedlicher Hersteller . . . . .	44
4.2.4.1 Mittels ATR-FTIR-Spektroskopie nicht unterscheidbare PE-Spektren . . . . .	45
4.2.4.2 Mittels ATR-FTIR-Spektroskopie unterschiedliche ABS-Spektren . . . . .	46
<b>5 Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>47</b>

---

<b>Anhang</b>	<b>51</b>
<b>A Kunststoffproben</b>	<b>51</b>
<b>B ATR-Spektren</b>	<b>53</b>
<b>C Pyrolyse-Chromatogramme</b>	<b>57</b>
C.1 Methodenentwicklung . . . . .	57
C.2 Gegenübergestellte Spektren gleicher Kunststoffe bei 550°C und 750°C . . . . .	59
C.3 Vergleich verschiedener PE-Proben . . . . .	61
C.4 Vergleich zweier ABS-Proben . . . . .	61
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>63</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>65</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur Thermoplaste	3
2.2	Struktur Elastomere	3
2.3	Struktur Duroplaste	3
2.4	Branchenanteil an Verwendung von Kunststoffen	4
2.5	Anteil der Kunststoffsorten im Jahr 2019	4
2.6	Monomerstruktur ABS	5
2.7	Monomerstruktur PA-6	5
2.8	Monomerstruktur PC	5
2.9	Monomerstruktur PE	6
2.10	Monomerstruktur PMMA	6
2.11	Monomerstruktur PP	6
2.12	Monomerstruktur PS	6
2.13	Monomerstruktur PUR	6
2.14	Monomerstruktur PVC	6
2.15	schematische Darstellung einer FTIR-Messung	9
2.16	thermisches Verhalten von Thermoplasten	10
2.17	schematischer Aufbau eines Pyrolyse-GC/MS Systems mit Auto Sampler	11
2.18	Funktionsweise Auto-Shot Sampler	12
2.19	Probentöpfchen	13
2.20	Funktionsweise Multi-Shot-Pyrolysator	14
2.21	schematischer Aufbau eines GC	15
2.22	resultierendes Chromatogramm nach gaschromatografischer Analyse (TIC)	16
2.23	Massenspektrum eines integrierten Peaks aus dem TIC	17
2.24	Funktionsweise EGA-MS	18
2.25	Funktionsweise Single-Shot GC-MS	19
3.1	PE-HD-Probe	21
3.2	PVC-Probe	21
3.3	IR-Strahlenverlauf ATR-Infrarot (IR)	22
4.1	Entscheidungsbaum zur Polymeridentifikation	27
4.2	Spektrum von PMMA nach ATR-Analyse	28
4.3	Spektrum von PS nach ATR-Analyse	28
4.4	überlagerte Spektren von PA-6 (blau) und TPU (rot)	29
4.5	Spektren von PE-Proben der Hersteller Polymet (violett) und az-reptec (rot) überlagert	31
4.6	überlagerte Spektren von ABS-Proben der Hersteller Polymet (rot) und einer az-reptec Probe (blau) mit zugeordneter Bandenlag	32
4.7	komplettes Chromatogramm der ersten PC-Messung mit Methode 1	34
4.8	Bisphenol A Peak - Methode 1	34
4.9	Bisphenol A Peak - Methode 2	35
4.10	Bisphenol A Peak - Methode 3	35
4.11	Bisphenol A Peak - Methode 4	35
4.12	Bisphenol A Peak - Methode 5	35
4.13	Bisphenol A Peak - Methode 6	36
4.14	Bisphenol A Peak - Methode 7	36

4.15	komplettes Chromatogramm der PC-Messung mit der finalen Methode (6) . . . . .	37
4.16	Ausschnitt zweier ABS-Messungen unterschiedlicher Tage im Vergleich . . . . .	38
4.17	PC-Chromatogramm-Ausschnitt bei 550°C mit benannten Substanzen zu jeweiliger Retentionszeit als Standardmessung . . . . .	39
4.18	PC-Chromatogramm-Ausschnitt bei 750°C mit benannten Substanzen zu jeweiliger Retentionszeit als Standardmessung . . . . .	39
4.19	Chromatogrammausschnitte PC-Referenzmessung im Vergleich bei 550°C Pyrolysetemperatur an unterschiedlichen Messtagen . . . . .	40
4.20	PE-HD-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550°C (rot) und 750°C (schwarz) . . . . .	41
4.21	PP-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550°C (rot) und 750°C (schwarz) . . . . .	41
4.22	ABS-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550°C (rot) und 750°C (schwarz) mit benannten Substanzen der 750°C Messung . . . . .	42
4.23	PS-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550°C (rot) und 750°C (schwarz) . . . . .	43
4.24	TPU-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550°C (rot) und 750°C (schwarz) . . . . .	43
4.25	Vergleich von PE-HD-Proben der Hersteller „Polymet“ (grün) und „az-reptec“ (rot) mit einer PE-LD-Probe des Herstellers „az-reptec“ (blau) und einer PE-Zip-Tüte (schwarz), jeweils pyrolysiert bei 750°C . . . . .	45
4.26	Vergleich von einer ABS-Probe des Herstellers „Polymet“ (rot) mit einer ABS-Probe des Herstellers „az-reptec“ (schwarz), pyrolysiert bei 550°C . . . . .	46
A.1	ABS-Probe . . . . .	51
A.2	PA-6-Probe . . . . .	51
A.3	PC-Probe . . . . .	51
A.4	PE-LD-Probe . . . . .	51
A.5	PMMA-Probe . . . . .	51
A.6	PP-Probe . . . . .	51
A.7	PS-Probe . . . . .	51
A.8	TPU-Probe . . . . .	51
B.1	Spektrum von ABS nach ATR-Analyse . . . . .	53
B.2	Spektrum von PA-6 nach ATR-Analyse . . . . .	53
B.3	Spektrum von PC nach ATR-Analyse . . . . .	54
B.4	Spektrum von PE-HD nach ATR-Analyse . . . . .	54
B.5	Spektrum von PE-LD nach ATR-Analyse . . . . .	55
B.6	Spektrum von PP nach ATR-Analyse . . . . .	55
B.7	Spektrum von TPU nach ATR-Analyse . . . . .	56
B.8	Spektrum von PVC-P nach ATR-Analyse . . . . .	56
C.1	PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 1 . . . . .	57
C.2	PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 2 . . . . .	57
C.3	PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 3 . . . . .	57
C.4	PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 4 . . . . .	58
C.5	PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 5 . . . . .	58
C.6	PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 6 . . . . .	58
C.7	PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 7 . . . . .	59

---

C.8	PA-6-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz) . . . . .	59
C.9	PC-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz) . . . . .	59
C.10	PE-LD-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz) . . . . .	60
C.11	PMMA-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz) . . . . .	60
C.12	PVC-P-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz) . . . . .	60
C.13	Vergleich von PE-HD-Proben der Hersteller „Polymet“ (grün) und „az-reptec“ (rot) mit einer PE-LD-Probe des Herstellers „az-reptec“ (blau) und einer PE-Zip-Tüte (schwarz), jeweils pyrolysiert bei 550 °C . . . . .	61
C.14	Vergleich von einer ABS-Probe des Herstellers „Polymet“ (rot) mit einer ABS-Probe des Herstellers „az-reptec“ (schwarz), pyrolysiert bei 750 °C . . . . .	61



# Tabellenverzeichnis

2.1 Kunststoffanwendungen . . . . .	7
3.1 Probenbeschreibung . . . . .	21
3.2 Standardmessparameter ATR-Spektrometer . . . . .	23
3.3 Geräteparameter Pyrolyse-GC/MS . . . . .	23
3.4 Standardparameter GC-Injektor und Gasversorgung . . . . .	23
4.1 Parameter Methodenentwicklung 1-7 . . . . .	33
4.2 Retentionszeiten [min] charakteristischer Substanzen in PC für 550°C und 750°C . . . . .	39
4.3 Substanzen in ABS mit den zugehörigen Retentionszeiten [min] . . . . .	42
4.4 Pyrolysemassen Vergleichsmessungen Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) . . . . .	46



# Abkürzungsverzeichnis

<b>ABS</b>	.....	Acrylnitril-Butadien-Styrol
<b>ATR</b>	.....	abgeschwächte Totalreflexion
<b>EGA</b>	.....	Evolved Gas Analysis
<b>EI</b>	.....	Elektronenstoßionisation
<b>FTIR</b>	.....	Fourier-Transformations-Infrarot
<b>GC</b>	.....	Gaschromatograph
<b>IR</b>	.....	Infrarot
<b>KT</b>	.....	Kriminaltechnik
<b>MS</b>	.....	Massenspektrometer
<b>PA-6</b>	.....	Polyamid 6
<b>PC</b>	.....	Polycarbonat
<b>PE</b>	.....	Polyethylen
<b>PE-HD</b>	.....	Polyethylen "high destiny"
<b>PE-LD</b>	.....	Polyethylen "low destiny"
<b>PET</b>	.....	Polyethylenterephthalat
<b>PMMA</b>	.....	Polymethylmethacrylat
<b>PP</b>	.....	Polypropylen
<b>PS</b>	.....	Polystyrol
<b>PUR</b>	.....	Polyurethan
<b>PVC</b>	.....	Polyvinylchlorid
<b>PVC-P</b>	.....	Polyvinylchlorid "weich"
<b>TIC</b>	.....	Totalionenstrom-Chromatogramm
<b>TPU</b>	.....	thermoplastisches Polyurethan
<b>VM</b>	.....	Vergleichsmaterial



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Kunststoffe sind aus dem Alltag der Menschen nicht mehr wegzudenken. Egal ob Thermoplaste, Elastomere oder Duroplaste, sie spielen eine große Rolle im Leben aller. Haushaltsgegenstände, wie Geschirr oder Becher, aber auch der Großteil an Spielzeug werden aus Kunststoffen hergestellt. Weitere große Einsatzgebiete von Kunststoffen sind die Automobilindustrie, das Bauwesen und Verpackungsmaterialien. Dabei gibt es unzählige verschiedene, denn jeder Kunststoff bekommt durch seine individuelle Zusammensetzung spezifische Eigenschaften, die für die Nutzung unverzichtbar sind.

Bei Einbruchdelikten, Automaten Sprengungen oder Autounfällen können Kunststoffgegenstände zerbrechen und es entstehen Material- bzw. Kunststoffspuren [1]. Aus diesem Grund haben Kunststoffe für die **Kriminaltechnik (KT)** einen hohen Stellenwert. Beispielsweise zerbrochene Fahrzeugbeleuchtungen, Bruchstücke von Fensterrollos, aber auch weitere diverse Bauteile an Autos, Klebebänder oder Verpackungen, wie Flaschen, Dosen oder Folien [1] sind für die **KT** relevante Spuren. Untersuchungsziele für Kunststoffspuren können sein:

- Feststellung unfallbedingter Materialveränderungen oder -übertragungen [1]
- „Feststellung der Materialart [1]“ und der möglichen Herkunft des Materials
- Analyse der Materialbestandteile [1]
- „Feststellung der Übereinstimmung oder Nichtübereinstimmung mit dem **Vergleichsmaterial (VM)** oder anderem Spurenmaterial (Erkennen von Tatzusammenhängen) [1]“
- „Feststellung von Kunststoffschmelz- bzw. Anschmelzspuren (insbesondere im Zusammenhang mit Verkehrsunfällen und Bränden) [1]“
- „Rekonstruktion der Spurenentstehung [1]“
- „Zuordnung bis zur Individualidentifizierung (z.B. bei Produkten mit seltenen Zusammensetzungen und bei Passstücken) [1]“

## 1.2 Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit sollen verschiedene Kunststoffe in ihrer Zusammensetzung analysiert und die Gemeinsamkeiten und Unterschiede gegenübergestellt werden. Es gilt zu klären, welche Analysemethode die aussagekräftigsten und detailliertesten Informationen über die spezifischen Zusammensetzungen der Kunststoffe liefert und wann gegebenenfalls Methoden kombiniert werden müssen, um Schlussfolgerungen einer einzelnen Methode verifizieren zu können. Dafür werden chemisch-analytische Untersuchungen mittels **ATR-FTIR**-Spektroskopie und **Pyrolyse-GC/MS** durchgeführt. Denn es gilt der Grundsatz, je mehr Differenzierungsmöglichkeiten es gibt, desto höher ist die Beweiskraft [1].

Letztlich gilt die Frage zu klären, welche Analysemethode für welche forensische Fragestellung am besten geeignet ist.

Außerdem soll mit den Ergebnissen der **ATR-FTIR**-Spektroskopie eine Datenbank erstellt werden, die in Zukunft zur Identifikation unbekannter, unbestimmter Kunststoffe genutzt werden soll.

Des Weiteren werden die **Pyrolyse-GC/MS** als neues Gerät zunächst getestet und die für die Analyse von Kunststoffen passenden Parameter gesucht.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Kunststoffe

#### 2.1.1 Einteilung

Kunststoffe werden auch als makromolekulare Werkstoffe bezeichnet [2]. Die Makromoleküle bestehen aus einer Vielzahl an Monomerbausteinen [2], weshalb sie auch als Polymere bezeichnet werden. Die Molekülketten können linear bzw. verzweigt (siehe [Abbildung 2.1](#)), weitmaschig vernetzt (siehe [Abbildung 2.2](#)) aber auch engmaschig vernetzt (siehe [Abbildung 2.3](#)) sein. Ihre Länge hängt von der Anzahl der Monomere ab [2].

Aufgrund unterschiedlicher mechanisch-thermischer Eigenschaften unterscheidet man drei Kunststoffklassen:

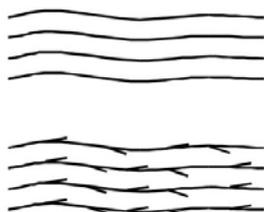
- Elastomere
- Thermoplaste
- Duroplaste

**Thermoplaste** lassen sich durch das Erwärmen in einem bestimmten Temperaturbereich (thermoplastisch) verformen. Dieser Vorgang ist reversibel und kann durch Abkühlen und erneutes Erwärmen beliebig oft wiederholt werden. Diese Eigenschaft ist auf die lineare bzw. verzweigte Struktur (siehe [Abbildung 2.1](#)) der Molekülketten von Thermoplasten zurückzuführen. Aufgrund dieser Struktur können sie bei Raumtemperatur weich bis hart-zäh oder hart-spröde sein [3].

Gegensätzlich verhalten sich **Duroplaste**. Diese sind engmaschig vernetzt ([Abbildung 2.3](#)) und je stärker diese Vernetzung ist, desto härter und spröder sind die Werkstoffe [3]. Deshalb sind sie nicht verformbar und brechen ab einer bestimmten Krafteinwirkung.

**Elastomere** sind weitmaschig vernetzt und befinden sich bei Raumtemperatur im thermoelastischen Zustand, in welchem sie gummielastisch sind. Bei tiefen Temperaturen dagegen befinden sich Elastomere im hartelastischen Zustand, in welchem sie sehr spröde sind.

Außerdem gibt es eine Kombination aus Thermoplasten und Elastomeren, die **thermoplastischen Elastomere**. Diese haben Eigenschaften aus beiden Klassen. Sie sind so weich und beweglich wie Elastomere und lassen sich durch Wärmezufuhr plastisch verformen wie Thermoplaste.



**Abbildung 2.1:** Struktur Thermoplaste [3]



**Abbildung 2.2:** Struktur Elastomere [3]



**Abbildung 2.3:** Struktur Duroplaste [3]

Laut dem Umweltbundesamt [4] wurden in Deutschland im Jahr 2019 die meisten Kunststoffe für Verpackungen (30,7%) und im Bauwesen (25,2 %) verwendet (Abbildung 2.4). Weitere Einsatzgebiete sind Fahrzeugbauteile, der Elektrobereich, Spielzeug und Haushaltswaren.

Die sechs häufigsten Polymere sind Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), sowohl mit hoher Dichte (Polyethylen "high destiny" (PE-HD)) als auch mit geringer Dichte (Polyethylen "low destiny" (PE-LD)), Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethan (PUR) (thermoplastisches Polyurethan (TPU)) und Polystyrol (PS) (siehe Abbildung 2.5). Weitere Thermoplaste sind u.a. Polycarbonat (PC), Polyamid 6 (PA-6), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Stryol-Copolymere wie ABS.

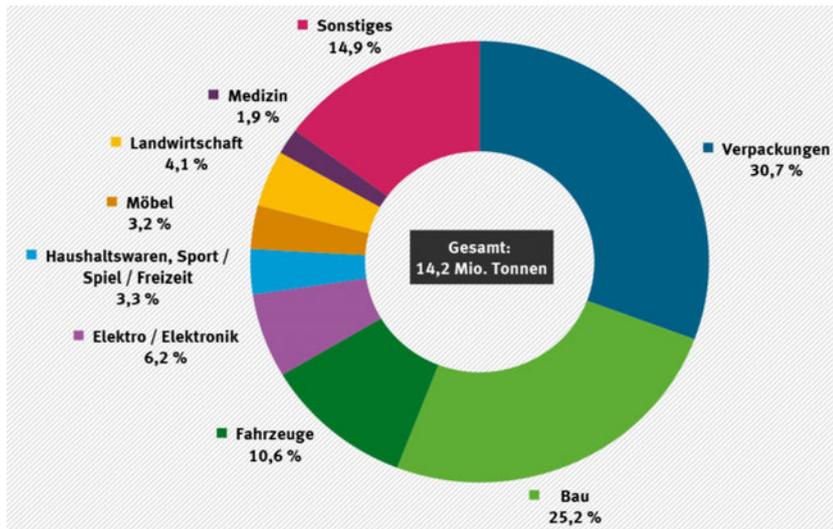


Abbildung 2.4: Branchenanteil an Verwendung von Kunststoffen [4]

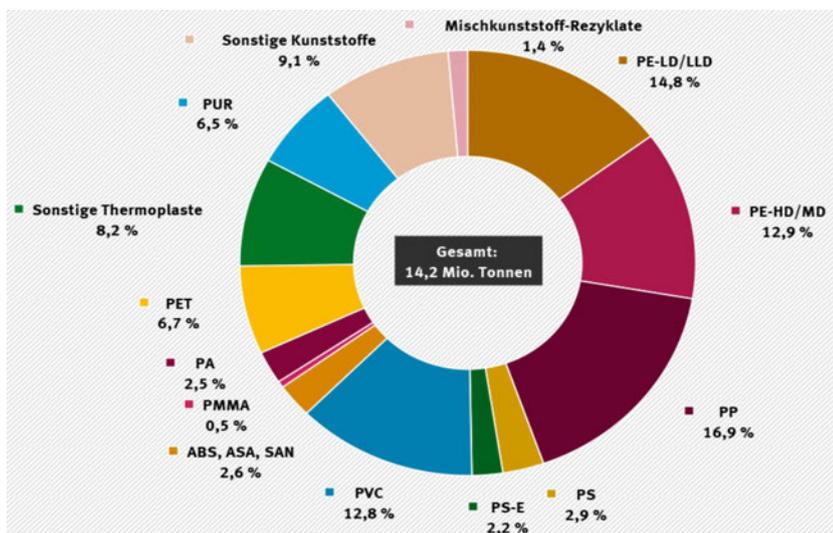


Abbildung 2.5: Anteil der Kunststoffsorten im Jahr 2019 [4]

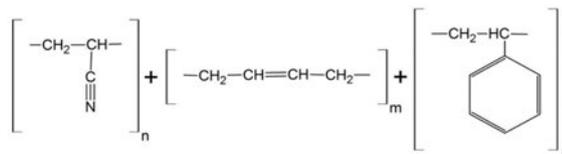
## 2.1.2 Bedeutende Kunststoffe

Wie aus [Abbildung 2.5](#) hervorgeht, gibt es bestimmte Thermoplaste die aufgrund ihrer Eigenschaften anteilig häufiger verwendet werden als andere. Aus dieser Gruppe wurden folgende Kunststoffe ausgewählt und analysiert:

- Thermoplaste
  - Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)
  - Polyamid 6 (PA-6)
  - Polycarbonat (PC)
  - Polyethylen "low destiny" (PE-LD)
  - Polyethylen "high destiny" (PE-HD)
  - Polymethylmethacrylat (PMMA)
  - Polypropylen (PP)
  - Polystyrol (PS)
  - Polyvinylchlorid "weich" (PVC-P)
- thermoplastische Elastomere
  - thermoplastisches Polyurethan (TPU)

Die Thermoplaste werden durch ihre Struktur zusätzlich in amorphe und teilkristalline Thermoplaste unterschieden. Amorph bedeutet in diesem Zusammenhang so viel wie „gestaltlos“, d.h. die Polymerketten liegen völlig ungeordnet vor [5]. Bei teilkristallinen Thermoplasten dagegen sind die Polymerketten teilweise parallel angeordnet, was einer kristallinen Struktur ähnelt [5].

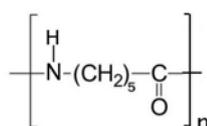
**ABS** ist ein Polymer, welches anders als die anderen neun analysierten Kunststoffe aus mehr als einem Monomerbaustein besteht. **ABS** setzt sich aus den Monomeren von Acrylnitril, Butadien und Styrol (siehe [Abbildung 2.6](#)) zusammen und wird deshalb auch als Copolymer bezeichnet. Es gehört zu den amorphen Thermoplasten [6].



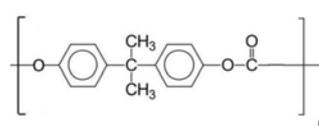
**Abbildung 2.6:** Monomerstruktur **ABS** [7]

**PA-6** ist ein teilkristallines Polymer [6]. Die „6“ steht für die Anzahl der Kohlenstoff-Atome in einem Monomer [6]. Charakteristisch ist die Amidgruppe bzw. Peptidbindung (CO-NH) (siehe [Abbildung 2.7](#)). Zusammen mit Polyamid 6.6 ist es das technisch am häufigsten Verwendete Polyamid.

**PC** besteht in der Hauptkomponente aus Bisphenol A [5] (siehe [Abbildung 2.8](#)) und zählt ebenfalls wie **ABS** zu den amorphen Thermoplasten [6].



**Abbildung 2.7:**  
Monomerstruktur **PA-6** [3]

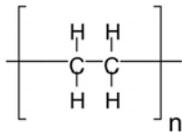


**Abbildung 2.8:**  
Monomerstruktur **PC** [3]

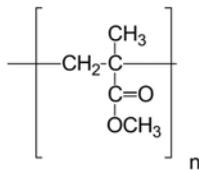
**PE** gehört zu den Polyolefinen, die teilkristalline Thermoplaste sind. Das Monomer von **PE** ist ein Ethen-Molekül ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) (siehe [Abbildung 2.9](#)). Dabei unterscheidet man zwischen **PE-LD** und **PE-HD**, aufgrund unterschiedlicher Dichten der Polymere [5]. Die niedrigere Dichte bei **PE-LD** ist das Ergebnis aus stark verzweigten Polymerketten, sodass diese nicht nah aneinander liegen und die Dichte sinkt [6].

**PMMA** ist ein amorpher Kunststoff [5], welcher aus Methacrylsäuremethylester-Monomeren ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) besteht (siehe [Abbildung 2.10](#)).

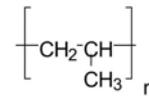
**PP** zählt, wie **PE** auch, zu den Polyolefinen und ist ebenfalls teilkristallin. **PP** ist aus Propen-Monomeren ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) (siehe [Abbildung 2.11](#)) aufgebaut und durch die  $\text{CH}_3$ -Gruppe eine Weiterentwicklung von **PE** (Vergleich [Abbildung 2.9](#)) [6].



**Abbildung 2.9:**  
Monomerstruktur **PE** [3]



**Abbildung 2.10:**  
Monomerstruktur **PMMA** [3]

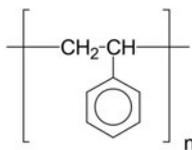


**Abbildung 2.11:**  
Monomerstruktur **PP** [3]

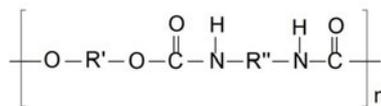
**PS** ist aus Styrol ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ), auch Vinylbenzol genannt, aufgebaut [5] und ist ein amorphes Polymer. Charakteristisch ist dabei der Benzolring, in dem 6 Kohlenstoffatome angeordnet sind (siehe [Abbildung 2.12](#)).

**PUR** ist je nach Vernetzungsgrad und/oder der eingesetzten Isocyanat- oder OH-Komponente den Duroplasten, Thermoplasten oder Elastomeren zuzuordnen. Die vorliegende Kunststoffprobe ist ein TPU, ein thermoplastisches Elastomer auf Urethan Basis. Charakteristisch für das **TPU** ist die  $\text{NH-CO-O}$  Bindung (siehe [Abbildung 2.13](#)), die sogenannte Urethan-Gruppe [6].

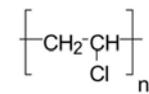
**PVC** wird je nach enthaltenem Weichmacheranteil in „Hart-“ und „Weich-PVC“ unterteilt. „Hart-PVC“ enthält dabei keine Weichmacher, wohingegen „Weich-PVC“ bis zu 50% Weichmacher enthalten kann [5]. In diesem Projekt wird „Weich-PVC“ verwendet. **PVC** ist aus Vinylchlorid-Monomeren ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) aufgebaut (siehe [Abbildung 2.14](#)) und ein amorpher thermoplastischer Kunststoff [6].



**Abbildung 2.12:**  
Monomerstruktur **PS** [3]



**Abbildung 2.13:**  
Monomerstruktur **PUR** [3]



**Abbildung 2.14:**  
Monomerstruktur **PVC** [3]

In [Tabelle 2.1](#) ist eine Auswahl an Einsatzgebieten [6] der 10 Kunststoffe zu finden.

**Tabelle 2.1:** Kunststoffanwendungen

<b>Kunststoff</b>	<b>Anwendung</b>
<b>ABS</b>	Gehäuse und Formteile von Haushaltsgeräten (Radio, Drucker, ...), Innenauskleidung, von Kühlschränken und Tiefkühlern, Innenräume von Autos, in lackierter und galvanisierter Form, im Außenbereich von Autos, Lego, Kinderstühle, Kofferschalen
<b>PA-6</b>	Lampengehäuse, Gas-, Kupplungspedale, Schrauben, Muttern, Motorradhelme, chirurgische Instrumente und Nahtmaterial, Zahnräder, Kabelbinder
<b>PC</b>	Verteilerkästen, Akkudeckel, Alarmanlagen, Computergehäuse, Mikroskopteile, Linsen, Geschirr, unzerbrechliche Brillengläser, Kaltwasserpumpen, Babyflaschen, Schutzhelme
<b>PE-LD</b>	Müllsäcke, Schrumpffolien, Landwirtschaftsfolien, Kabelummantelungen
<b>PE-HD</b>	Verpackung, Rohre, Kabelisolationen, Beschichtung Textilien/Papier, Schaumstoff, Flaschenkästen, Mülltonnen, Kunstrasen, Herstellung von Hohlkörpern, Folien
<b>PMMA</b>	Rück- und Blinklichtabdeckung, Flugzeugverglasung, Flachbildschirme, Waschbecken, Badewannen, Brillen-, Uhrgläser, Lupen, Linsen, Zahnspangen, Brücken/Kronen Zahntechnik, Füllfederhalter, Verkehrsschilder
<b>PP</b>	Heizungs-, Lüftungskanäle, Klimaanlageanlagen, Stoßdämpfer, Küchengeschirr,-geräte, Waschmaschinentrommeln, Tischplatten, Isolationsteile, Steckdosen, Koffer
<b>PS</b>	Verpackungen mit hohem Oberflächenglanz und Durchsichtigkeit, Ordnungskästen für Haushalt, Schaugläser, Isolierfolien, Spulenkörper, Spielzeug, Einmalgeschirr
<b>PUR</b>	Matratzen, Schuhsohlen, Dichtungen, Schläuche, Fußböden, Lacke, Klebstoff, Skier, Autositze, Laufbahnen in Stadien, Verklebung von Buchrücken
<b>Polyvinylchlorid "weich" (PVC-P)</b>	Beschichtungen, Auskleidungen, Schläuche, Rohre, Dichtungen, Griffe, Schwimmbeckenauskleidung, Drahtummantelungen, Isolierbänder, Kabelstecker, Kunstlederbezüge, Schwimmtiere, Schlauchboote, Bälle, Förderbänder

## 2.2 Kriminaltechnische Analysemethoden

### 2.2.1 Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie

#### Molekülschwingung und IR-Spektrum

Die Grundlage für die IR-Spektroskopie bilden die Molekülschwingungen. Die von der IR-Quelle emittierte Strahlung [8] wird von den Proben absorbiert und je nach Material wird die Strahlung unterschiedlich stark abgeschwächt. Dies hängt von der jeweiligen Molekülanregung bzw. -schwingung ab [8]. Die Reststrahlung wird von einem Detektor erfasst, der die optischen Signale in elektrische umwandelt und so ein Spektrum erstellt [8].

Die IR-Spektroskopie lässt sich aufgrund ihrer Wellenzahl in drei Bereiche unterteilen. **Fernes IR** -  $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ , **Mittleres IR** -  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  und **Nahes IR** -  $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Typischerweise wird ein IR-Spektrum im Wellenzahlbereich von  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$  gemessen [8].

Ausschlaggebend für die Bandenlagen in den Spektren sind die funktionellen Gruppen. Diese weisen charakteristische Schwingungen auf, anhand welcher sie identifiziert werden können [8]. Die Molekülschwingungen sind dabei weitgehend auf die funktionellen Gruppen beschränkt, der Rest des Moleküls bleibt davon nahezu unberührt [8]. „Die Anregung einer Schwingung kann man sich anschaulich so vorstellen, dass das Molekül unter Absorption eines Lichtquants vom Schwingungszustand mit der Quantenzahl  $n$  in einen höheren, z.B. mit  $n+1$ , übergeht. Die Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht dabei der Energie des Lichtquants (Resonanzbedingung) [8].“

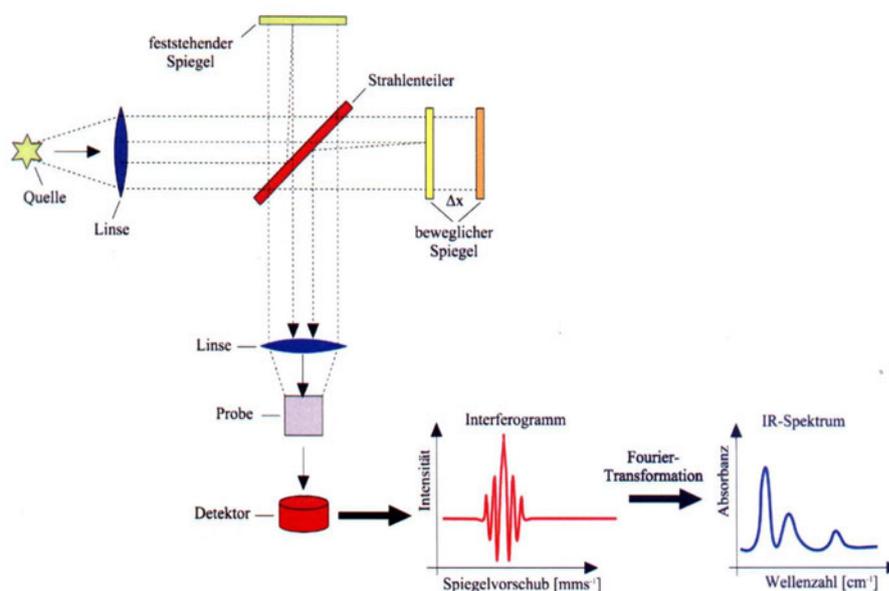
### Funktionsweise moderner FTIR-Spektrometer

Die ersten IR-Spektrometer konnten Proben immer nur mit einer Wellenlänge (dispersiv) bestrahlen [9]. Diese sequentielle Bestrahlung der Proben bedeutete, dass die Messung einer Probe für den gesamten Wellenlängenbereich sehr zeitintensiv war.

Mit der Einführung eines „Interferometers“ wurde die sogenannte FTIR-Spektroskopie möglich, bei welcher alle Wellenlängen in einer Messung analysiert werden konnten. Dabei wird infrarotes Licht eines großen Wellenlängenbereiches erzeugt [9] und zuerst durch das Interferometer, dann auf die Probe und anschließend zum Detektor geleitet [9].

Man erhält ein Interferogramm, welches durch Fourier-Transformation in ein IR-Spektrum umgewandelt wird (siehe [Abbildung 2.15](#)), woher auch der Name „FTIR-Spektroskopie“ stammt.

Anders als die dispersive Messmethode, ist diese deutlich schneller, die Spektren weisen ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis auf und außerdem erhält man durch eine, mittels Laser kalibrierte, Wellenlängenskala eine höhere Wellenlängengenauigkeit [9].



**Abbildung 2.15:** schematische Darstellung einer FTIR-Messung [10]

### 2.2.2 Pyrolyse-GC/MS

Thermoplaste lassen sich, abhängig von der Temperatur, in vier unterschiedliche Zustände einteilen [11]:

- hartelastischer Zustand
- thermoelastischer Zustand
- plastischer Zustand
- thermische Zersetzung

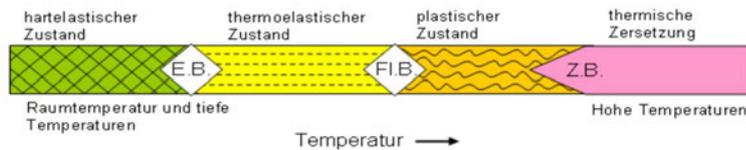


Abbildung 2.16: thermisches Verhalten von Thermoplasten [11]

Wie in [Abbildung 2.16](#) abgebildet ist, liegen dazwischen jeweils die drei Übergangsbereiche - der **Erweichungsbereich (E.B)** oder auch Glasübergangsbereich genannt, der **Fließtemperaturbereich (Fl.B.)** und der **Zersetzungsbereich (Z.B.)** [11]. Mit steigender Temperatur durchläuft der Kunststoff die einzelnen Zustände.

Der **hartelastische Zustand** herrscht bei Raumtemperatur und darunter vor [11]. Die Makromoleküle sind eng miteinander verbunden, sodass die Thermoplaste in diesem Zustand keine Beweglichkeit aufweisen [11].

Im **thermoelastischen Zustand** sind die Thermoplaste, wie der Name schon sagt, elastisch und lassen sich reversibel verformen [11].

Bei erhöhter Temperatur befinden sich die Thermoplaste im **thermoplastischen Zustand**. In diesem sind sie irreversibel verformbar, können aber bei sinkender Temperatur wieder in den thermoelastischen Zustand gelangen [11].

Der Prozess der bei hoher Temperatur stattfindet, ist die **thermische Zersetzung**. Dabei werden die Makromoleküle durch starke thermische Bewegung getrennt [11]. Bei höheren Temperaturen werden die Thermoplaste zuerst verflüssigt. Bei weiterer Erhitzung findet eine thermische Zersetzung statt. Diese Eigenschaft wird von der Pyrolyse genutzt.

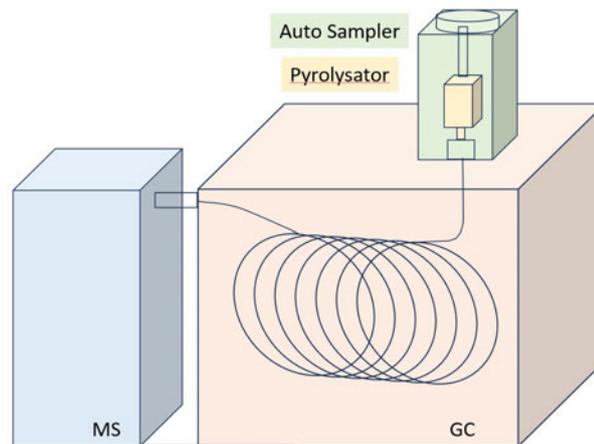
Unter Pyrolyse versteht man die thermochemische Umwandlung von Material durch thermische Zersetzung unter Ausschluss von Sauerstoff [12].

Zur Untersuchung von Pyrolyseprozessen und deren Zersetzungsprodukten werden in der Regel ein **GC** und **MS** eingesetzt, sodass die Proben zunächst pyrolysiert, also thermisch zersetzt und die Produkte anschließend gaschromatografisch voneinander getrennt werden [13]. Für die Identifizierung der einzelnen Substanzen werden diese im **MS** detektiert und analysiert [13].

Mittels Pyrolyse-GC/MS können Additive wie Füllstoffe, Weichmacher und Aromaten identifiziert werden. Im Gegensatz dazu sind diese im **IR**-Spektrum nicht eindeutig erkennbar, da sie sich im Wellenzahlbereich von  $2600\text{ cm}^{-1}$  -  $3200\text{ cm}^{-1}$  überlagern. Außerdem ist die Empfindlichkeit der Pyrolyse-GC/MS weitaus höher als die der **IR**-Spektroskopie, wodurch man bei gleicher Substanzmenge mehr Informationen durch die Pyrolyse-GC/MS erhält. Die **IR**-Spektroskopie beruht lediglich auf der Analyse der funktionellen Gruppen einer Substanz, wohingegen die Pyrolyse-GC/MS die Massenspektren für jede/s Substanz/Bruchstück liefert.

Die IR-Spektroskopie ist jedoch weniger zeitaufwendig, in der Probenvorbereitung weniger komplex und analysiert probenerhaltend. Im Gegensatz dazu steht die Pyrolyse, bei der die Proben zersetzt/zerstört werden. Deshalb werden Proben zunächst IR-spektroskopisch und anschließend mittels Pyrolyse-GC/MS analysiert.

In [Abbildung 2.17](#) ist der schematische Aufbau eines Pyrolyse-GC/MS-Systems mit den vier Hauptkomponenten - Auto Sampler, Pyrolysator, GC und MS - abgebildet.



**Abbildung 2.17:** schematischer Aufbau eines Pyrolyse-GC/MS Systems mit Auto Sampler (Vorlage [14])

Ein **Auto Sampler** ermöglicht es, dass mehrere Proben automatisiert analysiert werden. Dafür werden die Proben von dem entsprechenden Stellplatz im Auto Sampler in den Pyrolyseofen transportiert und nach abgeschlossener Analyse durch Helium wieder aus dem Ofen herausgeblasen.

Im **Pyrolysator** mit Pyrolyseofen können Proben bis zu 1050 °C erhitzt werden, wodurch die chemischen Bindungen aufgespalten werden und kleinere Moleküle entstehen. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner werden diese gespaltenen Moleküle. Es kommt jedoch zu keiner Verbrennung oder Oxidation, da der Pyrolyse kein Sauerstoff zugeführt wird.

Im **Gaschromatograph (GC)** werden die aufgespaltenen gasförmigen Moleküle/Substanzen auf einer Säule getrennt. Dabei sind die Siedepunkte der einzelnen Substanzen und die Wechselwirkungen dieser mit der Trennsäule entscheidend dafür, wie schnell die Substanz die Trennsäule durchläuft.

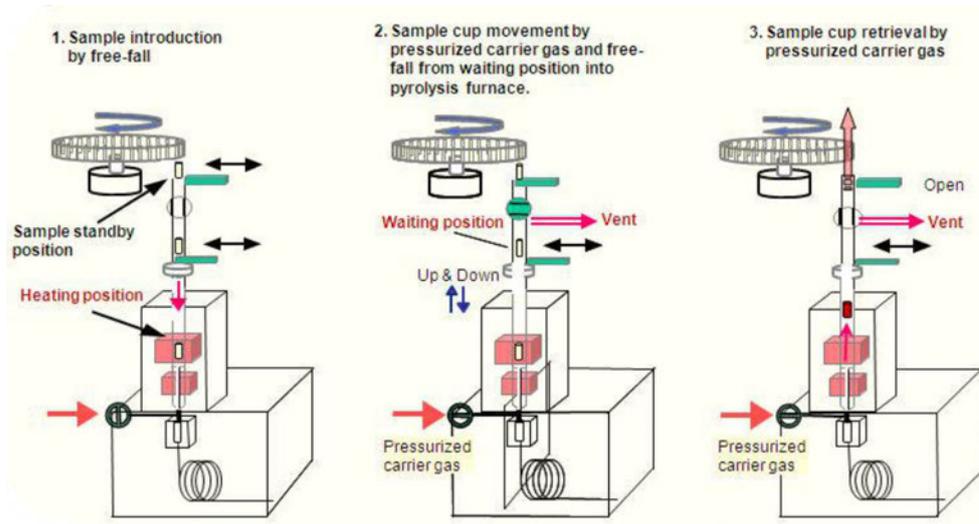
Das **Massenspektrometer (MS)** ionisiert und fragmentiert die einzelnen Substanzen, welche anschließend detektiert werden. Anhand des Masse-Ladungs-Verhältnisses wird ein, für jede Substanz spezifisches, Massenspektrum erstellt.

Im Folgenden werden diese Komponenten genauer in ihrer Funktionsweise erklärt. Die Reihenfolge orientiert sich dabei an dem chronologischen Durchlaufen einer Probe durch das System. Dabei wird sich bezüglich des Auto Samplers und des Pyrolysators ausschließlich an den Produkten von „Frontier-Lab“ und für den GC und das MS am Hersteller „Agilent“ orientiert, sodass Komponentenbezeichnungen nicht auf alle auf dem Markt vorhandenen, übertragbar sein müssen und die Funktionsweise/Technik variieren kann.

### 2.2.2.1 Auto-Shot Sampler

Um Messungen zu automatisieren kann ein sogenannter „Auto-Shot Sampler“ verwendet werden. Durch diesen ist es möglich mehrere Proben (bei dem für diese Arbeit genutztem Gerät 48) automatisiert zu analysieren [15]. Dieser kann sowohl bei einem Single- als auch Multi-Shot-Pyrolysator eingesetzt werden [15] (folgt in [Unterunterabschnitt 2.2.2.2](#)). Bei Single-Shot Analysen führt der Auto-Shot Sampler das ausgewählte Probentöpfchen in die Injektionsposition. Aus dieser fallen die Proben senkrecht nach unten in den Pyrolyseofen (Vergleich 1. in [Abbildung 2.18](#)). Nach abgeschlossener Pyrolyse wird das Töpfchen wieder aus dem Ofen „herausgeschossen“.

Bei Double-Shot-Analysen und [Evolved Gas Analysis \(EGA\)](#) (folgt in [Unterunterabschnitt 2.2.2.5](#)) können die Proben, schematisch in 2. in [Abbildung 2.18](#) dargestellt, in eine Warteposition außerhalb des Pyrolyseofens gebracht werden. In der Zeit kann der Pyrolyseofen auf eine andere Temperatur erhitzt oder abgekühlt werden und die Probe fällt erneut in den Ofen [15]. Dadurch sind mehrere Messungen möglich. Sind die Analysen abgeschlossen, werden die Proben mithilfe von Helium aus dem Ofen (Vergleich 3. [Abbildung 2.18](#)), hinein in ein Sammelgefäß außerhalb des Geräts geblasen.



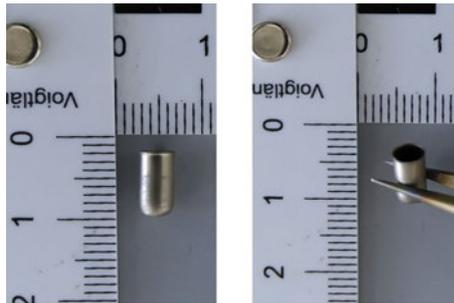
**Abbildung 2.18:** Funktionsweise Auto-Shot Sampler [15]

### 2.2.2.2 Pyrolysator

Durch den Pyrolysator wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass sich Kunststoffe bei höheren Temperaturen zersetzen. Dadurch wird eine schnelle Charakterisierung nahezu aller Materialien ermöglicht [15]. Dabei kann man zwei Arten von Pyrolysatoren unterscheiden:

- Single-Shot-Pyrolysator
- Multi-Shot-Pyrolysator

Die Proben befinden sich für die Analyse in einem „Probentöpfchen“ (siehe [Abbildung 2.19](#)).



**Abbildung 2.19:** Probentöpfchen

Diese haben die Abmessungen von ca. 8 mm x 4 mm und bestehen aus Edelstahl mit einer deaktivierten, mit Glas beschichteten Oberfläche. In diesen „Probentöpfchen“ können sowohl Feststoffe als auch Flüssigkeiten analysiert werden.

#### **Single-Shot-Pyrolysator**

Bei einem Single-Shot-Pyrolysator wird eine einzelne Probe analysiert. Von dieser wird ausschließlich eine Messung bei einer zuvor festgelegten Prolysetemperatur durchgeführt. Bei Geräten der Firma „Frontier-Lab“ können, je nach Modell, Temperaturen von 40 °C bis 1050 °C eingestellt werden [15].

### Multi-Shot-Pyrolysator

Abbildung 2.20 zeigt den ablaufenden Prozess eines Multi-Shot-Pyrolysators schematisch für einen möglichen Aufbau ohne Auto-Shot Sampler. Dabei befindet sich ein Probenöpfchen (Abbildung 2.19) an einem Double-Shot Probennehmer, welcher sich nach oben und unten bewegen kann (1) [15]. Die 2. Phase zeigt ein Probenöpfchen im aufgeheizten Pyrolyseofen. In diesem Prozess werden die flüchtigen Bestandteile der Probe desorbiert und anschließend in dem GC analysiert. Bei (3) wird das Probenöpfchen zurück in die Standby-Position, mit Raumtemperatur, gebracht [15]. Während die Probe in der Standby-Position steht, heizt sich der Pyrolyseofen für die eigentliche Pyrolyse auf. Ist die GC-Analyse abgeschlossen, wird ein Signal an das Pyrolysegerät gesendet, sodass das Probenöpfchen, sobald die nötige Ofentemperatur erreicht ist, wieder in den Ofen transportiert wird und die eigentliche Pyrolyse stattfinden kann (4) [15]. Es ist möglich für die verschiedenen Messungen den Temperaturbereich im Ofen zu ändern, um somit andere Bestandteile zu desorbieren [15]. Die Temperatur kann dabei zwischen 40 °C und 1050 °C beliebig eingestellt werden [15].

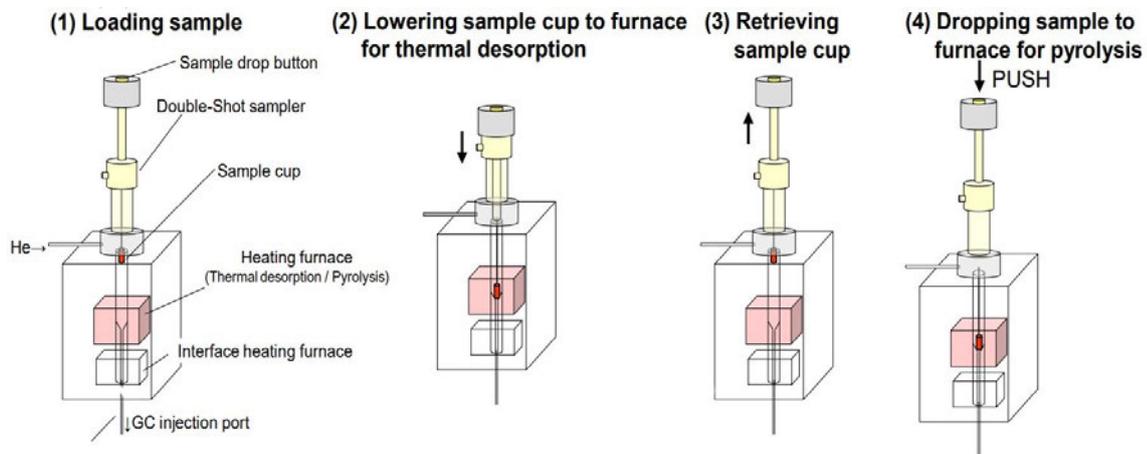


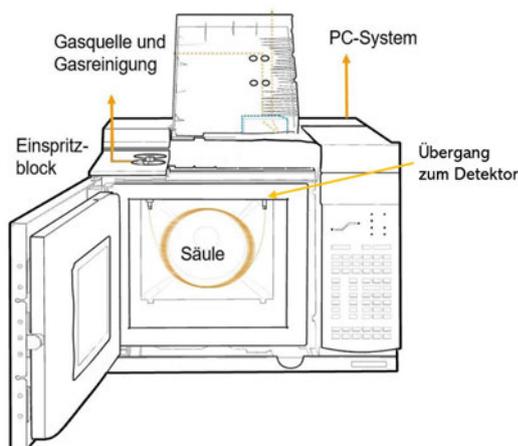
Abbildung 2.20: Funktionsweise Multi-Shot-Pyrolysator [15]

### 2.2.2.3 Gaschromatograph (GC)

Nachdem die Probe durch den Pyrolysatoren zersetzt wurde, kann das flüchtige Gasgemisch mittels **GC** in einzelne chemische Verbindungen aufgetrennt werden.

Dafür wird das Gasgemisch mittels Trägergas auf die Trennsäule geleitet [16]. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile, - Siedepunkt und Wechselwirkung der Substanz mit der Beschichtung der Säule - werden diese unterschiedlich stark bzw. lang von der Säule zurückgehalten [16], bevor sie ins **MS** geleitet werden.

Die wichtigsten Komponenten eines **GC** sind in **Abbildung 2.21** abgebildet.



**Abbildung 2.21:** schematischer Aufbau eines **GC** [16]

Über den **Einlass bzw. Einspritzblock** wird die verdampfte Probe in den Trägergasstrom eingeleitet [16]. Dabei kann über den sogenannten „Split“ geregelt werden, zu welchem Anteil das Gasgemisch auf die Säule geleitet werden soll. Der restliche Anteil wird aus dem Gerät abgeleitet. Dadurch wird verhindert, dass zu viel Probenmaterial auf die Säule geleitet und der Detektor übersättigt wird. Durch eine Übersättigung können die Peaks in den Chromatogrammen sehr breit werden und anschließende Messungen gegebenenfalls verunreinigt werden, wenn das Material noch nicht komplett von der Säule eluiert ist. Zusätzlich ändern sich die Signalintensitäten im Massenspektrum leicht, was einen Datenbankvergleich erschwert.

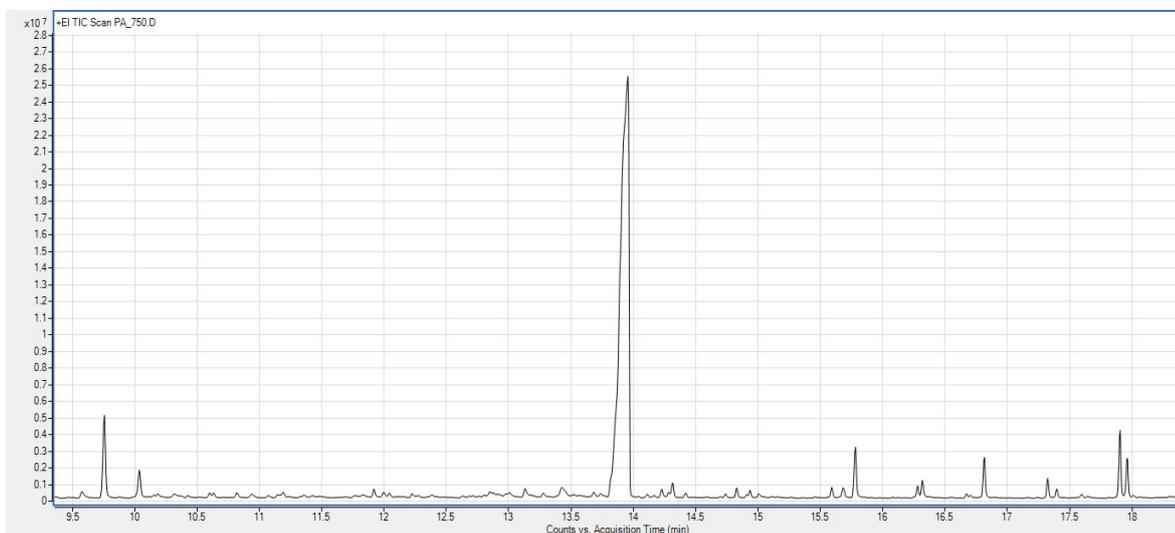
Die **Gasquelle und Gasreinigung** leitet das Trägergas (meist Helium, Stickstoff oder Wasserstoff), die sogenannte „mobile Phase“, auf die Säule, damit das zu analysierende Gasgemisch über die Säule transportiert werden kann [16].

Über die **Säule** erfolgt die Komponententrennung. Das Probengas wird auf die Säule geleitet und durchläuft diese aufgrund unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften in unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Diese Eigenschaften sind, wie bereits zu Beginn des Abschnittes erwähnt, der Siedepunkt einzelner Substanzen und die Wechselwirkung der Substanzen mit der Beschichtung der Säule, der sogenannten „stationären Phase“. Die Geschwindigkeiten der Substanzen über die Säule und deren resultierende Retentionszeiten sind temperaturabhängig. Im Allgemeinen sind die Geschwindigkeiten bei höheren Temperaturen höher. Dies wird über die Verwendung des Säulenofens ausgenutzt, wobei sich die Retentionszeiten und Substanztrennung mittels Temperaturprogramm verändern.

Für bestimmte Anwendungen, wie z.B. die separate Analyse von Weichmachern in Kunststoffen, ist es nötig die Probe zunächst bei niedrigen Temperaturen (unterhalb des Pyrolysebereichs) auszuheizen. Die so freigesetzten Substanzen können anschließend unabhängig von der eigentlichen Pyrolyse des Kunststoffes analysiert werden. Um beim „Ausheizen“ des Probenmaterials, welches in der Regel über einen längeren Zeitraum stattfindet, trotzdem eine möglichst kurze Injektionszeit für die Gaschromatographie zu erreichen, kann eine sogenannte „Kühlfalle“ eingesetzt werden. Diese sorgt dafür, dass ein bestimmter (kurzer) Abschnitt der Säule gekühlt wird, sodass sich ankommende Substanzen in dem Bereich abkühlen und sammeln können. Wird die Kühlung wieder ausgesetzt, erhitzt sich der Säulenbereich erneut und alle gesammelten Substanzen können ab diesem Zeitpunkt (Injektionszeitpunkt durch Kühlfalle) über die Trennsäule laufen [15].

Die auf der Säule getrennten Verbindungen werden anschließend an einen **Detektor** geleitet [16]. Dieses Ausgangssignal wird in Form von Chromatogrammen aufgezeichnet [16]. Dabei wird immer ein Signal, die sogenannte Basislinie, aufgezeichnet. Diese ist auch zu sehen, wenn keine Probe über die Säule läuft. Gelangt Probensubstanz an den Detektor, erzeugt deren Ionenstrom ein Signal [16], welches im Chromatogramm als Signalline zu sehen ist.

Das **Chromatogramm** zeichnet die Dichte bzw. Häufigkeit der Komponenten in Relation zur Zeit auf. Die Peakgröße entspricht dabei der Menge einer, auf der Säule getrennten, Komponente und wird an der y-Achse in „counts“ abgetragen. Je höher eine Konzentration, desto größer der Peak. Die x-Achse zeichnet dabei die sogenannte „Retentionszeit“, z.B. in Minuten, auf (siehe [Abbildung 2.22](#)). Diese gibt an, zu welchem Zeitpunkt eine Verbindung detektiert wurde [16]. Dabei hat jede spezifische Verbindung eine von den Säulenparametern abhängige Retentionszeit [16]. Werden die Parameter konstant gehalten, werden diese Retentionszeiten immer wieder erreicht und können zur Identifizierung von Substanzen beitragen.



**Abbildung 2.22:** resultierendes Chromatogramm nach gaschromatografischer Analyse (TIC)

### 2.2.2.4 Massenspektrometer (MS)

Mittels **MS** werden unbekannte Substanzen mithilfe ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses bestimmt. Dabei können vier Hauptkomponenten bzw. Hauptaufgaben identifiziert werden [17]:

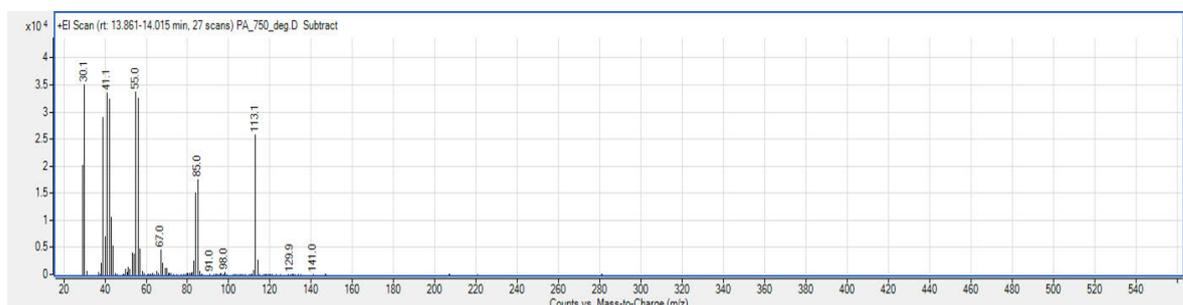
- **Gaschromatograph (GC)** - chromatographische Trennung
- Ionenquelle - Ionisation
- Analysator - Massentrennung
- Detektor - Signalempfang

Die **GC** ist in diesem System die Voraussetzung dafür, dass die Substanz in das **MS** gelangt. Die aufgetrennten Substanzen des Gasgemischs gelangen über eine Säule in das **MS**. Wie in [Unterabschnitt 2.2.2.3](#) beschrieben, werden die Substanzen getrennt und gelangen dadurch zeitlich nacheinander in die **Ionenquelle** des **MS** [17]. Die Ionenquelle, der Analysator und der Detektor sind dabei in Hochvakuum versetzt [17].

Nachdem die Substanzen das **MS** erreicht haben, findet die **Ionisation** statt - genauer gesagt die „Elektronenstoßionisation“. Dabei gelangen die Probenmoleküle direkt in die Ionisationskammer [17]. Als Elektronenquelle dient ein sogenanntes Filament, ein Heizdraht [17]. Gegenüber des Filaments befindet sich eine Metallplatte und zwischen beiden Komponenten liegt eine Spannung an, sodass die Elektronen im Ionisierungsraum beschleunigt werden können [17]. Die Elektronen und die Probenmoleküle stoßen gegeneinander, sodass weitere Elektronen aus den Probenmolekülen herausgeschlagen werden [17]. Dadurch entstehen meist einfach positiv geladene Molekülionen [17]. Durch diesen Prozess können fast alle organischen Substanzen ionisiert werden [17]. Weiterhin erfolgt eine Fragmentierung der Molekülionen in kleinere, charakteristische Bruchstücke. Anhand dieser Fragmentierungsmuster können unbekannte Substanzen identifiziert werden [17].

Der **Analysator** trennt die Ionen anhand ihres spezifischen Masse-Ladungs-Verhältnisses [17]. Erfolgt die (Massen)-Trennung dabei über ein elektromagnetisches Feld, handelt es sich meist um ein **Quadrupol-Massenspektrometer** [18].

Anschließend schlagen die Ionen in den **Detektor** ein, welcher die Einschläge misst. Alle Verbindungen die ionisiert wurden, werden im sogenannten **Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC)** abgebildet [18] (siehe [Abbildung 2.22](#)). Integriert man einen Peak im **TIC**, erhält man das Massenspektrum der Substanz (siehe [Abbildung 2.23](#)).



**Abbildung 2.23:** Massenspektrum eines integrierten Peaks aus dem **TIC**

Um das erhaltene Massenspektrum mit diversen Datenbanken abgleichen zu können, muss die Vergleichbarkeit dieser gegeben sein. Deshalb gibt es bei der **Elektronenstoßionisation (EI)** eine, auf 70 eV festgelegte, Standard-Elektronenionisierungsenergie, mit der die meisten Spektren aufgenommen werden.

### 2.2.2.5 Messverfahren

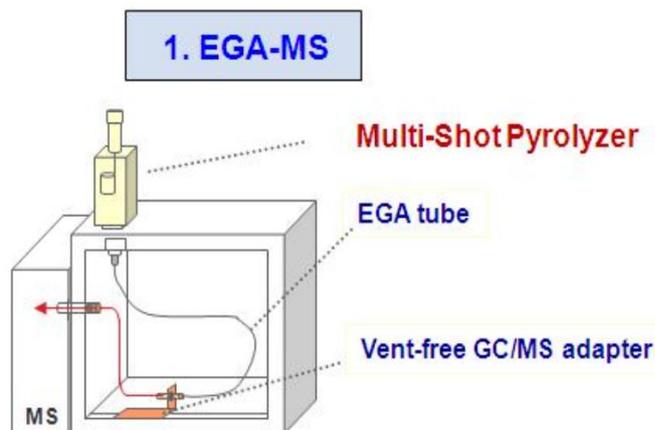
Die Pyrolyse kann mit drei verschiedenen Modi gemessen werden:

- **EGA-MS** – Pyrolyse bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung → Erstellen eines sogenannten „Temperaturprofils“
- Single-Shot **GC-MS** – Pyrolyse bei einer konstanten Temperatur
- Double-Shot **GC-MS** – mehrmalige Pyrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen

#### Evolved Gas Analysis (EGA)-MS

Die **EGA** (sinngemäß so viel wie „Analyse der entstehenden Gase“) kann durchgeführt werden bevor Double-Shot-Messungen durchgeführt werden. Durch die **EGA** wird ein Probenöpfchen in den Ofen eingeführt und dieser in einem Temperaturbereich von in der Regel 40 °C bis 500 °C aufgeheizt. Dadurch werden Gase der Probe freigesetzt und direkt in das **MS** geleitet [15]. Die direkte Leitung ins **MS** wird in **Abbildung 2.24** deutlich. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine kurze, desaktivierte **EGA-Kapillare**, auf welcher die Probenmoleküle nicht retendieren [15].

Durch diese Direktleitung wird ein Temperaturprofil flüchtiger Komponenten der Probe aufgenommen [15]. Eine anschließende Double-Shot-Messung kann so gezielt in den Temperaturbereichen durchgeführt werden, in denen auch Komponenten freigesetzt wurden. Das ermöglicht eine effizientere und vereinfachte Analyse der Chromatogramme und liefert zusätzliche Informationen zur Charakterisierung der untersuchten Materialien.



**Abbildung 2.24:** Funktionsweise **EGA-MS** [15]

### Single-Shot GC-MS

Bei der Single-Shot GC-MS herrscht eine konstante Temperatur im Pyrolyseofen. Das Pyrolysat (Zersetzungsprodukt) wird anschließend im GC getrennt und analysiert [15]. Abbildung 2.25 zeigt die GC-Säule („separation column“), welche die Zersetzungsprodukte trennt und anschließend ins MS leitet. Außerdem ist zu sehen, dass diese Technik sowohl mit dem „Multi-Shot Pyrolysator“ als auch mit dem „Single-Shot Pyrolysator“ angewandt werden kann.

Das Problem bei dieser Technik ist, dass alle Bestandteile zur gleichen Zeit freigesetzt werden und es unter Umständen zu Peaküberlagerungen kommen kann [15]. Dadurch können Informationen verloren gehen, welche zu einer unvollständigen Datenauswertung führen. Aufgrund dessen eignet sich die Double-Shot Technik bei komplexen Proben besser [15].

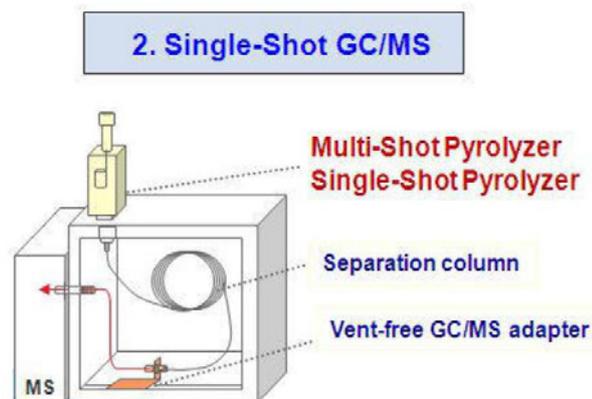


Abbildung 2.25: Funktionsweise Single-Shot GC-MS [15]

### Double-Shot GC-MS

Die Double-Shot Technik ermöglicht verschiedene Messungen der selben Probe bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei können zwei Messungen vor der eigentlichen Pyrolyse durchgeführt werden. Insgesamt sind somit drei Messungen bei dieser Technik möglich. Die Probe wird dafür vor jeder neuen Messung aus dem Ofen entfernt, damit dieser für die nächsten Messungen aufgeheizt oder abgekühlt werden kann [15].



### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Probenbeschreibung

Alle zu analysierenden Kunststoffproben wurden fotografisch dokumentiert. Wie [Tabelle 3.1](#) zu entnehmen ist, wurden 10 verschiedene Kunststoffproben untersucht. Diese stammen von zwei verschiedenen Herstellern - Polymet und az-reptec. Die „Polymet“-Proben werden hauptsächlich für vergleichende Untersuchungen von Werkstoffeigenschaften verwendet und die „az-reptec“-Proben hauptsächlich zum Kunststoffschweißen.

**Tabelle 3.1:** Probenbeschreibung

Kunststoff	Hersteller	Probenform	Farbe
ABS	Polymet	8mm x 100mm	grau
PA-6	Polymet	8mm x 100mm	schwarz
PC	az-reptec	3mm x 200mm	transparent
PE-LD	az-reptec	4mm x 200mm	naturell
PE-HD	Polymet	8mm x 100mm	schwarz
PMMA	Polymet	8mm x 100mm	transparent
PP	az-reptec	3mm x 200mm	naturell
PS	az-reptec	4mm x 200mm	transparent
TPU	az-reptec	4mm x 5m	naturell
PVC-P	az-reptec	4mm x 200mm	grau

Die Proben beider Hersteller weisen unterschiedliche Erscheinungsformen auf. Es wurden Rundstäbe von Polymet, wie in [Abbildung 3.1](#) und dreieckige Stäbe von az-reptec, wie in [Abbildung 3.2](#) untersucht. Die Probenbilder der anderen acht untersuchten Proben sind in [Abbildung A.1 - Abbildung A.8](#) zu finden.



**Abbildung 3.1:** PE-HD-Probe



**Abbildung 3.2:** PVC-Probe

## 3.2 Analysegeräte

### 3.2.1 ATR-FTIR Spektrometer

Die ATR-FTIR-Spektroskopie ist wie die klassische FTIR-Spektroskopie ebenfalls ein Verfahren, welches auf IR-Strahlung beruht. Deshalb gleichen sich die grundlegende Funktionsweise der beiden Verfahren (siehe [Unterabschnitt 2.2.1](#)). Der Unterschied zwischen beiden Methoden liegt im Strahlenverlauf.

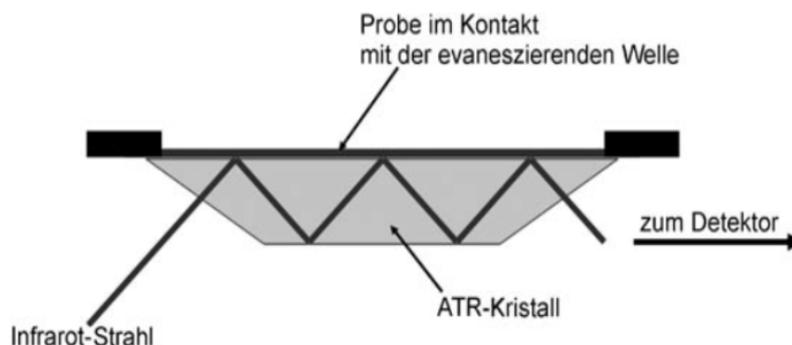
Bei der ATR-FTIR-Spektroskopie handelt es sich um ein Spektroskopieverfahren welches auf Reflexion beruht [19], anders als die klassische FTIR-Spektroskopie, welche mit Transmission durchgeführt wird (siehe [Unterabschnitt 2.2.1](#)).

[Abbildung 3.3](#) zeigt den schematischen Verlauf des IR-Strahls bei diesem Verfahren. Der IR-Strahl durchläuft einen IR-durchlässigen Kristall, dabei wird dieser mehrmals gebrochen [20]. Der Kristall liegt direkt an der Probe an, sodass der Strahl an mehreren Stellen oberflächlich in die Probe eindringt [20]. Die Probe wird mittels eines Stempels an den Kristall angedrückt, sodass der Kontakt zwischen Probe und Kristall möglichst hoch ist und die IR-Strahlung in die Oberfläche der Probe eindringen kann. Gemessen wird der am Detektor ankommende Anteil des ursprünglich ausgesendeten IR-Strahls. Die Differenz wurde von der Probe absorbiert und ist stoffspezifisch, da dies ebenfalls auf der unterschiedlichen Anregung der Moleküle beruht und die charakteristischen Schwingungen ursächlich für die Bandenlagen sind (siehe [Unterabschnitt 2.2.1](#)). Das resultierende Spektrum ermöglicht Aussagen darüber, um welches Material es sich bei der jeweiligen Probe handelt.

Die ATR-FTIR-Spektroskopie ist also lediglich eine Oberflächenmessung, wohingegen die klassische FTIR-Spektroskopie durch die gesamte Probe misst, deshalb aber auch eine aufwendigere Probenvorbereitung verlangt.

Meist wird bei der ATR ein Diamant-Kristall verwendet, so auch bei den in diesem Projekt verwendeten Thermoplasten und thermoplastischen Elastomeren ([Unterabschnitt 2.1.2](#)).

Für Elastomere eignet sich dagegen ein Germanium-Kristall. Die meisten Elastomere sind schwarz eingefärbt. Um diese Färbung zu erhalten werden Füllstoffe, wie Ruß, verwendet. Diese führen bei Diamant-Kristallen zu stark verrauschten Spektren, da die Eindringtiefe in die Probe bei Diamant-Kristallen höher ist, als bei Germanium-Kristallen [21]. Aufgrund der geringeren Eindringtiefe bei Germanium-Kristallen, ergeben sich weniger verrauschte Spektren für die Elastomere.



**Abbildung 3.3:** IR-Strahlenverlauf ATR-IR [20]

Für dieses Projekt wurde das **ATR-FTIR** Modell „NICOLET iS10“ der Firma „Thermo Fisher Scientific“ verwendet. Dabei wurden die in **Unterabschnitt 2.1.2** aufgeführten Thermoplaste und thermoplastischen Elastomere mittels Diamant-Kristall gemessen. Für die Analyse und Charakterisierung der Spektren der Polymere wurde die Software „OMNIC“, mit den in **Tabelle 3.2** aufgeführten Standardparametern, eingesetzt.

**Tabelle 3.2:** Standardmessparameter **ATR**-Spektrometer

Parameter	Wert
Detektor	DTGS KBr
Strahlteiler	KBr
Zubehör	Smart iTR
Standardbereich	600 cm <sup>-1</sup> - 4000cm <sup>-1</sup>
Verstärkung	2,0
Geschwindigkeit	0,4747
Anzahl Scans	16
Auflösung	4
Format	%Transmission
Korrektur	keine

### 3.2.2 Pyrolyse-GC/MS

Die Pyrolyse-GC/MS ist aus drei Komponenten zusammengesetzt. Dem Pyrolysator mit Pyrolyseofen, Multi-Shot-Pyrolysator und Auto-Shot Sampler, der **GC** und dem **MS**. Die Geräteparameter der Komponenten sind in **Tabelle 3.3** aufgelistet.

**Tabelle 3.3:** Geräteparameter Pyrolyse-GC/MS

	Auto-Shot Sampler	Pyrolyse	GC	MS
<b>Firma</b>	Frontier-Lab	Frontier-Lab	Agilent	Agilent
<b>Modell</b>	AS-1020E	EGA/PY-3030D	8890 GC System	5977B GC/MSD
<b>Software</b>	EGA/PY-3030D 2.03	EGA/PY-3030D 2.03	GC/MS Data Aquisition 10.1.49	Agilent Mass-Hunter Qualitative Analysis 10.0
<b>Säule</b>	—	Restek #70141 MXT-1 -60°C - 325°C 50m x 0,25mm x 0,4µm	—	—

Die Parameter der Pyrolysesäule werden im Entwicklungsprozess der Methodenfindung angepasst und verändert. Die **GC**-Säulenparameter (siehe **Tabelle 3.4**) dagegen werden standardmäßig verwendet.

**Tabelle 3.4:** Standardparameter **GC**-Injektor und Gasversorgung

Injektor-temperatur	Druck	Flussrate Reinigungsfluss	Septum Verhältnis	Split	Splitfluss
250°C	0,73189 psi	6,3 ml/min	3 ml/min	10:1	3 ml/min

## 3.3 Probenpräparation

### 3.3.1 Für die ATR

Für die Probenpräparation mussten von den großen Polymerproben kleinere Teilproben abgetrennt werden. Aufgrund der teilweise hohen Festigkeit und Härte der Materialien, wurde dafür ein Skalpell genutzt. Es wurden Abschabungen von den langen Seiten erzeugt und Scheiben von den runden bzw. dreieckigen Seiten geschnitten.

Es ist darauf zu achten, dass die Proben im Durchmesser groß genug sind, sodass sie den Kristall komplett bedecken. Wäre dies nicht der Fall, würde es zu Streulichtverlusten kommen, was zu einem Anstieg der Grundlinie führt [8]. Außerdem darf die Probe nicht zu dick, aber auch nicht zu dünn sein, da der IR-Strahl sonst nicht in die Probe eindringen kann oder diese komplett durchdringt und das Spektrum vermehrt Rauschen aufweisen würde.

Für die Thermoplaste und thermoplastischen Elastomere wurde, wie in [Unterabschnitt 3.2.1](#) bereits beschrieben, mit einem Diamant-Kristall gearbeitet.

Vor den Proben-Messungen wurden jeweils sogenannte „Background-Messungen“ durchgeführt. Dabei wird eine „Leermessung“, eine Messung ohne Probenmaterial auf dem Kristall, durchgeführt, welche vor allem Kohlenstoffdioxid und Wasser aus der Luft misst. Das resultierende Spektrum wird „zwischengespeichert“ und von jeder Probenmessung abgezogen, sodass Umwelteinflüsse in den Messungen minimiert werden.

Von jeder Kunststoffprobe wurden jeweils vier Messungen mit verschiedenen Teilproben durchgeführt, um die Spektren abzugleichen, gegebenenfalls Unstimmigkeiten zu erkennen und fehlerhafte Messungen auszuschließen.

Anhand der erhaltenen Spektren können Aussagen zu den einzelnen Bestandteilen getroffen werden, denn aufgrund der chemischen Bindungen entstehen charakteristische Banden. Dazu mehr in [Abschnitt 4.1](#).

Nach erfolgreichem Messen der Proben wurden diese vom Kristall entfernt und dieser gereinigt, sodass die nächste Messung durchgeführt werden kann.

### 3.3.2 Für die Pyrolyse

Die Probenvorbereitung für die Pyrolyse ist etwas umfangreicher als die für die [ATR-FTIR](#)-Messungen. Vor jeder Messung müssen die Töpfchen, die die Proben beinhalten, ausgeglüht werden. Dadurch werden eventuelle Rückstände vorheriger Messungen oder Schmutzablagerungen entfernt. Anschließend kann die Probe eingefüllt werden. In diesem Projekt wurde jede Probe eingewogen, damit man die Ergebnisse der unterschiedlichen Polymere und verschiedene Messungen des gleichen Polymers besser vergleichen kann. Eingewogen wurden jeweils etwa 100 µg pro Probe. Die Proben wurden in den Töpfchen durch Glaswollekugeln „abgeschlossen“. Dadurch soll verhindert werden, dass Probenreste beim „herrausschießen“ der Probentöpfchen im Inneren des Ofens landen und somit in die nächsten Messungen „verschleppt“ werden. Glaswolle erzeugt grundsätzlich keine Signale in den Chromatogrammen. Damit das auch tatsächlich nicht der Fall ist, wurde diese ebenfalls vorher ausgeglüht, um Verunreinigungen, wie bspw. Haut- oder Schweißpartikel, die beim Formen der Kugeln an die Glaswolle gekommen sind, zu verbrennen und „saubere“ Glaswolle in die Töpfchen zu geben.

Anschließend wurden alle Proben in den Auto-Shot Sampler gestellt und die Sequenzen in der Pyrolyse Software und in der [GC](#) Software geschrieben. Dabei werden die Methode, die Messtemperaturen und die Speicherorte der Chromatogramme festgelegt. Außerdem wird den Geräten in den Sequenzen vorgegeben, an welchen Stellen des Auto-Shot Samplers sich welche Probentöpfchen befinden, sodass dieser automatisch an die entsprechende Position springt und das entsprechende Töpfchen in den Pyrolyseofen fallen lässt. Jeder Lauf, d.h. jede Messung, dauert 40 Minuten, anschließend wird der Ofen runtergekühlt, bevor der nächste Lauf, in dem Projekt immer eine Leermessung, gemessen werden kann. Diese sogenannten „blanks“ werden durchgeführt, um sicherzugehen, dass die Säule nach einer abgeschlossenen Messung auch tatsächlich frei ist und keine Substanzen aus vorherigen Messungen mehr enthält. Dafür wird eine Messung mit einem ausgeglühten Töpfchen ohne Probe durchgeführt. Durch diesen Leerlauf wurde die Säule noch mal aufgeheizt und eventuelle Restsubstanzen eluiert.

Nachdem eine Messung abgeschlossen ist, werden die Töpfchen durch Helium aus dem Ofen „geschossen“ und in einem Sammelbehälter an der Außenseite des Pyrolysegehäuses gesammelt.

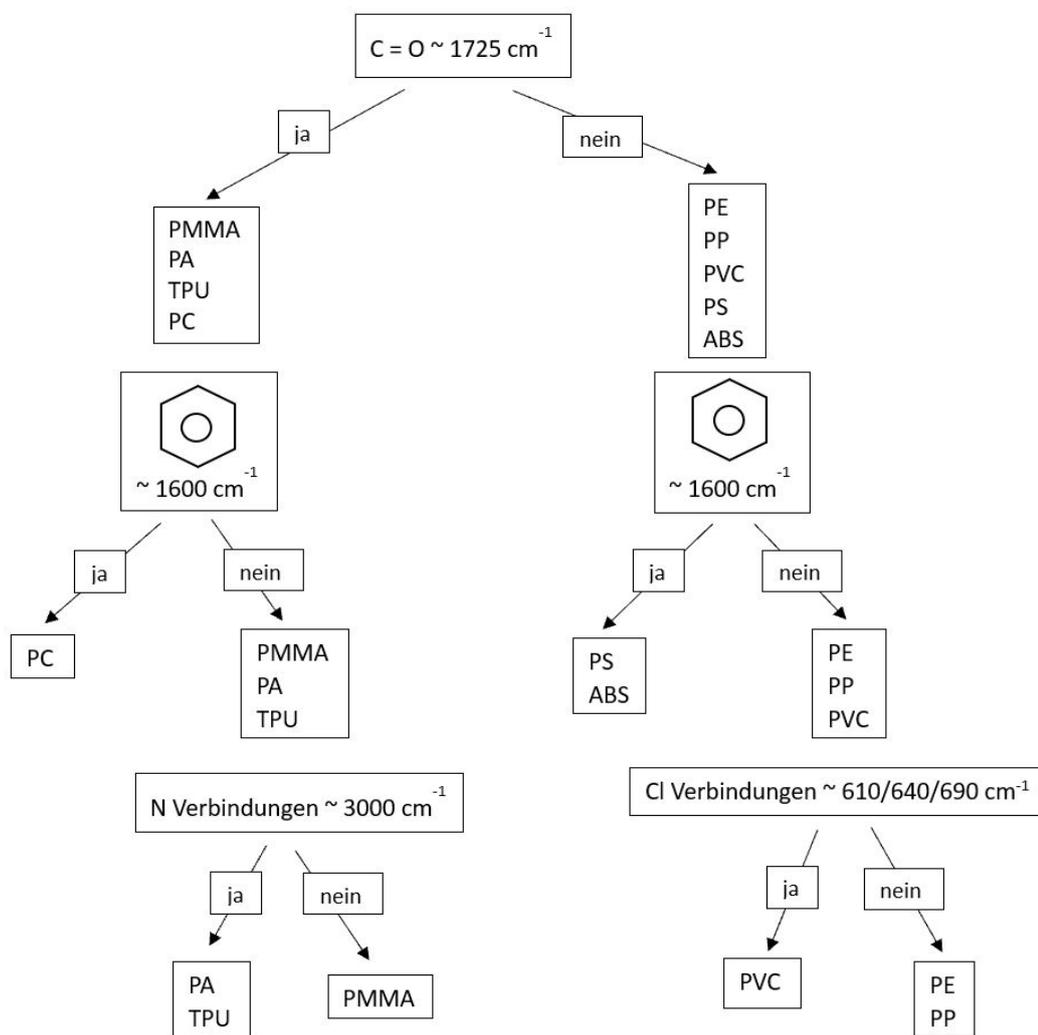


# 4 Auswertung und Diskussion

## 4.1 ATR-Spektren

Die Messungen der Polymere mittels ATR-Spektroskopie ergaben ein, für jeden Kunststoff, spezifisches Spektrum. Die charakteristischen Banden resultieren aus den Bindungen innerhalb der jeweiligen Monomere (siehe [Unterabschnitt 2.1.2](#)).

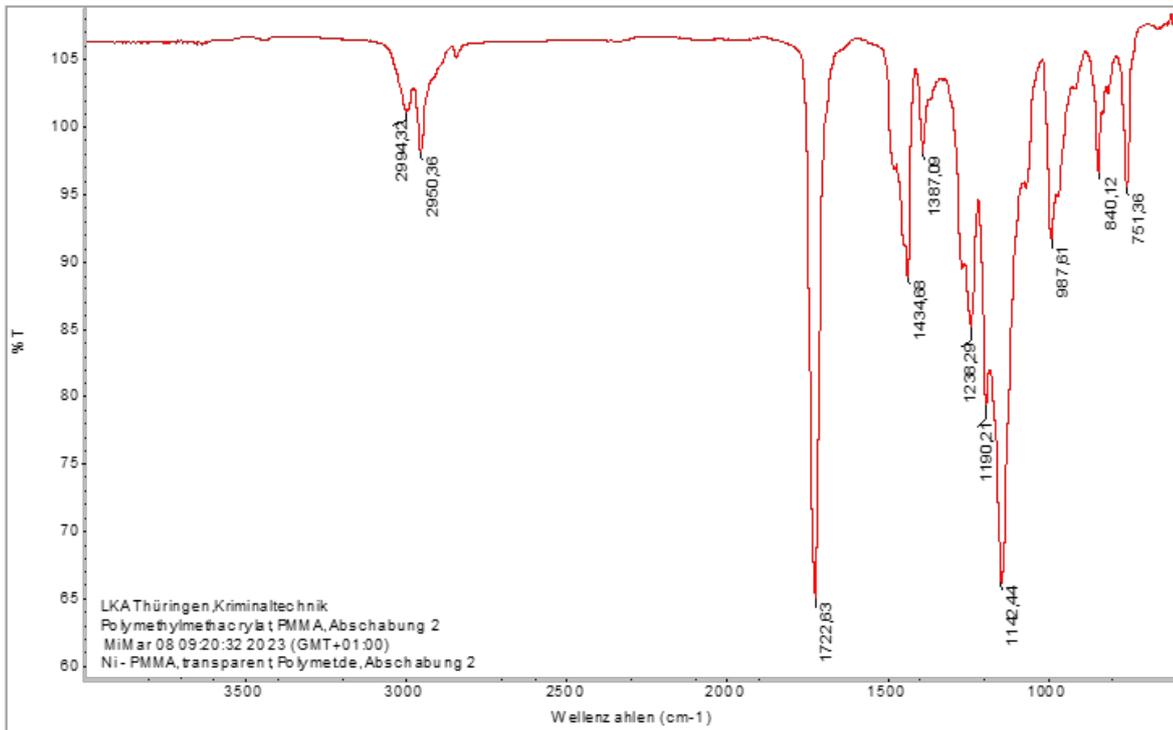
[Abbildung 4.1](#) zeigt einen Entscheidungsbaum anhand dessen die 10 charakterisierten Kunststoffe durch verschiedene Bindungen, welche spezifische Bandenlagen erzeugen, unterschieden werden können.



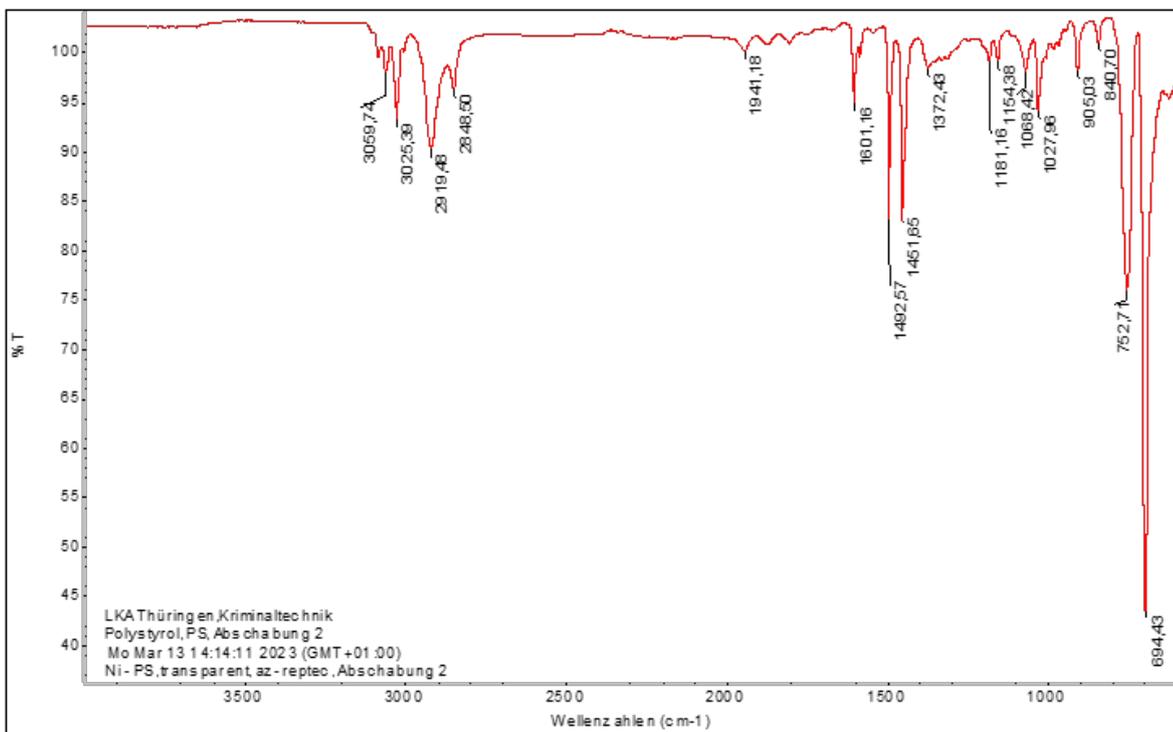
**Abbildung 4.1:** Entscheidungsbaum zur Polymeridentifikation (Vorlage [22])

Angefangen wird mit einer Carbonylgruppe (auch C=O Bindung genannt) bei der Wellenzahl, d.h. einer Bande im Spektrum,  $1725\text{cm}^{-1}$ . Anhand der Monomerstrukturen ist erkennbar, dass die Polymere **PMMA**, **PA-6**, **TPU** und **PC** eine Bande an dieser Stelle aufweisen werden, da diese eine C=O Doppelbindung besitzen (Vergleich [Abbildung 2.10](#), [Abbildung 2.7](#), [Abbildung 2.13](#), [Abbildung 2.8](#)).

Zu sehen ist diese Bande in den Spektren in [Abbildung 4.2](#), [Abbildung B.2](#), [Abbildung B.7](#) und [Abbildung B.3](#). Im Vergleich dazu das Spektrum von **PS** (siehe [Abbildung 4.3](#)), welches bei der entsprechenden Wellenzahl keine Bande ausweist, da das Monomer (siehe [Abbildung 2.12](#)) keine Carbonylgruppe besitzt.



**Abbildung 4.2:** Spektrum von **PMMA** nach ATR-Analyse



**Abbildung 4.3:** Spektrum von **PS** nach ATR-Analyse

PC kann aus der Gruppe dieser vier Polymere PMMA, PA-6, TPU und PC anhand eines Benzolrings erkannt werden. Aus den Strukturformeln der vier Monomere (Abbildung 2.10, Abbildung 2.7, Abbildung 2.13, Abbildung 2.8) geht hervor, dass ausschließlich PC mind. einen Benzolring besitzt, welcher eine Bande bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  erzeugt. Diese Bande ist in Abbildung B.3 erkennbar. Die anderen drei Kunststoffe - PMMA, PA-6 und TPU - weisen keinen Benzolring in ihren Monomerstrukturen auf. Aufgrund dessen haben sie auch keine Bande bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Vergleich Abbildung 4.2).

Jedoch können auch diese unterschieden werden, zumindest PMMA von den anderen beiden - PA-6 und TPU. PMMA hat keine Stickstoffbindung (N-H) in seinem Monomer (Vergleich Abbildung 2.10), wodurch auch keine Bande bei ca.  $3300\text{ cm}^{-1}$  auftritt (Vergleich Abbildung 4.2). PA-6 und TPU dagegen haben beide mindestens eine Stickstoffbindung im Monomer (siehe Abbildung 2.7 und Abbildung 2.13).

Vergleicht man nun die Spektren von PA-6 und TPU ist erkennbar, dass die Spektren Unterschiede aufweisen (Vergleich Abbildung 4.4 - das rote Spektrum gehört zu TPU, das blaue zu PA-6). Das Monomer von TPU besitzt eine R'-O-C Bindung (siehe Abbildung 2.13). Bei diesem Rest R' handelt es sich in den meisten Fällen um Kohlenstoffverbindungen. Diese resultierende C-O-C Bindung erzeugt eine Bande bei  $1066\text{ cm}^{-1}$  (Vergleich Abbildung 4.4), welche im PA-6-Spektrum nicht ausgebildet ist, da im PA-6-Monomer keine solche C-O-C Bindung vorliegt (Vergleich Abbildung 2.7).

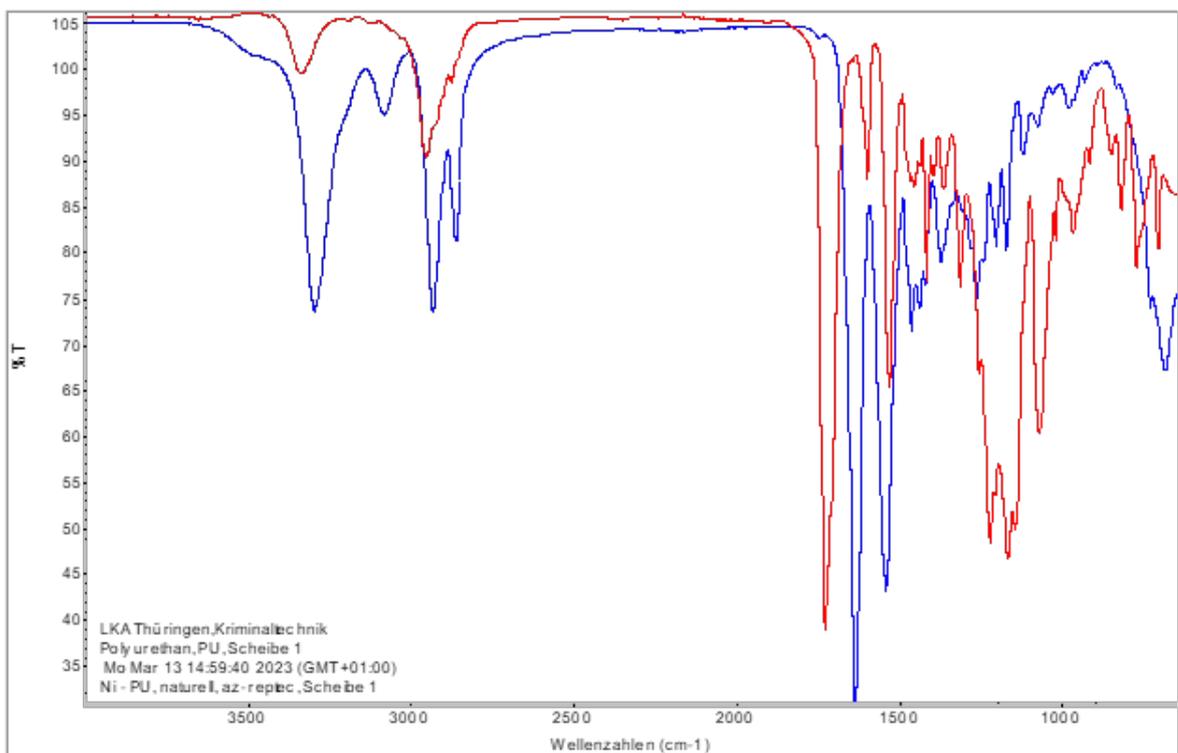


Abbildung 4.4: überlagerte Spektren von PA-6 (blau) und TPU (rot)

Diese Unterscheidungen sind im linken Zweig des Entscheidungsbaumes in Abbildung 4.1 skizziert. Der rechte Zweig differenziert, durch die nicht vorhandene Carbonylgruppe, die Polymere PE, PP, PVC, PS und ABS von den eben abgegrenzten vier Polymeren PMMA, PA-6, TPU und PC.

Wie bereits erwähnt besitzen die Monomere der fünf Kunststoffe keine Carbonylgruppe (Vergleich [Abbildung 2.9](#), [Abbildung 2.11](#), [Abbildung 2.14](#), [Abbildung 2.12](#) und [Abbildung 2.6](#)), wodurch diese auch keine Bande bei der Wellenzahl  $1725\text{ cm}^{-1}$  aufweisen (siehe [Abbildung B.4](#) für PE-HD und [Abbildung B.5](#) für PE-LD, [Abbildung B.6](#), [Abbildung B.8](#), [Abbildung 4.3](#) und [Abbildung B.1](#)). Aber auch diese fünf Kunststoffe können anhand ihrer Monomerstrukturen weiter unterschieden werden. PS und ABS besitzen im Gegensatz zu PE, PP und PVC einen Benzolring, wie aus [Abbildung 2.12](#) und [Abbildung 2.6](#) hervorgeht. Dieser erzeugt jeweils eine Bande bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  (siehe [Abbildung 4.3](#) und [Abbildung B.1](#)). Dadurch sind diese beiden Kunststoffe von den drei anderen - PE, PP und PVC - zu unterscheiden.

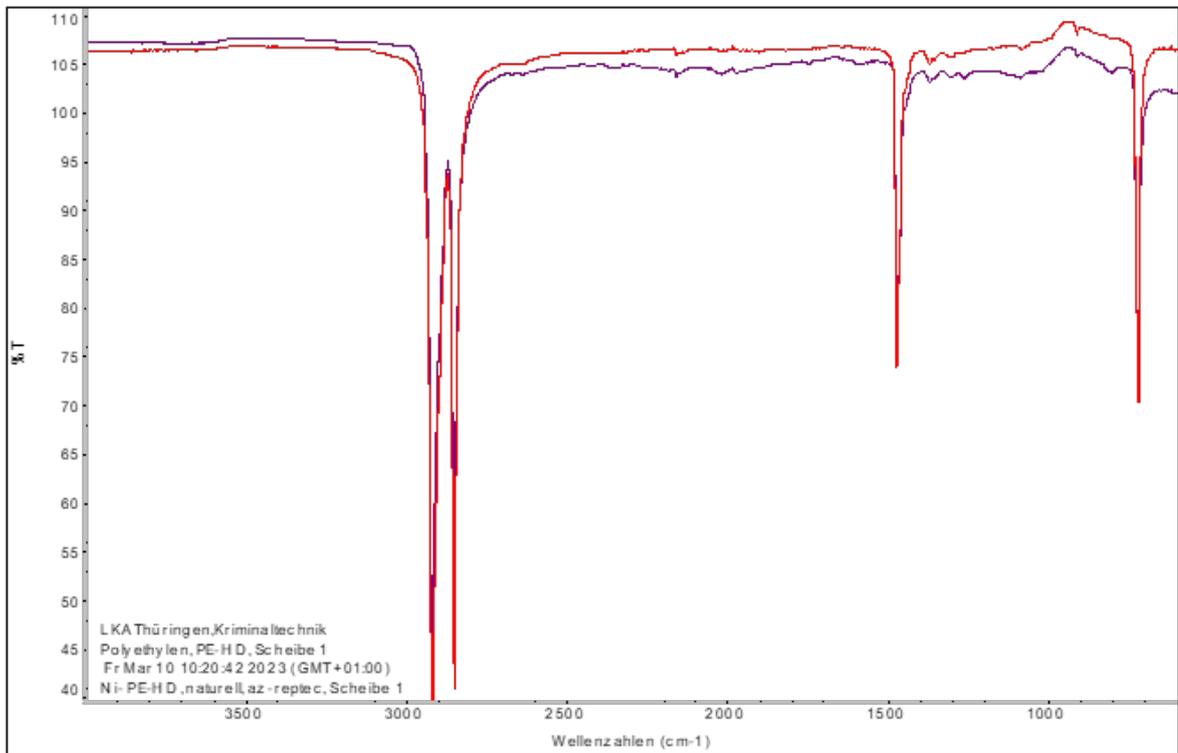
PS und ABS können auch noch voneinander abgegrenzt werden. Schaut man sich die Monomerstrukturen der beiden an, wird deutlich, dass das PS-Monomer ([Abbildung 2.12](#)) eines der drei Monomere ist, aus denen sich ABS (siehe [Abbildung 2.6](#)) zusammensetzt. Aus diesem Grund lässt sich das ABS durch seine Bestandteile Acrylnitril und Butadien von PS unterscheiden. ABS bildet eine Bande bei  $2236\text{ cm}^{-1}$  aus ([Abbildung B.1](#)), welche von der Nitril-Gruppe ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) (Vergleich [Abbildung 2.6](#)) stammt [23]. Außerdem ist eine Bande bei  $1636\text{ cm}^{-1}$  ausgebildet (Vergleich [Abbildung B.1](#)). Diese stammt von der Kohlenstoff-Doppelbindung ( $\text{C}=\text{C}$ ) des Butadiens (Vergleich [Abbildung 2.6](#)) [23].

Doch auch die Kunststoffe PE, PP und PVC, die keinen Benzolring in ihren Monomeren aufweisen, können weiter unterschieden werden. PVC hat als einziger dieser drei Kunststoffe eine Chlorbindung (C-Cl), die sich im Spektrum als Banden bei den Wellenzahlen  $613\text{ cm}^{-1}$ ,  $634\text{ cm}^{-1}$  und  $692\text{ cm}^{-1}$  [23] (Vergleich [Abbildung B.8](#)) zeigt. Die Bande bei  $1721\text{ cm}^{-1}$  ist laut dem Entscheidungsbaum (siehe [Abbildung 4.1](#)) auf eine Carbonylgruppe zurückzuführen. In diesem Projekt wurde jedoch PVC-P untersucht, das heißt es ist mit einem hohen Weichmacheranteil versehen. Diese Weichmacher (Phthalate) erzeugen die Bande bei  $1721\text{ cm}^{-1}$ . Würde reines PVC analysiert werden, würde sich keine Bande rund um den Wert  $1725\text{ cm}^{-1}$  ausbilden, so wie es auch im Entscheidungsbaum dargestellt ist (Vergleich [Abbildung 4.1](#)). Diese Bande ist ausschließlich auf den Weichmacheranteil zurückzuführen.

Auch PE und PP können unterschieden werden. Wie in [Abbildung 2.11](#) zu sehen ist, besitzt PP neben den Methylengruppen ( $\text{CH}_2$ ) auch eine Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ ) in seinem Monomer. Letztere fehlt dem PE (siehe [Abbildung 2.9](#)). Aufgrunddessen bildet PP andere Banden bei der ATRIR-Spektroskopie aus. Die PP-spezifischen, bzw. Banden der Methylgruppe, liegen bei den Wellenlängen  $1376\text{ cm}^{-1}$ ,  $1456\text{ cm}^{-1}$ ,  $2876\text{ cm}^{-1}$  und  $2950\text{ cm}^{-1}$  [23] und fehlen in den Spektren des PE's (Vergleich [Abbildung B.4](#) und [Abbildung B.5](#)).

Es wird deutlich, dass alle zehn analysierten Kunststoffe mittels **ATR-FTIR**-Spektroskopie unterschieden werden können. Die resultierenden Spektren weisen für jeden Kunststoff charakteristische Banden auf, die aus den Bindungen der jeweiligen Monomere entstehen.

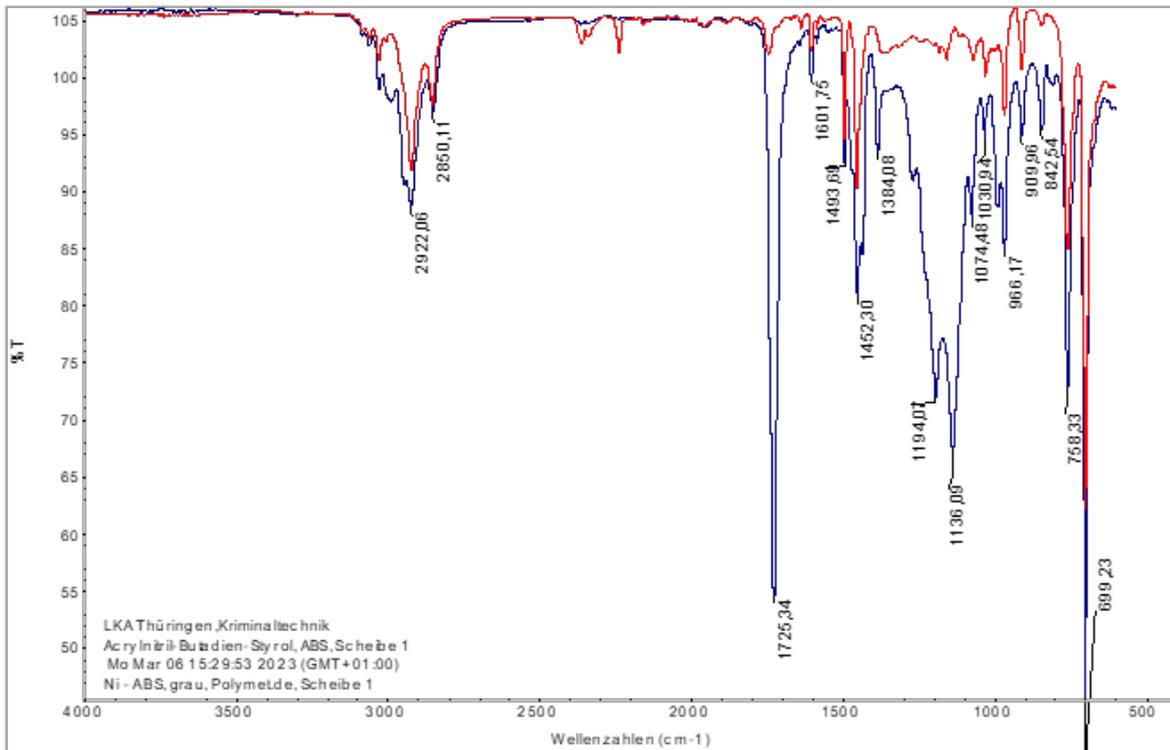
Jedoch ist in **Abbildung 4.5** sichtbar, dass sich gleiche Kunststoffarten unterschiedlicher Hersteller mittels **ATR-FTIR**-Spektroskopie nicht immer unterscheiden lassen.



**Abbildung 4.5:** Spektren von **PE**-Proben der Hersteller Polymet (violett) und az-reptec (rot) überlagert

Dabei gehört das rote Spektrum zur **PE**-Probe des Herstellers „az-reptec“ und das violette Spektrum zur **PE**-Probe des Herstellers „Polymet“.

Abbildung 4.6 zeigt außerdem, dass Proben unterschiedlicher Hersteller gleich deklariert sein können, in diesem Fall als ABS, die Spektren aber trotzdem unterschiedlich ausfallen können. Das rote Spektrum gehört zur Probe von „Polymet“ und das blaue Spektrum zu „az-reptec“. Dabei sind die Intensitäten der einzelnen Banden signifikant verschieden.



**Abbildung 4.6:** überlagerte Spektren von ABS-Proben der Hersteller Polymet (rot) und einer az-reptec-Probe (blau) mit zugeordneter Bandenlage

Es stellt sich die Frage, ob gleiche Kunststoffarten möglicherweise anhand ihrer spezifischen Bestandteile mit anderen Analysemethoden unterschieden werden können - hier am Beispiel von PE - oder gleiche Kunststoffarten die unterschiedliche Spektren aufweisen, so analysiert werden können, dass anhand der Bestandteilanalyse die Unterschiede in den ATR-Spektren erklärt werden können. Dabei ist es besonders relevant, wenn Bestandteile der Kunststoffe nicht deklariert wurden. Am Beispiel von ABS heißt das also alle Bestandteile, die weder Acrylnitril, Butadien oder Styrol zuzuordnen sind.

Dafür werden alle 10 Kunststoffe und die PE-HD- und ABS-Proben beider Hersteller pyrolysiert und in Abschnitt 4.2 ausgewertet und verglichen. Zusätzlich zu den PE-HD Proben beider Hersteller wurde vergleichsweise das PE-LD und eine handelsübliche PE-Zip-Tüte mittels Pyrolyse-GC/MS analysiert. Dadurch soll geklärt werden, ob es Unterschiede zwischen verschiedenen PE-Formen oder Alltagsgegenständen aus PE gibt.

## 4.2 Pyrolyse-Chromatogramme

### 4.2.1 Methodenentwicklung

Um Chromatogramme zu erhalten, die verwertbare und aussagekräftige Peaks aufweisen, musste eine passende Analyseverfahren entwickelt werden. Dabei wurden die Parameter Messzeit, Temperatur, Probenmenge, Split, Scan Rate des MS und die Verwendung von Glaswolle angepasst.

Die Veränderungen der einzelnen Parameter sind in [Tabelle 4.1](#) dargestellt und werden im Folgenden am Beispiel des untersuchten Polymers [PC](#) erläutert.

**Tabelle 4.1:** Parameter Methodenentwicklung 1-7

Methode	Messzeit	Pyrolyse-temperatur	Probenmenge	Split	Scan Rate MS*	Glaswolle
1	40 min.	550 °C	≈ 100 µg	25	N=3	nein
2	40 min.	550 °C	≈ 100 µg	100	N=3	ja
3	40 min.	550 °C	≈ 100 µg	300	N=3	ja
4	40 min.	550 °C	≈ 100 µg	500	N=3	ja
5	40 min.	550 °C	≈ 100 µg	300	N=2	ja
6	40 min.	550 °C	≈ 100 µg	500	N=2	ja
7	40 min.	750 °C	≈ 100 µg	500	N=2	ja

\* N=3: 781 u/s, N=2: 1562 u/s

Daraus geht hervor, dass nur bei der ersten Methode keine Glaswolle in den Probenköpfchen verwendet wurde, danach jedoch bei jeder Methode. Die Glaswolle verhindert, dass beim „herrausschießen“ des Köpfchens eventuelle Rückstände in dem Pyrolyseofen verteilt werden und somit die nächste Messung beeinflussen, da diese ebenfalls pyrolysiert würden. Durch die Glaswolle werden Rückstände der Proben mit dem Köpfchen aus dem Pyrolyseofen entfernt.

Während der Methodenentwicklung wurde die Probenmenge von ca. 100 µg nicht verändert, da mit der verwendeten Waage Massen unterhalb dieses Wertes nur noch ungenau eingewogen werden konnten.

Über die Messzeit wird gesteuert, dass die Probensubstanzen komplett von der Säule eluieren und nicht mit in die nächste Messung verschleppt werden. Diese wurde direkt am Anfang auf 40 Minuten gesetzt und während der Methodenentwicklung nicht verändert. Die Chromatogramme wurden dahingehend jeweils untersucht. In den Messungen dieses Projekts sind Peaks jedoch maximal bis zu einer Retentionszeit von 31 Minuten in der ersten Messung (Methode 1) aufgetreten (Vergleich [Abbildung 4.7](#)). Bei den folgenden Parametereinstellungen befindet sich der letzte ausgeprägte Peak immer bei einer Retentionszeit von ca. 20,5 Minuten (Vergleich [Abbildung C.2](#) - [Abbildung C.7](#)), sodass die Messzeit nicht verändert werden musste.

Der Split dagegen wurde von der ersten Methodeneinstellung bis zur vierten immer weiter erhöht, um die Probenmenge, die auf die Säule gelangt, zu verringern.

Abbildung 4.7 zeigt das Chromatogramm, gemessen mit den Einstellungen der ersten Methode. Es treten viele Peaks mit hoher Intensität auf, zwischen denen deutliche Untergrundsignale erkennbar sind (siehe vergrößerter Ausschnitt [Abbildung C.1](#)).

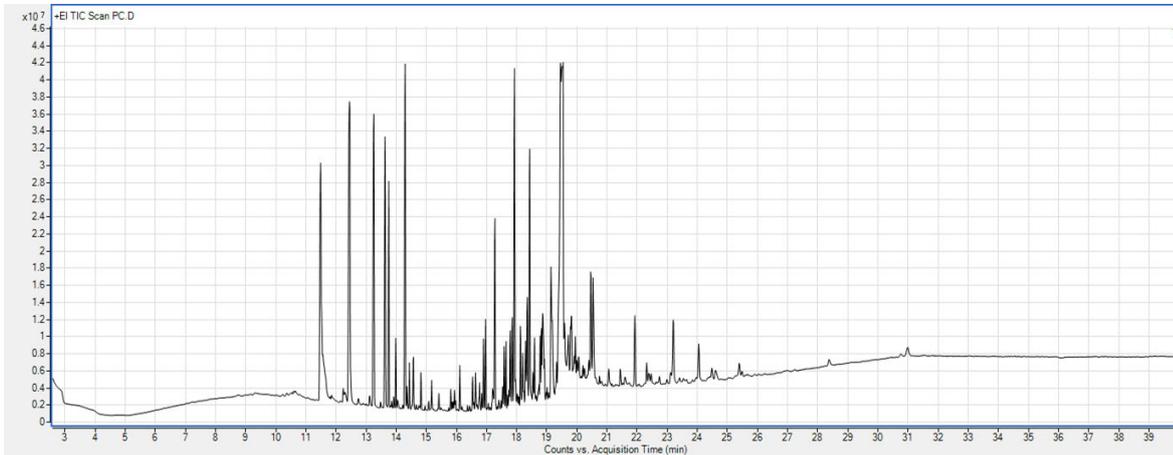


Abbildung 4.7: komplettes Chromatogramm der ersten PC-Messung mit Methode 1

Der Peak mit Retentionszeit von 19,5 Minuten zeigt ein Plateau (Vergleich [Abbildung 4.8](#)), anstatt einer Gauss-Verteilung, wie sie bei einem Idealpeak zu erwarten wäre. Das deutet darauf hin, dass der Detektor durch einen zu großen Ionenstrom übersättigt ist. Dabei handelt es sich um den Hauptbestandteil von PC - Bisphenol A (siehe [Unterabschnitt 2.1.2](#)).

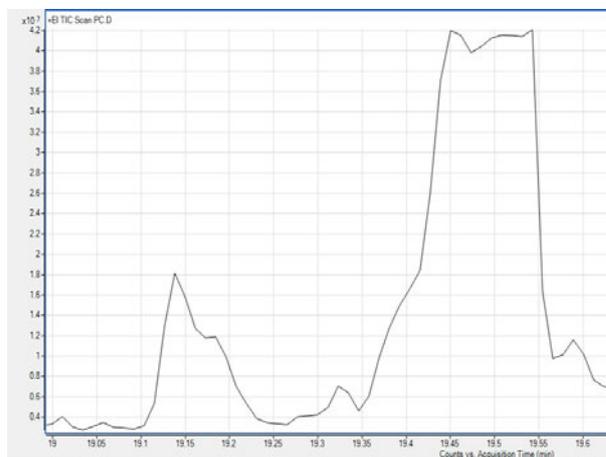


Abbildung 4.8: Bisphenol A Peak - Methode 1

Abbildung 4.9 - Abbildung 4.11 zeigt den Bisphenol A-Peak mit den Spliteinstellungen der jeweiligen Methode. Der Verlauf der Peakausschnitte zeigt, dass die Splitanpassung die gewünschte Änderung, schmalere und schärfere Peaks zu erhalten, bewirkt (Vergleich Abbildung C.2 - Abbildung C.3).

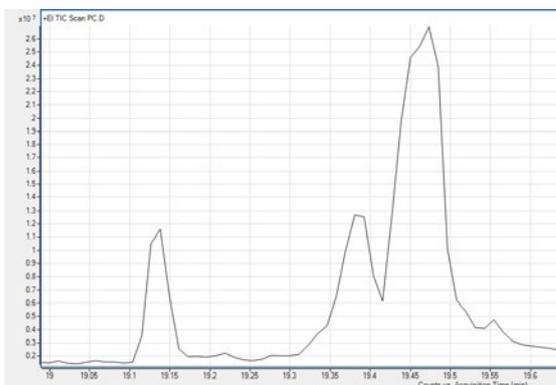


Abbildung 4.9: Bisphenol A Peak - Methode 2

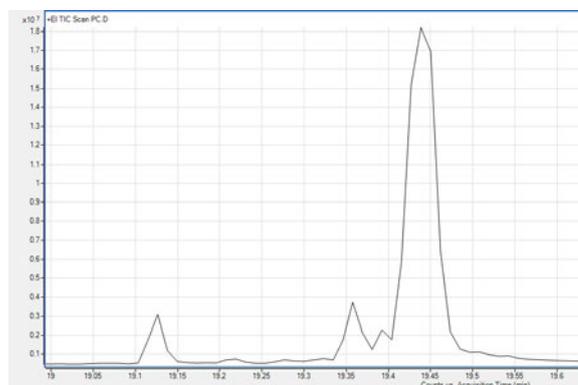


Abbildung 4.10: Bisphenol A Peak - Methode 3

Da der Detektor jedoch immer noch übersättigt ist, was ursächlich für eine schlechte Peakform ist, wurden ab Methode 5 zwei Parameter verändert. Die sogenannte Scan Rate wurde in der fünften Methode von N=3 auf N=2 erhöht. Eine höhere Scan Rate bewirkt, dass mehr Scans pro Sekunde durchgeführt werden. Dadurch verarbeitet der Detektor weniger Ionen pro Scan, wodurch mehr Datenpunkte mit geringerer Intensität generiert werden. Aufgrund der Erhöhung der Scan Rate, wurde der Split in Methode 5 wieder auf 300 gesenkt, um zu testen, ob eine höhere Scan Rate ausreicht, um verwertbare Peaks zu erhalten.

Vergleicht man nun den Bisphenol A-Peak (siehe Abbildung 4.12) mit dem der vorherigen Methode (siehe Abbildung 4.11) wird deutlich, dass der Peak wieder eine schlechtere Peakform (ein kleines Plateau im Peakmaximum) aufweist.

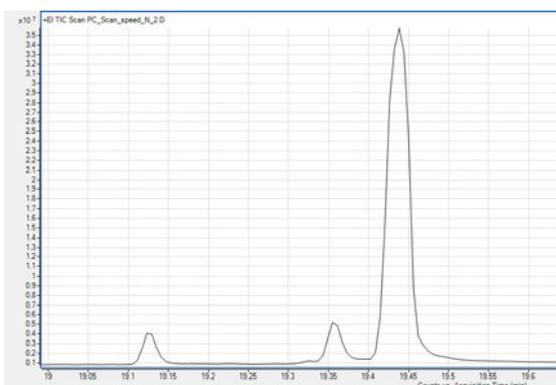


Abbildung 4.11: Bisphenol A Peak - Methode 4

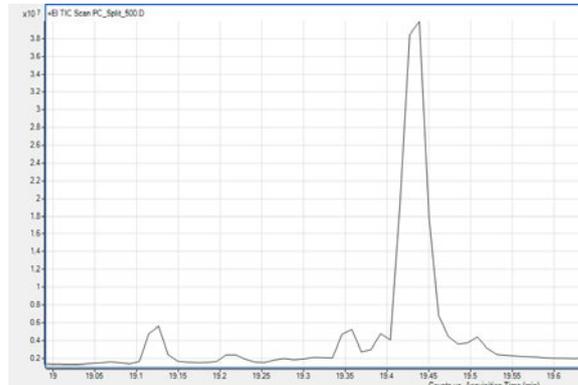
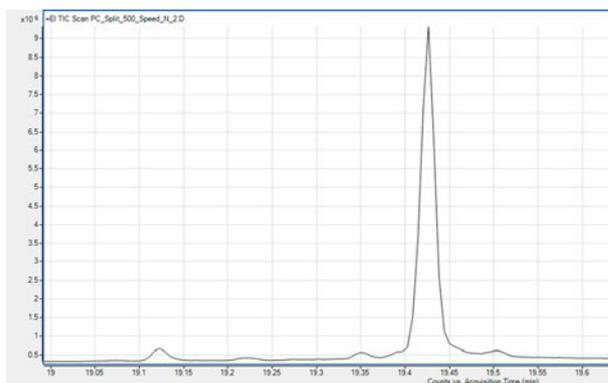


Abbildung 4.12: Bisphenol A Peak - Methode 5

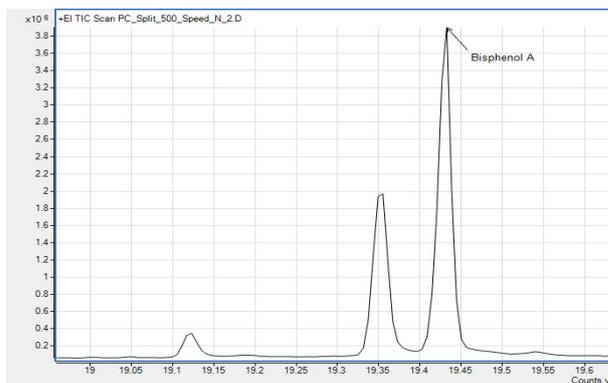
Deswegen wurde anschließend der Split wieder auf 500 gesetzt, die Scan Rate aber bei  $N=2$  belassen. Der Peak ist dabei noch schmaler und schärfer (Vergleich [Abbildung 4.13](#)) als bei den Methodeneinstellungen vier. Die Intensitäten der Peaks sind aufgrund der Erhöhung des Splits und der Scan Rate deutlich geringer geworden (z.B. bei den Retentionszeiten 14 Min., 14.5 Min. - 15.2 Min., 17.5 Min. - 17.7 Min., 18 Min. - 19 Min.). Dagegen ist die Intensität des Bisphenol A's während der Methodenentwicklung annähernd gleich geblieben (Vergleich [Abbildung C.1](#) - [Abbildung C.6](#)), da die Grenze der Intensitätserfassung des Systems, durch zu viel Substanz die an den Detektor gelangt ist, bis zur Methodeneinstellung 6 immer überschritten wurde.



**Abbildung 4.13:** Bisphenol A Peak - Methode 6

Die Einstellungen der Methode 6 werden fortan für Messungen bei 550 °C als Standard eingesetzt.

Die Parameter der Methode 6 wurden auch für 750 °C getestet. [Abbildung 4.14](#) zeigt den Bisphenol A-Peak für diese Einstellungen. Die Peakform ist ähnlich der bei 550 °C, allerdings nur halb so intensiv.



**Abbildung 4.14:** Bisphenol A Peak - Methode 7

Bei 750 °C weist der Peak eine Signalstärke von ca.  $3,8 \cdot 10^6$  counts und bei 550 °C ca.  $9 \cdot 10^6$  counts (Vergleich [Abbildung C.6](#) und [Abbildung C.7](#)) auf. Der Peak unmittelbar vor dem Bisphenol A, welcher anhand seines Massenspektrums jedoch keiner Substanz eindeutig zugeordnet werden kann, ist bei 750 °C sehr deutlich ausgeprägt.

Dieser Peak ist auch schon während der Methodenentwicklung bei 550 °C aufgetreten, war allerdings mit den finalen Methodenparametern kaum noch ausgeprägt. Die hohe Intensität, verglichen mit der des Bisphenol A, hängt mit der höheren Pyrolysetemperatur zusammen. Je höher diese ist, in desto kleinere Bruchstücke werden die Polymerketten geteilt.

Diese unterschiedliche Ausprägung von Peaks und die Ausprägung anderer Bruchstücke ziehen sich durch das gesamte Chromatogramm (Abbildung C.7 verglichen mit Abbildung C.6).

Dieser Unterschied zwischen den Chromatogrammen gleicher Substanzen (PC) bei unterschiedlichen Temperaturen ist, wie oben beschrieben, erklärbar. Die Einstellungen der Methode 6 können somit auch für Messungen bei 750 °C (Methode 7) übernommen werden und als Standardwerte eingesetzt werden.

Vergleicht man zum Abschluss noch die beiden Chromatogramme über die komplette Messzeit von 40 Minuten (Abbildung 4.7 und Abbildung 4.15), wird deutlich, dass die Messung mit den finalen Methodenparametern weniger Untergrundsignale zwischen den Peaks aufweist, der Untergrund (die Basislinie) von ca.  $0,8 \cdot 10^7$  counts (Abbildung 4.7) auf ca.  $0,5 \cdot 10^6$  counts (Abbildung 4.15) gesunken ist und der Detektor nicht mehr übersättigt ist, sodass gute Peakformen resultieren.

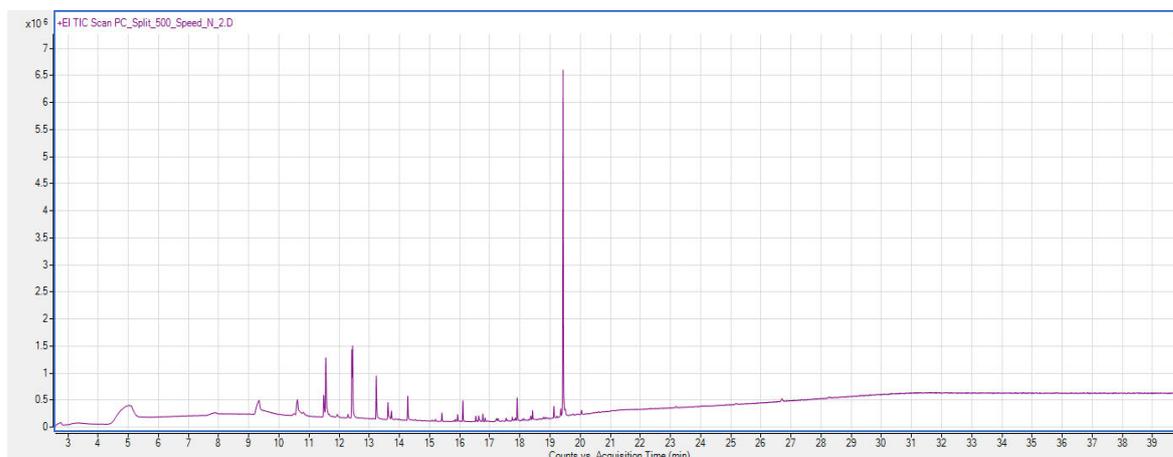


Abbildung 4.15: komplettes Chromatogramm der PC-Messung mit der finalen Methode (6)

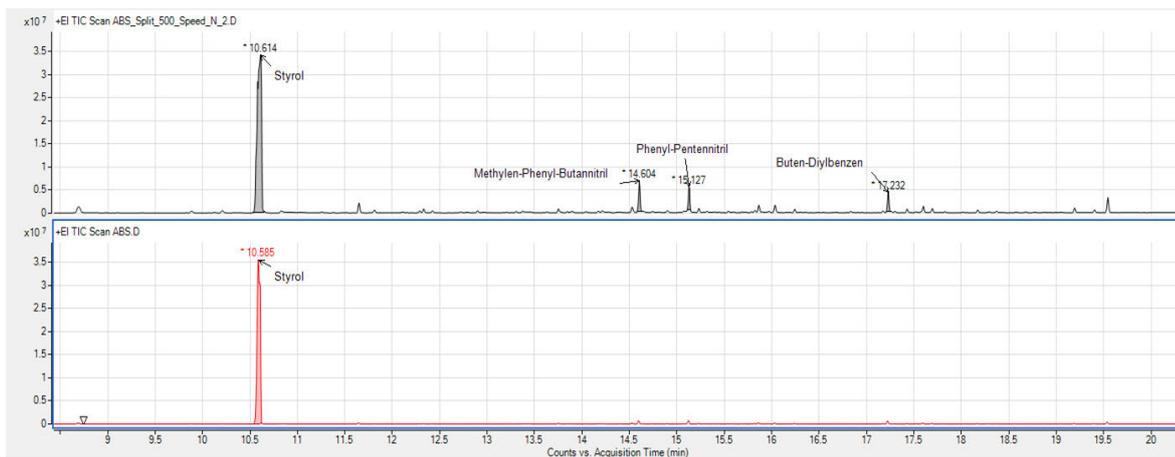
Die Messungen für dieses Projekt werden fortan mit den Standardparametern Split 500, Scan Rate N=2, Messzeit 40 Minuten, Glaswolle und Pyrolysetemperatur entweder 550 °C oder 750 °C durchgeführt.

#### 4.2.2 Einführen eines Standards als Referenzmessung für folgende Proben

Wie in Unterabschnitt 4.2.1 beschrieben, bewirken unterschiedliche Pyrolysetemperaturen die Spaltung der Polymerketten in unterschiedliche Längen. Je nach Pyrolysetemperatur werden also verschiedene Substanzen abgespalten, wodurch andere Informationen über die Bestandteile eines Polymers geliefert werden. Deshalb ist es wichtig zu wissen, welche Temperaturen, für die zehn zu analysierenden Kunststoffe, bestimmte Informationen liefern und welche ggf. verloren gehen.

Um die Messungen bei 550 °C und 750 °C vergleichen zu können, muss jedoch zuerst ein Standard für Referenzmessungen eingeführt werden. Dabei geht es darum, dass Messungen die an unterschiedlichen Tagen oder sogar Wochen bzw. Monaten durchgeführt werden nicht zwangsläufig unter denselben Bedingungen realisiert werden. Diese Bedingungen betreffen Verunreinigungen der Bauteile innerhalb des Systems. Besonderen Einfluss hat das innerhalb des Injektors bzw. Pyrolysators und der Ionenquelle des MS. Sind diese Teile mit vielen Anhaftungen versehen, sinkt die Empfindlichkeit des Geräts und der Messungen, wodurch sich die Signalintensitäten verringern. Der Zustand und das Alter der Trennsäule können darauf ebenfalls Einfluss nehmen.

Gezeigt hat sich dieser Unterschied der Signalintensitäten bei zwei Messungen von ABS. Diese wurden 2 Tage versetzt, jedoch mit der gleichen Methode, durchgeführt. [Abbildung 4.16](#) zeigt die Chromatogramme der beiden Messungen im direkten Vergleich. Styrol, einer der drei Hauptbestandteile von ABS, zeigt sich in den Chromatogrammen der Pyrolyse-GC/MS deutlich in einem intensiven Peak bei einer Retentionszeit von 10,6 Minuten. Dieser Peak hat in beiden Messungen die (annähernd) gleiche Intensität, da der Detektor, durch zu viel/e ankommende Substanz/Ionen, in beiden Messungen gesättigt ist. Die anderen Peaks, wie z.B. bei 14,6 Minuten - Methylphenyl-Butannitril, 15,1 Minuten - Phenyl-Pentennitril und 17,2 Minuten - Buten-Diylbenzen (oberes, schwarzes Chromatogramm), sind dagegen in der später durchgeführten Messung (unteres, rotes Chromatogramm) kaum noch ausgeprägt.



**Abbildung 4.16:** Ausschnitt zweier ABS-Messungen unterschiedlicher Tage im Vergleich

Um Messungen, die zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt wurden, trotzdem vergleichen zu können, ist ein Standard als Referenzmessung für folgende Proben, der vor jeder eigentlichen Messung durchgeführt wird, nötig. Referenzmessung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass ein Material festgelegt wird, welches gut abgegrenzte und im besten Fall keine geteilten Peaks (Split-Peaks) aufweist, sodass diese hinsichtlich ihrer Retentionszeit und Substanzzuordnung eindeutig charakterisiert werden können. Dafür wurde das Buch „Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers – Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates – [24]“ als Referenzliteratur herangezogen. Bei der Auswahl der Substanzen, die künftig für die Referenzmessung standardmäßig analysiert werden wurde dieses Buch als Grundlage verwendet. Die Retentionszeiten der Referenzliteratur weichen jedoch von denen in diesem Projekt ab, da unterschiedliche Trennsäulen verwendet wurden.

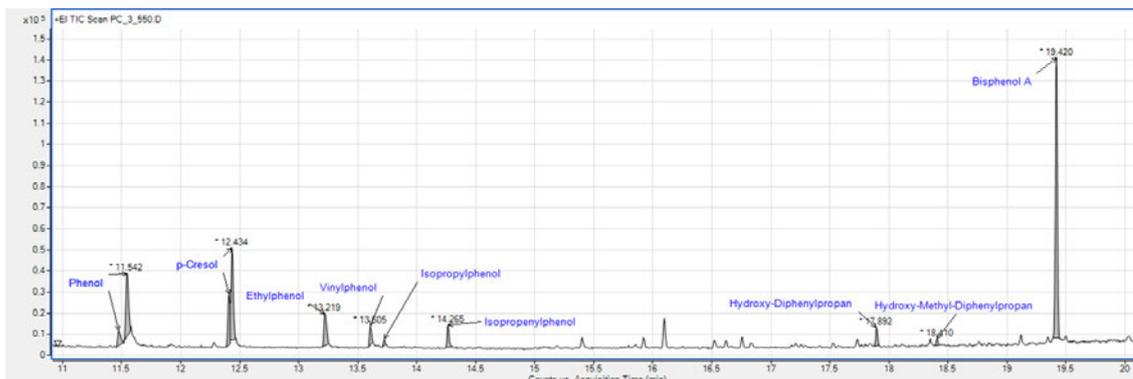
Nachdem alle zehn Polymere bei 550 °C und 750 °C mittels Pyrolyse-GC/MS analysiert wurden, wurden die Chromatogramme auf folgende Parameter untersucht: Peakform, eindeutige Zuordnung der Massenspektren einzelner Peaks zu Substanzen und Vorhandensein aller in der Referenzliteratur [24] gelisteten Substanzen. Für dieses Projekt wurde schließlich auf Grundlage der Chromatogramm-Analysen PC als Referenzmessungs-Standard ausgewählt. Die 550 °C Messung weist zwar jeweils einen Split-Peak der Substanzen Phenol und *p*-Cresol auf, sowie die 750 °C Messung bei den Substanzen *p*-Cresol und Ethylphenol, jedoch erfüllt es die genannten Bedingungen, unter den zehn analysierten Kunststoffen, am besten.

Um die Ergebnisse zu bestätigen, wurde das PC erneut durch mehrmalige Messungen an unterschiedlichen Tagen, mit jeweils drei Messungen bei 550 °C und 750 °C, analysiert. Die Messungen bestätigten die Ergebnisse aus der Referenzliteratur [24].

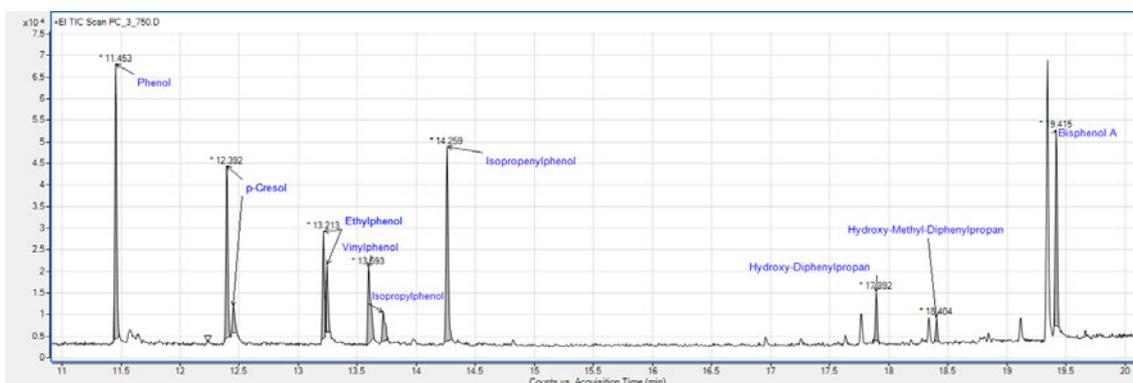
Die charakteristischen Substanzen, die anhand der Referenzliteratur [24] ausgewählt wurden, sind mit ihren dazugehörigen Retentionszeiten in [Tabelle 4.2](#) aufgelistet (Vergleich [Abbildung 4.17](#) für 550°C und [Abbildung 4.18](#) für 750°C). Diese treten für PC bei der entsprechenden Pyrolysetemperatur immer an den genannten Retentionszeiten auf. Werden Substanzvergleiche durchgeführt, kann zuerst die PC-Referenzmessung der verschiedenen Messtage verglichen werden und die Unterschiede/Abweichungen für eine bessere Vergleichbarkeit auf die anderen Messungen übertragen werden.

**Tabelle 4.2:** Retentionszeiten [min] charakteristischer Substanzen in PC für 550°C und 750°C

Substanz	Retentionszeit [min] bei 550°C	Retentionszeit [min] bei 750°C
Phenol	11,48 + 11,54	11,45
p-Cresol	12,41 + 12,43	12,39 + 12,45
Ethylphenol	13,22	13,21 + 13,24
Vinylphenol	13,51	13,59
Isopropylphenol	13,72	13,72
Isopropenylphenol	14,27	14,26
Hydroxy-Diphenylpropan	17,89	17,89
Hydroxy-Methyl-Diphenylpropan	18,41	18,40
Bisphenol A	19,42	19,42



**Abbildung 4.17:** PC-Chromatogramm-Ausschnitt bei 550°C mit benannten Substanzen zu jeweiliger Retentionszeit als Standardmessung

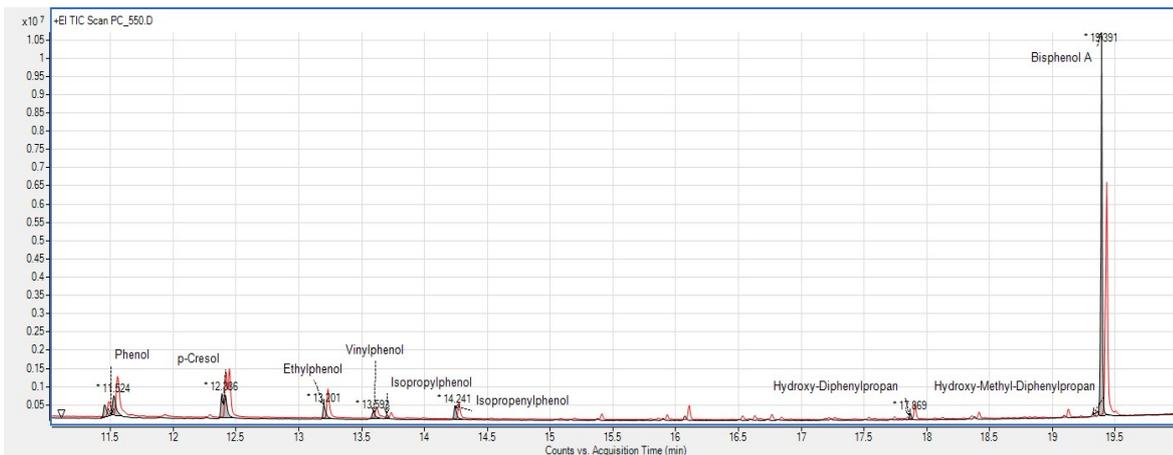


**Abbildung 4.18:** PC-Chromatogramm-Ausschnitt bei 750°C mit benannten Substanzen zu jeweiliger Retentionszeit als Standardmessung

### 4.2.3 Vergleich von Messungen bei 550 °C und 750 °C Pyrolysetemperatur

Um die Messungen der zehn untersuchten Kunststoffe (siehe [Unterabschnitt 2.1.2](#)) vergleichen zu können, wurde der das PC als Referenzmessung vor jeder Messreihe analysiert. Diese Messung des PC's wurde dabei jeweils bei 550 °C durchgeführt und verglichen.

Die Auswertung der Chromatogramme zeigt, dass die Peaks der Messung vor der 750 °C Messreihe (schwarz) minimal kürzere Retentionszeiten aufweist, als die PC-Messung die vor der 550 °C Messreihe (rot) durchgeführt wurde (Vergleich [Abbildung 4.19](#)). Diese kürzeren Retentionszeiten deuten darauf hin, dass die Säule im Zeitraum zwischen den Messungen an Trennleistung verloren hat, da alle anderen Parameter gleich geblieben sind.



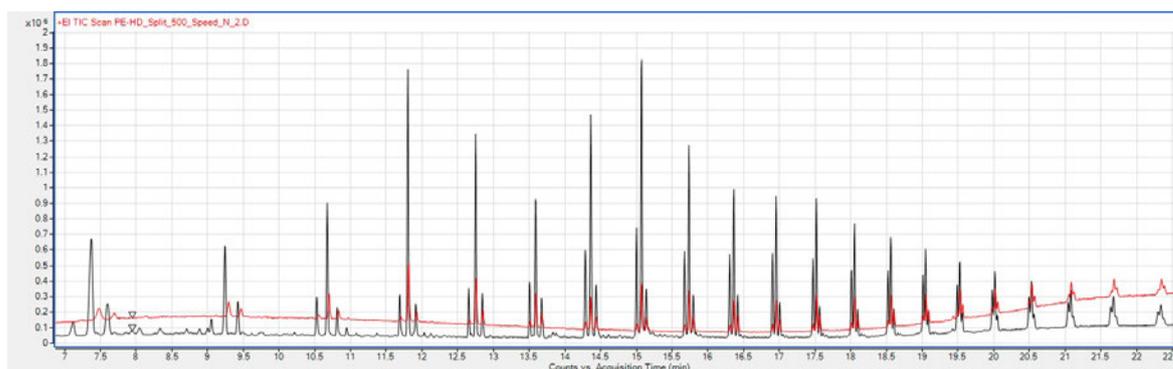
**Abbildung 4.19:** Chromatogrammausschnitte PC-Referenzmessung im Vergleich bei 550 °C Pyrolysetemperatur an unterschiedlichen Messtagen

Die Peakintensitäten beider Chromatogramme unterscheiden sich minimal, wobei das genaue Verhältnis für den Vergleich der unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen zu vernachlässigen ist. Die Erklärung dafür folgt im übernächsten Absatz. Relevant ist, dass die Messung vor den 750 °C (schwarz) weniger intensiv ist als die andere. Einzige Ausnahme bildet dabei der Bisphenol A-Peak, der deutlich intensiver ist.

In beiden Messungen sind die in [Unterabschnitt 4.2.2](#) festgelegten Substanzen eluiert (Vergleich [Abbildung 4.19](#) mit [Abbildung 4.17](#)).

Im Folgenden werden die Messungen mit einer Pyrolysetemperatur von 750 °C schwarz und die 550 °C Messungen rot dargestellt.

Vergleicht man nun die Messungen der zehn Kunststoffe bei den unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen von 550 °C und 750 °C, ist eine minimale Verschiebung der Retentionszeiten zu beobachten (beispielhaft dafür [PE-HD Abbildung 4.20](#) und [PE-LD Abbildung C.10](#)). Die Peaks der 750 °C Messungen treten zwar eher auf, jedoch hat der [PC-Standard](#) aufgezeigt, dass die Substanzen der Messung, die zu der 750 °C Messreihe gehört, bei gleicher Pyrolysetemperatur ebenfalls eher eluiert (Vergleich [Abbildung 4.19](#)). Dieser vermeintliche Unterschied zwischen den 550 °C- und 750 °C-Messungen ist somit durch die Abnahme der Trennleistung der Säule, die sich bereits in der Referenzmessung zeigte, relativiert.

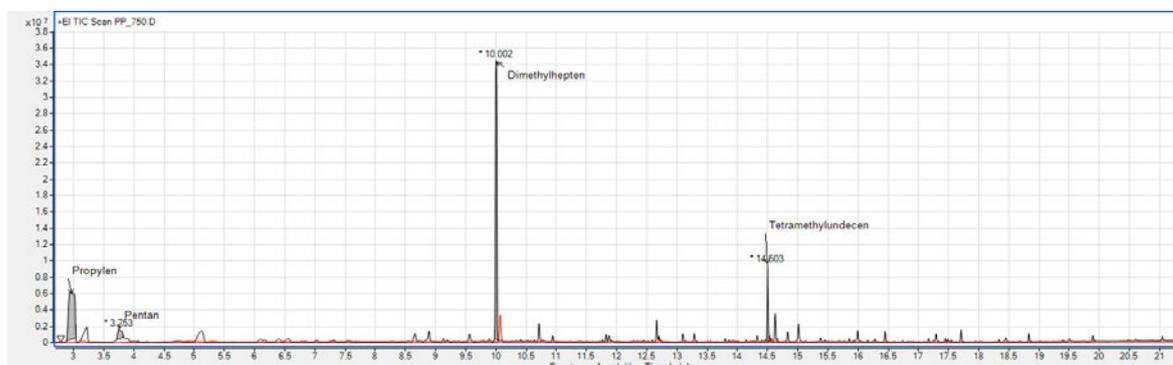


**Abbildung 4.20:** PE-HD-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)

Die Signale der 750 °C Messungen sind viel intensiver, als die der 550 °C Messungen (Vergleich beispielhaft [Abbildung 4.21](#)). Aufgrund der höheren Pyrolysetemperatur werden die Polymerketten in unterschiedliche Bruchstücke getrennt, wodurch höhere und teilweise andere Signale erzeugt werden.

Deswegen kann die [PC](#) Referenzmessung zum Intensitätsvergleich mit anderen Polymeren nur bei gleichen Pyrolysetemperaturen herangezogen werden. Die Intensitäten von z.B. 750 °C Messungen müssen somit mit einer 750 °C [PC](#) Referenzmessung verglichen werden.

Der Vergleich beider 550 °C [PC](#) Referenzmessungen (Vergleich [Abbildung 4.19](#)) vor den beiden Messreihen mit unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen dient somit lediglich der Feststellung sinkender Empfindlichkeiten der Analysegeräte aufgrund von Verschmutzungen und altersbedingt sinkender Trennleistung der Säule.

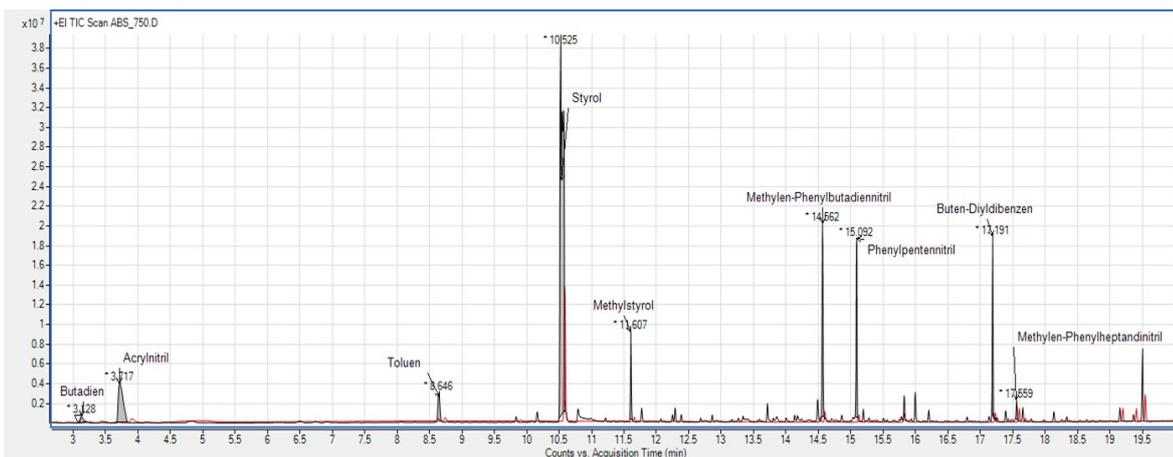


**Abbildung 4.21:** PP-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)

Für die Wahl der Substanzen die identifiziert werden sollten, wurden alle Chromatogramme zuerst auf Grundlage der Referenzliteratur [24] ausgewertet. Die in der Referenzliteratur charakterisierten Substanzen wurden, sofern vorhanden, benannt. Die minimale Verschiebung der Retentionszeiten (siehe [Tabelle 4.3](#)) wird am Beispiel von [ABS](#) verdeutlicht (siehe [Abbildung 4.22](#)). Wie bereits erklärt, ist dies vermutlich einer Abnahme der Trennleistung der Säule geschuldet und wirkt sich im Sekundenbereich auf die Retentionszeiten aus. Im Chromatogramm ist neben diesem Unterschied ebenfalls der Intensitätsunterschied erkennbar (siehe [Abbildung 4.22](#)).

**Tabelle 4.3:** Substanzen in [ABS](#) mit den zugehörigen Retentionszeiten [min]

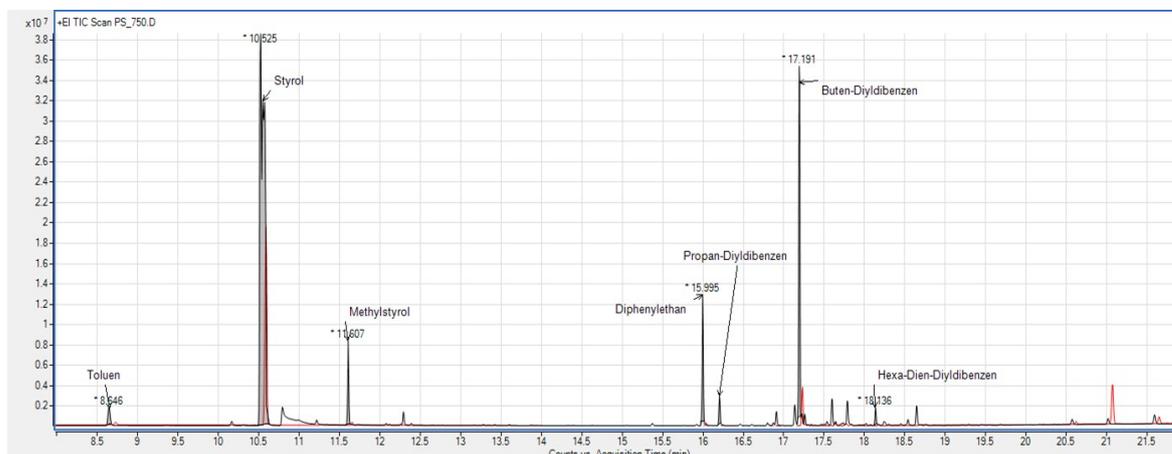
Substanz	Retentionszeit [min]
Butadien	3,13
Acrylnitril	3,72
Toluol	8,65
Styrol	10,53
Methylstyrol	11,61
Methylen-Phenylbutannitril	14,56
Phenylpentennitril	15,09
Buten-Diylidibenzen	17,19
Methylen-Phenylheptandinitril	17,56



**Abbildung 4.22:** [ABS](#)-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz) mit benannten Substanzen der 750 °C Messung

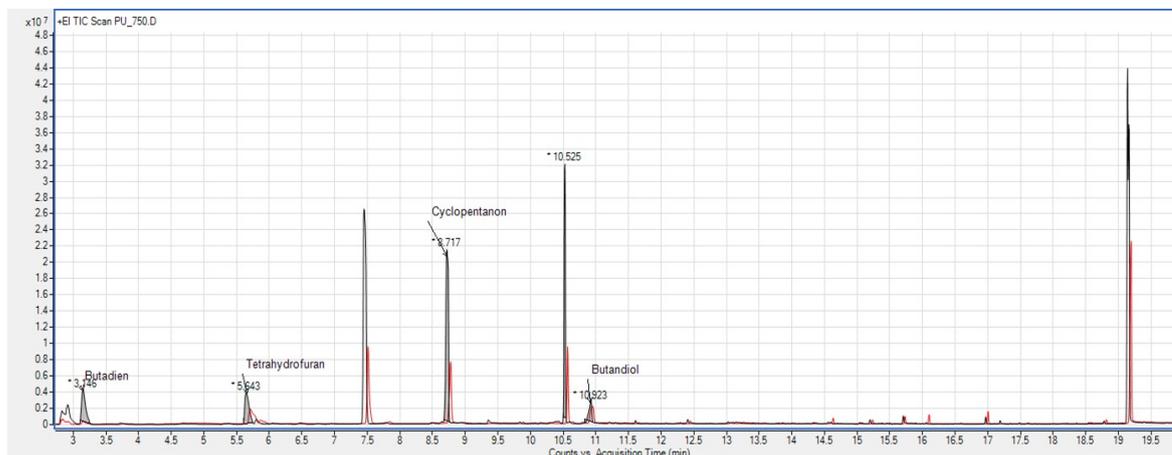
Es wurde versucht weitere markante Peaks zu identifizieren und einer Substanz zuzuordnen, sofern eine Übereinstimmung mit den Massenspektren der hinterlegten Datenbanken vorlag. Alle Substanzen die in den 550 °C Messungen massenspektrometrisch zugeordnet werden konnten, wurden auch in den 750 °C Messungen nachgewiesen.

Verglichen mit der 550 °C Messreihe entstehen bei den 750 °C Messungen zusätzliche Peaks, da die Polymerketten bei höheren Pyrolysetemperaturen anders aufgespalten werden. Dies ist bei den Kunststoffen ABS (siehe [Abbildung 4.22](#)), PA-6 (siehe [Abbildung C.8](#)), PP (siehe [Abbildung 4.21](#)) und mit zusätzlichen Peaks sehr geringer Intensität bei PC (siehe [Abbildung C.9](#)), PMMA (siehe [Abbildung C.11](#)) und PS (siehe [Abbildung 4.23](#)) der Fall. Die Intensitäten dieser Peaks sind jedoch so niedrig, dass sie im Verhältnis zu den anderen Substanzen von geringer Relevanz sind.



**Abbildung 4.23:** PS-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)

Es gibt jedoch auch Polymere, die bei beiden Pyrolysetemperaturen, abgesehen von der Intensität, fast ausnahmslos die gleichen Peaks/Substanzen eluieren. Von den in diesem Projekt analysierten Kunststoffen trifft das auf PE-LD (siehe [Abbildung C.10](#)), PE-HD (siehe [Abbildung 4.20](#)), TPU (siehe [Abbildung 4.24](#)) und PVC-P (siehe [Abbildung C.12](#)) zu.



**Abbildung 4.24:** TPU-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)

#### 4.2.4 Vergleich PE-HD und ABS unterschiedlicher Hersteller

Während der Kunststoffanalyse mittels ATR-Spektroskopie ergaben sich bei zwei verschiedenen Kunststoffen Auffälligkeiten. PE-HD konnte anhand der Spektren nicht von PE-LD unterschieden werden (Vergleich [Abbildung 4.5](#)) und die ABS-Spektren zweier Proben unterschiedlicher Hersteller wichen stark voneinander ab, wobei die Ursachen in Bezug auf die Unterschiede nicht geklärt werden konnten.

Deshalb gilt zu klären, ob diese Polymere durch eine andere Analysemethode - die Pyrolyse-GC/MS - unterscheidbar sind und die Bestandteile, die beide Proben unterscheiden, so aufgetrennt werden können, dass sie anhand ihrer Massenspektren Substanzen zugeordnet werden können. Im Zuge dessen werden neben dem Vergleich von PE-LD mit PE-HD des Herstellers Polymet noch eine weitere PE-HD-Probe des Herstellers az-reptec und eine handelsübliche PE-Zip-Tüte analysiert und verglichen. Es soll ermittelt werden, ob unterschiedliche Formen, in denen PE eingesetzt wird, Unterschiede aufzeigen.

#### 4.2.4.1 Mittels ATR-FTIR-Spektroskopie nicht unterscheidbare PE-Spektren

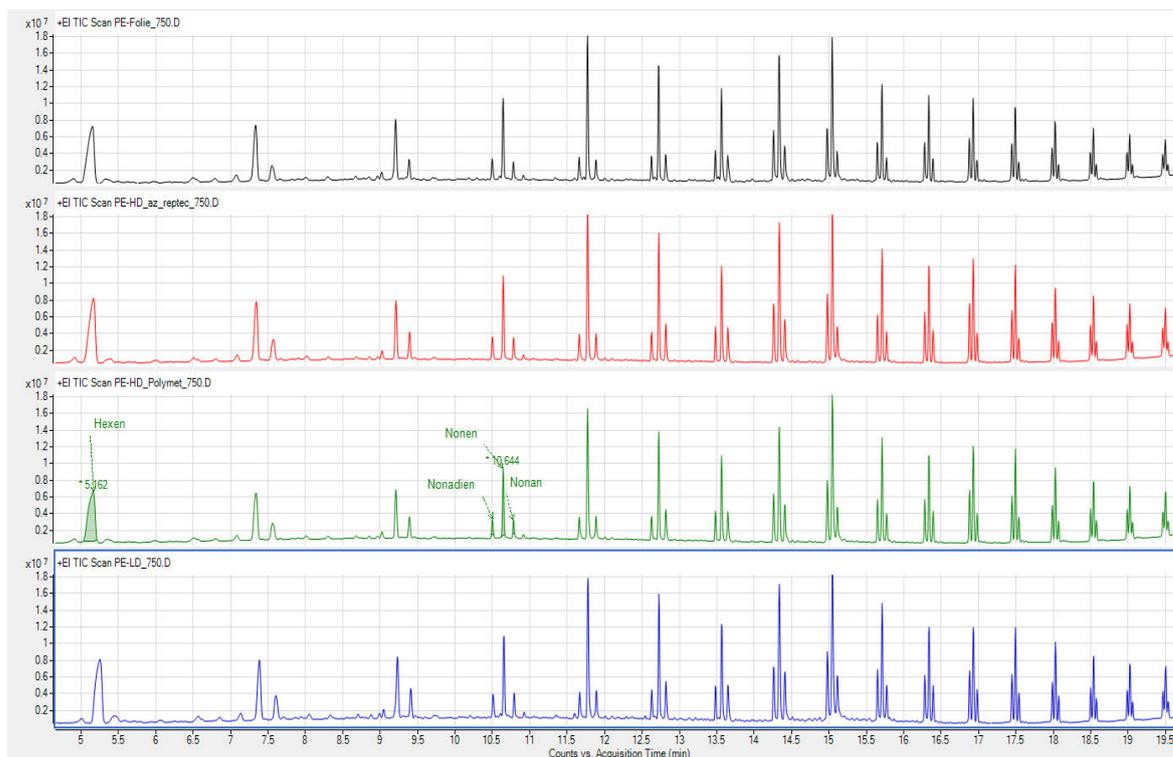
Durch die Pyrolyse verschiedener PE-Proben soll untersucht werden, ob diese Unterschiede aufweisen, die mittels ATR-FTIR-Spektroskopie nicht erkannt werden können.

Dafür wurden alle vier Proben - PE-LD, PE-HD Polymet, PE-HD az-reptec und eine PE-Zip-Tüte - jeweils bei 550 °C und 750 °C pyrolysiert und anschließend mittels GC/MS analysiert. Auch von diesen Proben wurden jeweils ca. 100 µg eingewogen.

PE ist aus n-Ethylen-Monomeren ( $C_2H_4$ ) aufgebaut. Diese Polymerkette spaltet sich abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Bruchstücken in unterschiedliche Substanzen auf.

Bei den Substanzen handelt es sich jeweils um ein Alkadien ( $CH_2=CH(CH_2)_nCH=CH_2$ ), ein Alken  $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$  und ein Alkan ( $CH_3(CH_2)_nCH_3$ ), welche als 3 Peaks ausgebildet werden (Vergleich [Abbildung C.13](#) für 550 °C und [Abbildung 4.25](#) für 750 °C). Bei zu kurzer Retentionszeit sind nur ein oder zwei Peaks erkennbar, da die Substanzen auf der Säule noch nicht voneinander getrennt werden können, deswegen zusammen eluieren und sich im Chromatogramm überlagern. Ab einer gewissen Länge der Bruchstücke, die von der Pyrolysetemperatur abhängig ist, können die Substanzen nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden und überlagern sich ebenfalls, sodass bei großen Bruchstücken nur noch ein Peak erkennbar ist.

Die aus der Pyrolyse-GC/MS resultierenden Chromatogramme der vier PE-Proben weisen für beide Pyrolysetemperaturen keine signifikanten Unterschiede auf, sodass auch keine genaueren Aussagen zu den Proben getroffen werden können, als das es sich dabei um PE handelt.



**Abbildung 4.25:** Vergleich von PE-HD-Proben der Hersteller „Polymet“ (grün) und „az-reptec“ (rot) mit einer PE-LD-Probe des Herstellers „az-reptec“ (blau) und einer PE-Zip-Tüte (schwarz), jeweils pyrolysiert bei 750 °C

#### 4.2.4.2 Mittels ATR-FTIR-Spektroskopie unterschiedliche ABS-Spektren

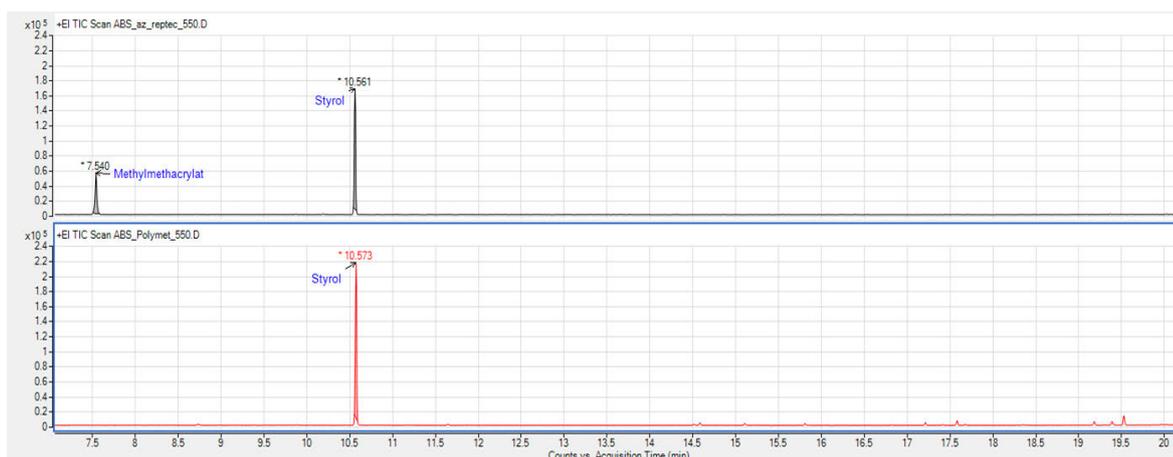
Die ATR-Spektren beider ABS-Proben weisen unterschiedliche Banden auf (siehe [Abbildung 4.6](#)), die keinen funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Deshalb wurden beide Proben mittels Pyrolyse-GC/MS analysiert. Dafür wurden auch hier beide Proben jeweils bei 550 °C und 750 °C pyrolysiert und die Mengen für diese Gegenüberstellung abgewogen (siehe [Tabelle 4.4](#)), um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Mittels Pyrolyse-GC/MS wurde von den drei Hauptkomponenten des ABS - Acrylnitril, Butadien, Styrol - ein hoher Anteil des Styrol's bei einer Retentionszeit von 10,5 Min. (Vergleich [Abbildung 4.26](#) für 550 °C und [Abbildung C.14](#) für 750 °C) in beiden Herstellerproben nachgewiesen. Der Peak der jeweils in der Probe des Herstellers „az-reptec“ bei ca. 7,540 Min. ausgeprägt ist, ist anhand seines Massenspektrums „Methylmethacrylat“ zuzuordnen (siehe [Abbildung 4.26](#), [Abbildung C.14](#)). Dieses stammt wahrscheinlich aus dem Polymer PMMA. Diese Substanz ist in den Proben des Herstellers „Polymet“ nicht zu finden.

Außerdem weisen die Proben von „Polymet“ bei einer Pyrolysetemperatur von 550 °C noch diverse Peaks mit Intensitäten unterhalb von  $2 \cdot 10^4$  counts auf (siehe [Abbildung 4.26](#)). Diese sind keinen Substanzen eindeutig zuordenbar, deuten allerdings darauf hin, dass sich geringe Anteile weiterer Substanzen in der Probe befinden, die in den Proben von „az-reptec“ nicht enthalten sind. Die unterschiedlichen ATR-Spektren lassen sich durch die Pyrolyse-GC/MS zumindest soweit erklären, dass das Methylmethacrylat nur in der „az-reptec“-Probe nachgewiesen wurde. Weitere signifikante Unterschiede konnten durch die Analyse mittels Pyrolyse-GC/MS nicht gefunden werden.

**Tabelle 4.4:** Pyrolysemassen Vergleichsmessungen ABS

	1. Messung		2. Messung	
	550 °C	750 °C	550 °C	750 °C
<b>ABS az-reptec</b>	130 µg	130 µg	110 µg	130 µg
<b>ABS Polymet</b>	120 µg	120 µg	100 µg	110 µg



**Abbildung 4.26:** Vergleich von einer ABS-Probe des Herstellers „Polymet“ (rot) mit einer ABS-Probe des Herstellers „az-reptec“ (schwarz), pyrolysiert bei 550 °C

## 5 Zusammenfassung und Fazit

Es galt zu untersuchen, wie verschiedene Kunststoffe mittels **ATR-FTIR**-Spektroskopie und **Pyrolyse-GC/MS** charakterisiert werden können und welche Unterschiede sich daraus ergeben. Aus diesen Unterschieden wird das „Diskriminierungsvermögen“ der angewandten Methoden geschlussfolgert. Dafür wurden zehn verschiedene Kunststoffe, neun Thermoplaste - **ABS**, **PA-6**, **PC**, **PE-LD**, **PE-HD**, **PMMA**, **PP**, **PS** und **PVC-P** - und ein thermoplastisches Elastomer - **TPU** - untersucht. Analysiert wurden die Proben dann jeweils mittels **ATR-FTIR**-Spektroskopie und **Pyrolyse-GC/MS**.

Für die Analyse mittels **ATR-FTIR**-Spektroskopie wurden Teilproben durch Abschaben und Schneiden erzeugt, sodass diese groß genug sind, um den Kristall vollständig zu bedecken. Außerdem wurde jeweils eine „Background-Messung“ durchgeführt, welche die Substanzen aus der Umgebungsluft misst und das resultierende Spektrum von dem eigentlichen Mess-Spektrum abzieht.

Die Spektren die aus diesen Messungen entstehen sind Grundlage für die Charakterisierung und Unterscheidung der einzelnen Kunststoffe. Dabei können die verschiedenen Polymere anhand ihrer funktionellen Gruppen unterschieden werden. Diese funktionellen Gruppen sind in den Monomerstrukturen (**Unterabschnitt 2.1.2**) ausgebildet, sodass die daraus resultierenden Banden in den Spektren, eindeutig zugeordnet werden können. **PMMA**, **PA-6**, **TPU** und **PC** können durch ihre Carbonylgruppe (C=O) von den anderen 5 Kunststoffen unterschieden werden. Diese Bindung erzeugt eine Bande im Spektrum bei einer Wellenzahl von ca.  $1725\text{ cm}^{-1}$ . Weiter können die Polymere der beiden Gruppen (mit und ohne Carbonylgruppe) durch einen vorhandenen oder nicht vorhandenen Benzolring unterschieden werden. **PC**, **PS** und **ABS** weisen in ihren Monomerstrukturen einen Benzolring auf, welcher eine Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  erzeugt. **PA-6** und **TPU** lassen sich durch ihre Stickstoffbindung (N-H) bei ca.  $3300\text{ cm}^{-1}$  von **PMMA** differenzieren. **PVC** lässt sich durch die Chlor-Bindung (C-Cl) bei  $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $640\text{ cm}^{-1}$  und  $690\text{ cm}^{-1}$  von **PE** und **PP** abgrenzen. Diese Unterscheidungen sind in **Abbildung 4.1** dargestellt. Auch die Polymere **PA-6** und **TPU**, **PS** und **ABS** und **PE** und **PP** können voneinander unterschieden werden.

**TPU** besitzt eine C-O-C Bindung, welche zu einer Bande bei  $1066\text{ cm}^{-1}$  führt, die bei **PA-6** nicht ausgeprägt ist, da es diese Bindung nicht aufweist (**Abbildung 4.4**).

**ABS** ist aus den Monomeren von Acrylnitril, Butadien und Styrol aufgebaut. Dieses Styrolmonomer ist ebenfalls das Monomer des **PS**. Somit kann **ABS** anhand der Nitrilbindung (C $\equiv$ N) bei  $2236\text{ cm}^{-1}$  und der Kohlenstoff-Doppelbindung (C=C) des Butadiens bei  $1636\text{ cm}^{-1}$  von **PS** differenziert werden.

**PP** kann durch seine Methylgruppe (CH<sub>3</sub>), die es neben den Methylengruppen (CH<sub>2</sub>) besitzt, von **PE** unterschieden werden, welches nur aus Methylengruppen (CH<sub>2</sub>) aufgebaut ist. Diese Methylgruppe erzeugt Banden bei  $1376\text{ cm}^{-1}$ ,  $1456\text{ cm}^{-1}$ ,  $2876\text{ cm}^{-1}$  und  $2950\text{ cm}^{-1}$ .

Allerdings lassen sich anhand der Spektren der ATR-Analyse die Proben PE-LD und PE-HD nicht unterscheiden und können bei einer Überlagerung beider Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 4.5).

Außerdem können die ABS-Proben beider Hersteller zwar differenziert werden (Abbildung 4.6), jedoch können die verschiedenen Banden keinen Verbindungen zugeordnet werden. Dadurch können die Unterschiede in den Zusammensetzungen der Proben nicht benannt werden, sondern lediglich zusätzlich/unterschiedlich ausgeprägte Banden festgestellt werden.

Für die Analyse mittels Pyrolyse-GC/MS wurden ca. 100 µg schwere Teilproben erzeugt, welche in die Probentöpfchen überführt, mit Glaswolle versehen und anschließend in den Auto-Shot Sampler verbracht wurden.

Nachdem eine passende Methode für die Messungen der Polymere entwickelt wurde, konnten diese analysiert werden.

Bei der Pyrolyse der Proben liegt der Schwerpunkt ebenfalls auf der Charakterisierung der verschiedenen Kunststoffe, vor allem im Hinblick auf neue bzw. andere Erkenntnisse, als denen die durch die ATR-FTIR-Spektroskopie erlangt werden konnten.

Dafür wurde jede Probe jeweils bei 550 °C und 750 °C pyrolysiert und anschließend mittels GC/MS analysiert. Für den Vergleich dieser Messungen wurde ein Standard für eine Referenzmessung entwickelt. Dabei handelt es sich um eine PC-Messung (Abbildung 4.17 für 550 °C und Abbildung 4.18 für 750 °C), die vor vergleichenden Analysen eingesetzt wird, um Intensitätsunterschiede aufgrund von Verschmutzungen innerhalb der Analysegeräte festzustellen und in den Vergleich einbeziehen zu können.

Der Vergleich der 550 °C und 750 °C Messungen brachte nur wenig Unterschiede zwischen diesen beiden Messreihen. Minimale Abweichungen der Retentionszeiten ließen sich durch die PC-Referenzmessung erklären, welche schon in dieser auftraten.

Der Intensitätsunterschied innerhalb der beiden Referenzmessungen vor den jeweiligen Messreihen ließ sich auf die Probenmessungen nicht übertragen. Das Verhältnis war genau umgekehrt.

Für die Auswahl der Substanzen die benannt wurden, wurde die Referenzliteratur [24] als Grundlage genommen. Alle benannten Substanzen der 550 °C Messungen konnten auch in den 750 °C Messungen analysiert werden. In der 750 °C Messreihe traten weitere Peaks auf, die jedoch anhand ihres jeweiligen Massenspektrums nicht eindeutig zugeordnet werden konnten und deshalb nicht benannt wurden. Diese Peaks sind jedoch zu erwarten gewesen, da die Polymerketten durch die höhere Pyrolysetemperatur anders aufgespalten werden, wodurch andere Bruchstücke mittels GC/MS analysiert wurden. Dies ist bei den Kunststoffen ABS (Abbildung 4.22), PA-6 (Abbildung C.8), PP (Abbildung 4.21) und mit minimalen zusätzlichen Peaks bei PC (Abbildung C.9), PMMA (Abbildung C.11) und PS (Abbildung 4.23) der Fall.

Jedoch gibt es auch Polymere die bei beiden Pyrolysetemperaturen fast ausnahmslos die gleichen Peaks ausweisen. In diesem Projekt trifft das auf die Messungen von PE-LD (Abbildung C.10), PE-HD (Abbildung 4.20), TPU (Abbildung 4.24) und PVC-P (Abbildung C.12) zu.

Auch mittels Pyrolyse-GC/MS können alle zehn untersuchten Kunststoffe voneinander unterschieden werden und der Großteil der Substanzen durch ihre Massenspektren eindeutig benannt werden.

Der Vorteil der Pyrolyse-GC/MS gegenüber der ATR-FTIR-Spektroskopie ist die Zuordnung der Peaks zu bestimmten Substanzen, oder wenn diese nicht eindeutig ist, zumindest das Vorliegen eines spezifischen Massenspektrums dieser Substanz. Beim ATR dagegen entstehen nur spezifische Banden, anhand funktioneller Gruppen. Zusätzliche Bestandteile, wie beispielsweise bei den ABS-Proben, können nicht benannt werden, sofern diese keine spezifische funktionelle Gruppe besitzen. Mittels Pyrolyse-GC/MS wurden die, im ATR-Spektrum nicht zu unterscheidenden, PE-LD und PE-HD (Polymet) Proben und zusätzlich eine weitere PE-HD Probe des Herstellers „az-reptec“ und eine PE-Zip-Tüte pyrolysiert. Jedoch konnten zwischen den vier Proben, ähnlich wie bei der ATR-FTIR-Analyse, keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden (Abbildung C.13 für 550 °C und Abbildung 4.25 für 750 °C).

Die abweichenden Banden der beiden ABS Proben, die mittels ATR-FTIR-Spektroskopie sichtbar wurden, jedoch nicht zugeordnet werden konnten, konnten mittels Pyrolyse-GC/MS identifiziert werden. Die „az-reptec“-Probe enthält einen nicht geringen Anteil an Methylmethacrylat (Abbildung 4.26 für 550 °C und Abbildung C.14 für 750 °C), welches wahrscheinlich aus Verunreinigungen durch PMMA stammt. Diese Substanz konnte in der „Polymet“-Probe nicht nachgewiesen werden.

Die Charakterisierung der Kunststoffe unterscheidet sich in den beiden Analysemethoden - ATR-FTIR-Spektroskopie und Pyrolyse-GC/MS. Eine Unterscheidung aller Kunststoffe voneinander ist mit beiden Methoden möglich, jedoch können für alle Bestandteile der Polymere durch die Pyrolyse-GC/MS Massenspektren erstellt werden und wenn diese in den Datenbanken hinterlegt sind, bei Übereinstimmung, eindeutig benannt werden.

Letztlich gilt es das Diskriminierungsvermögen beider Analysemethoden zu beurteilen. Sowohl die ATR-FTIR Spektroskopie als auch die Pyrolyse-GC/MS können gleiche Kunststoffarten nicht eindeutig unterscheiden. Aufgrund fehlender eindeutiger Differenzierungsmöglichkeiten darf jedoch nicht zwangsläufig eine Übereinstimmung geschlussfolgert werden. In diesem Projekt ist das anhand mehrerer PE-Proben gut nachzuvollziehen. Diese sind weder durch ATR-FTIR-Analysen, noch durch das angewendete Messverfahren der Pyrolyse-GC/MS (Single-Shot Pyrolyse) zu unterscheiden, obwohl sie unterschiedlich deklariert sind. Hierzu sind weitere Forschungen nötig.

Des Weiteren können mittels ATR-FTIR-Spektroskopie nicht alle Bestandteile unbedingt benannt werden, was bei bestimmten Fragestellungen, wie z.B. „Zuordnung bis hin zur Individualidentifizierung“, zu Problemen führen kann. Dafür eignet sich anschließend die Analyse mittels Pyrolyse-GC/MS. Prinzipiell bietet die Pyrolyse Möglichkeiten, beispielsweise durch EGA und Double-Shot Pyrolyse, Zuschlagstoffe leichter zu identifizieren, was jedoch in dieser Arbeit nicht weitergehend untersucht wurde, aber Gegenstand weiterer Versuche ist.

Allgemein lässt sich sagen, bei unbekanntem Substanzen bietet es sich an, beide Analysemethoden zu nutzen. Aufgrund dessen, dass die Proben nach der Pyrolyse zerstört sind, sollten diese immer zuerst mittels ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht werden und erst anschließend pyrolysiert werden. So erhält man mithilfe von Datenbankabfragen zuerst allgemeinere Informationen, um welches Material es sich handeln könnte, und zur Bestätigung dieser Information und genaueren Charakterisierung bietet sich die anschließende Analyse mittels Pyrolyse-GC/MS an.



# Anhang A: Kunststoffproben



Abbildung A.1: ABS-Probe



Abbildung A.2: PA-6-Probe



Abbildung A.3: PC-Probe



Abbildung A.4: PE-LD-Probe



Abbildung A.5: PMMA-Probe



Abbildung A.6: PP-Probe



Abbildung A.7: PS-Probe



Abbildung A.8: TPU-Probe



## Anhang B: ATR-Spektren

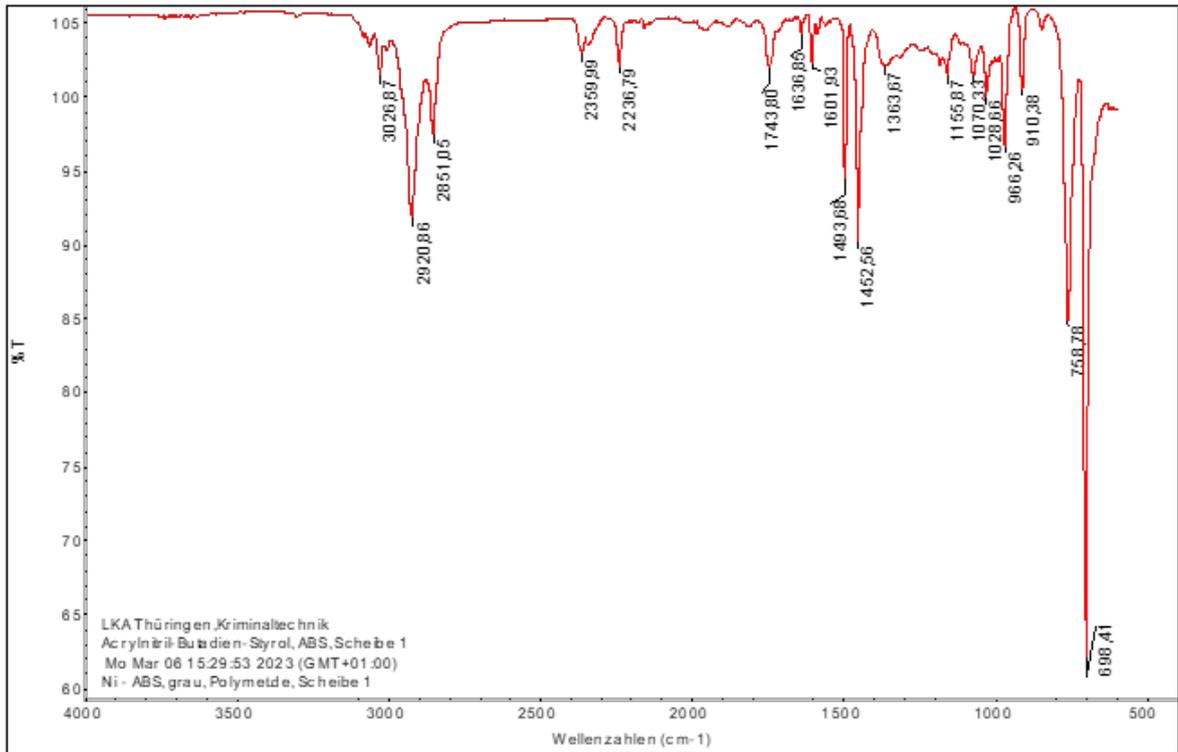


Abbildung B.1: Spektrum von ABS nach ATR-Analyse

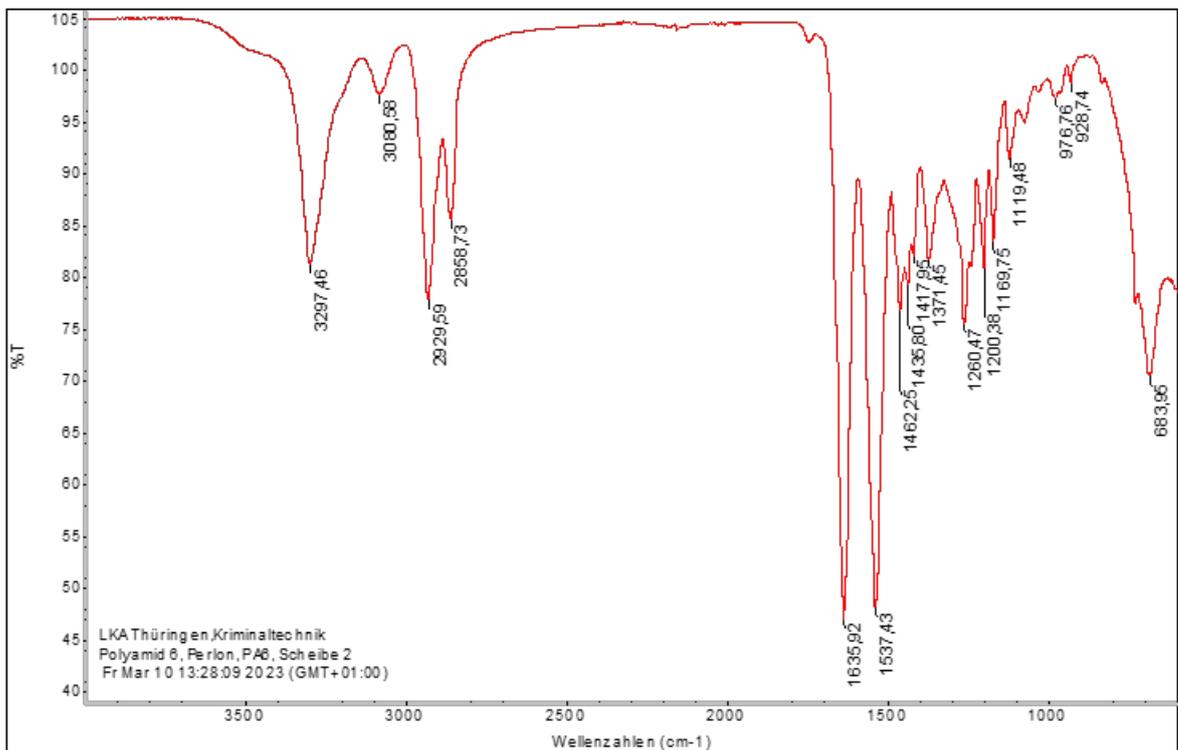


Abbildung B.2: Spektrum von PA-6 nach ATR-Analyse

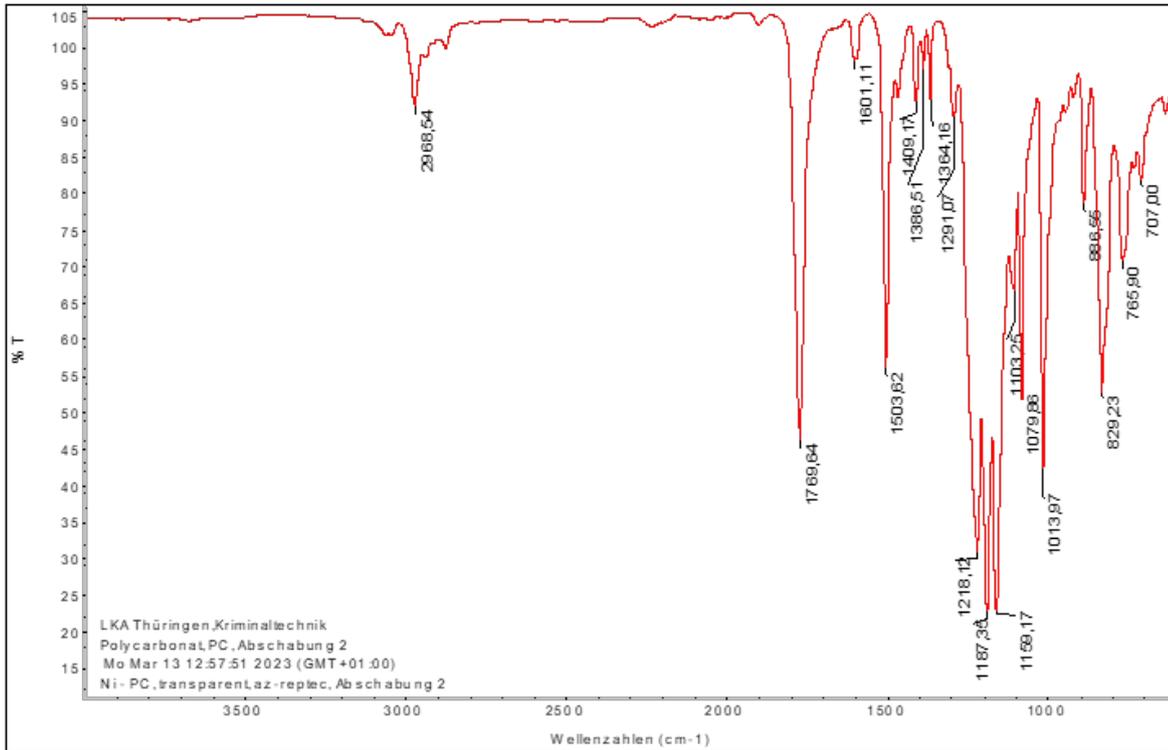


Abbildung B.3: Spektrum von PC nach ATR-Analyse

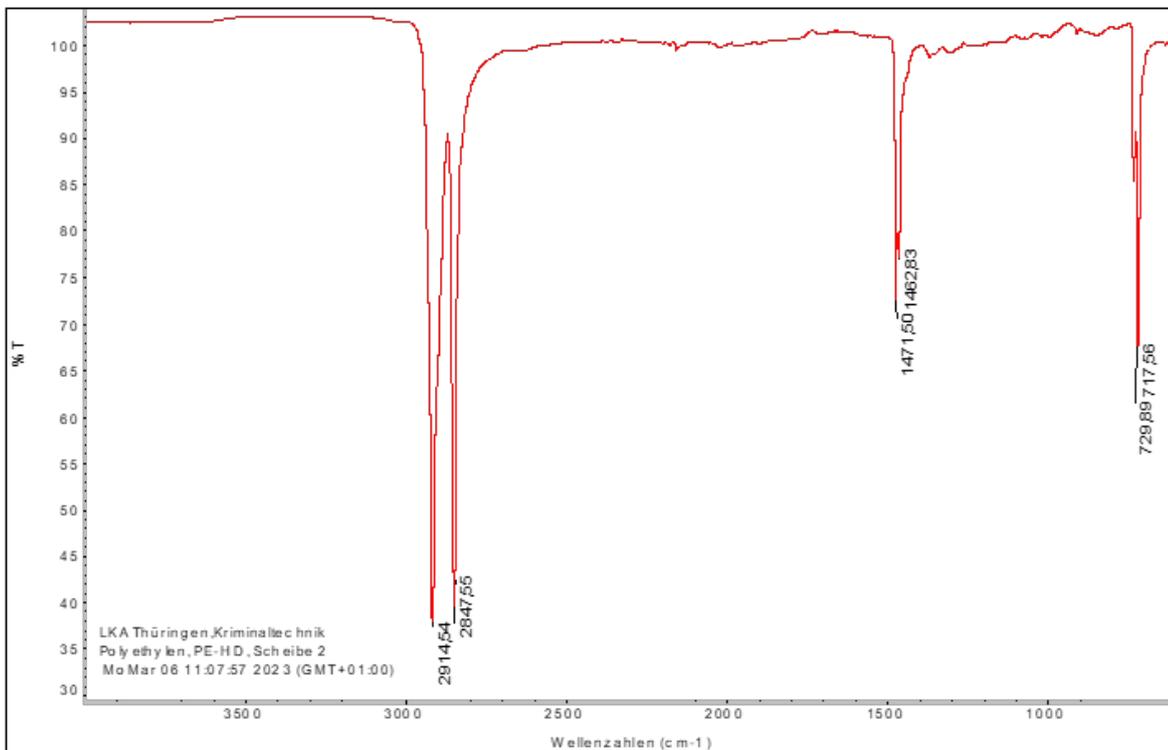


Abbildung B.4: Spektrum von PE-HD nach ATR-Analyse

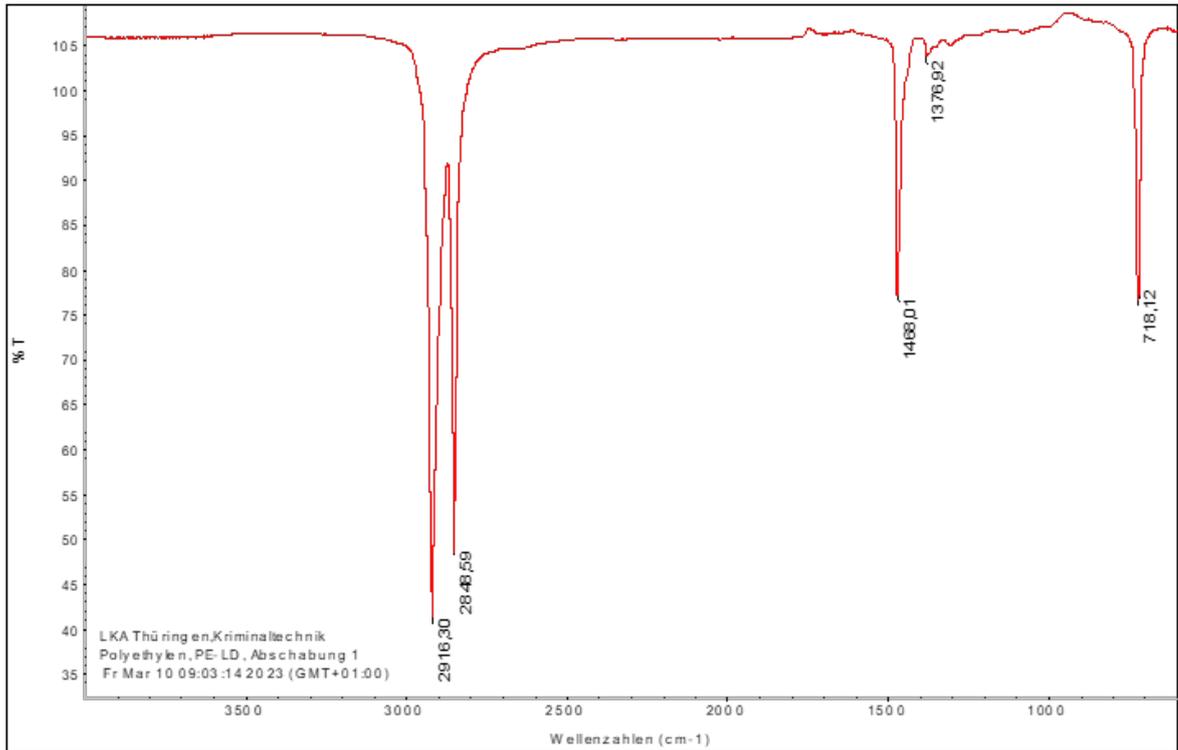


Abbildung B.5: Spektrum von PE-LD nach ATR-Analyse

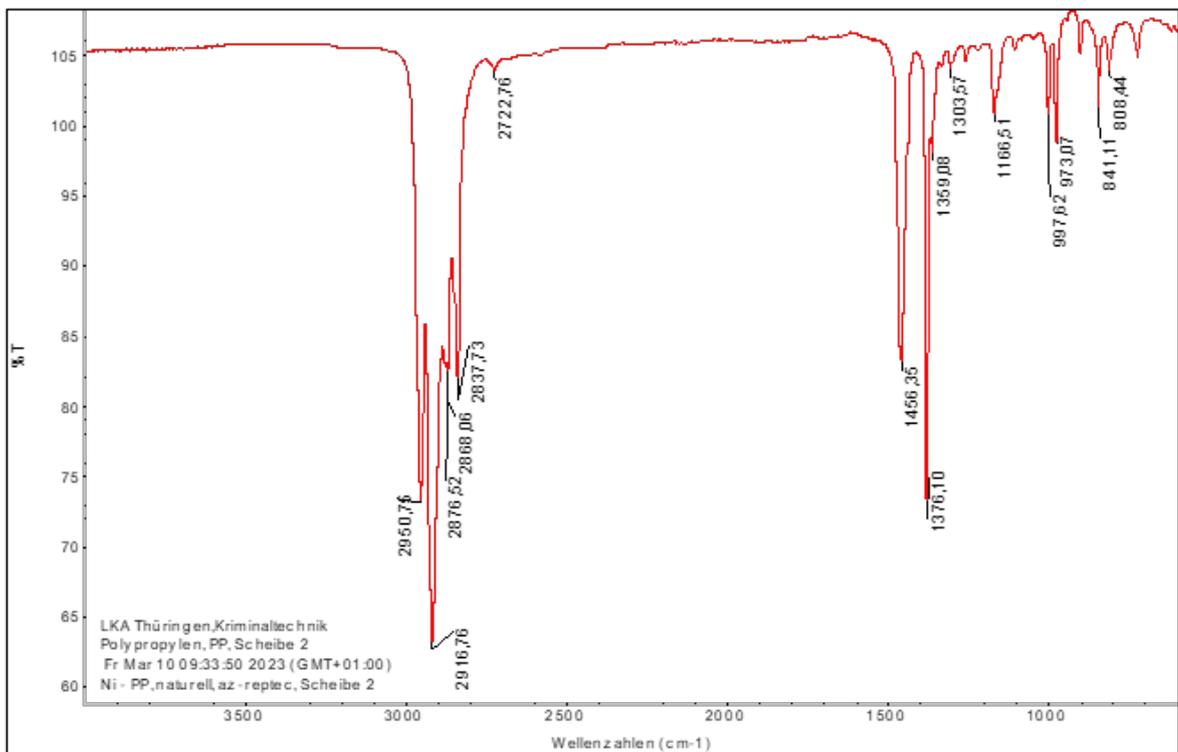


Abbildung B.6: Spektrum von PP nach ATR-Analyse

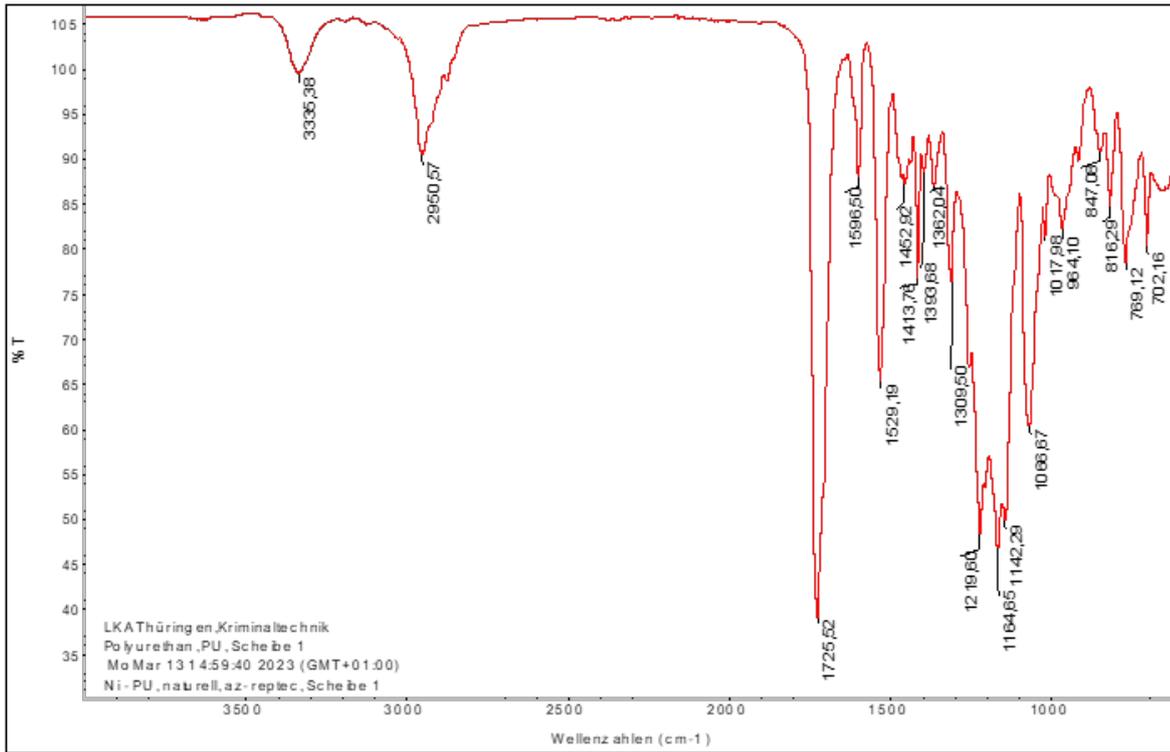


Abbildung B.7: Spektrum von TPU nach ATR-Analyse

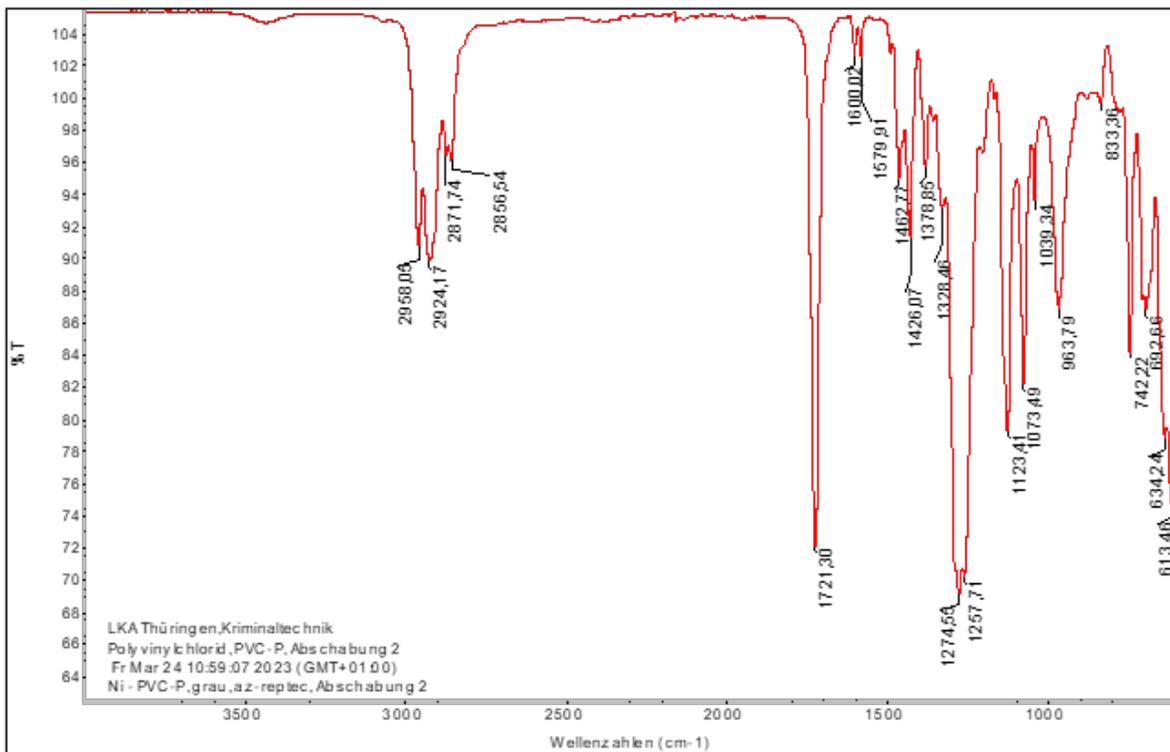


Abbildung B.8: Spektrum von PVC-P nach ATR-Analyse

# Anhang C: Pyrolyse-Chromatogramme

## C.1 Methodenentwicklung

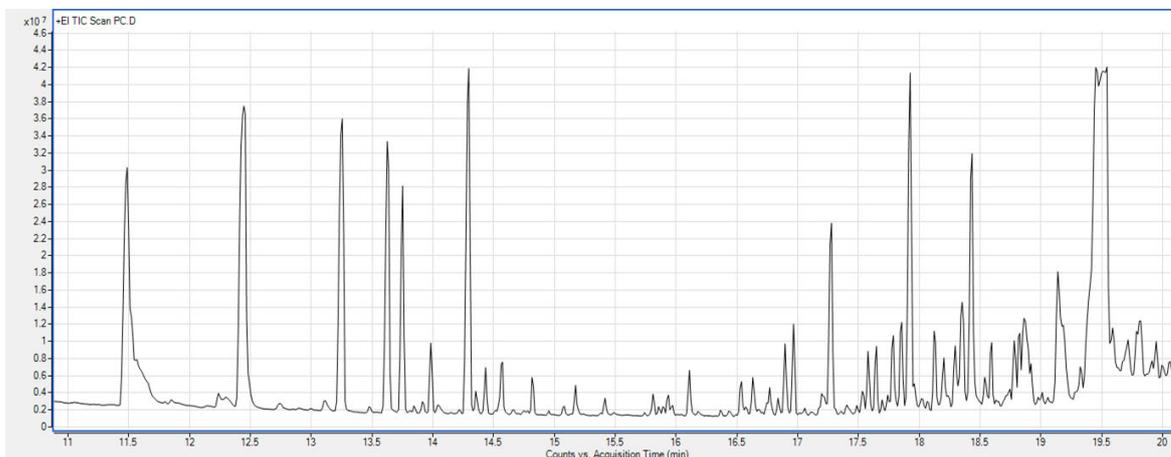


Abbildung C.1: PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 1

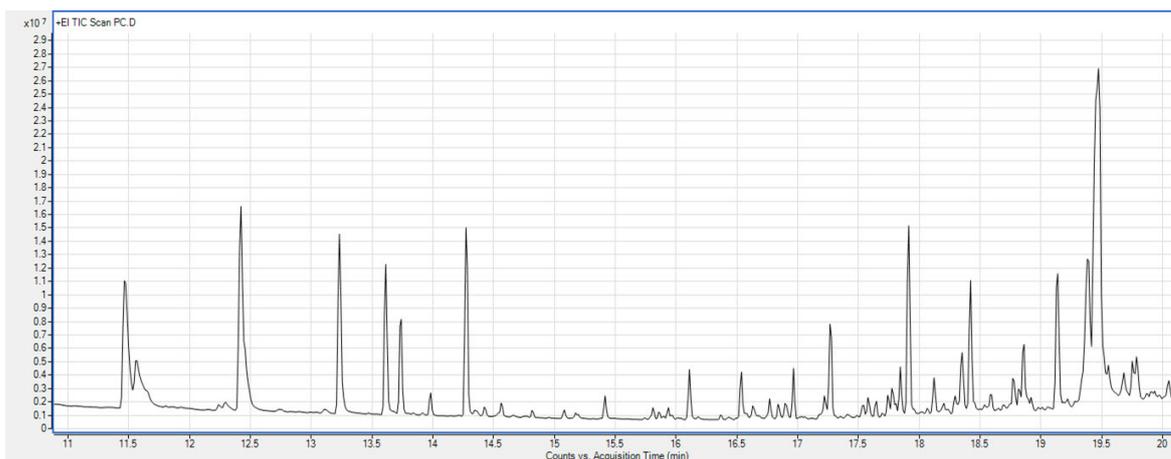


Abbildung C.2: PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 2

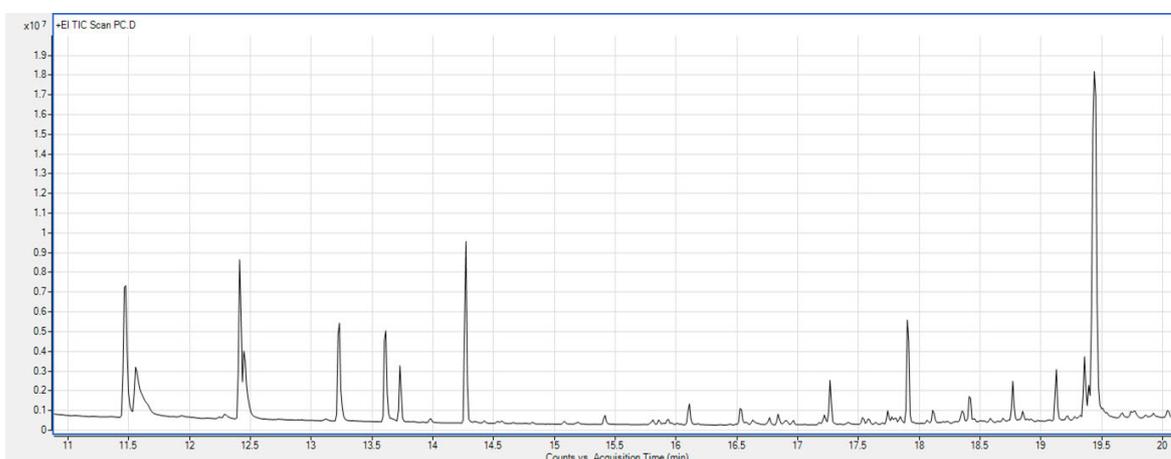


Abbildung C.3: PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 3

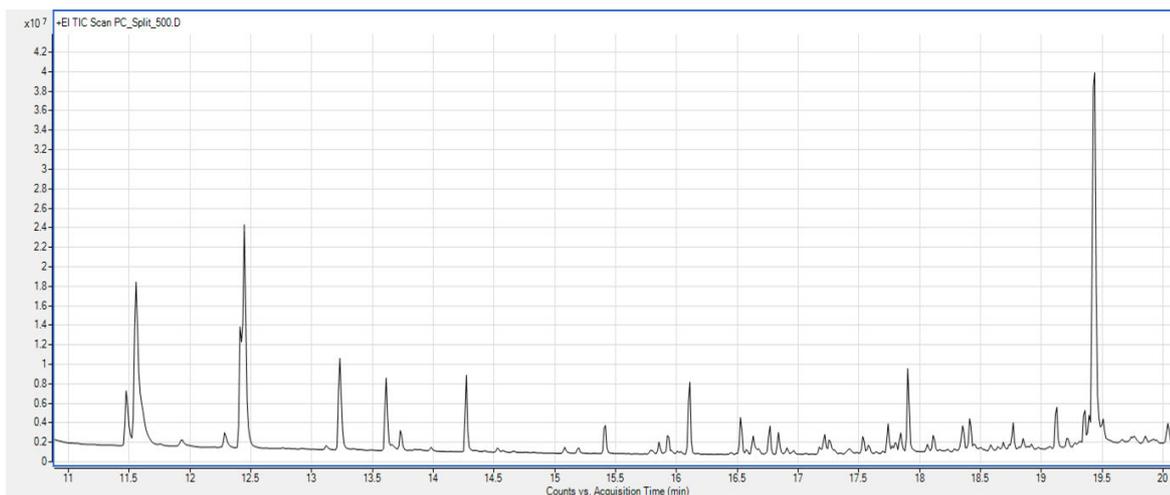


Abbildung C.4: PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 4

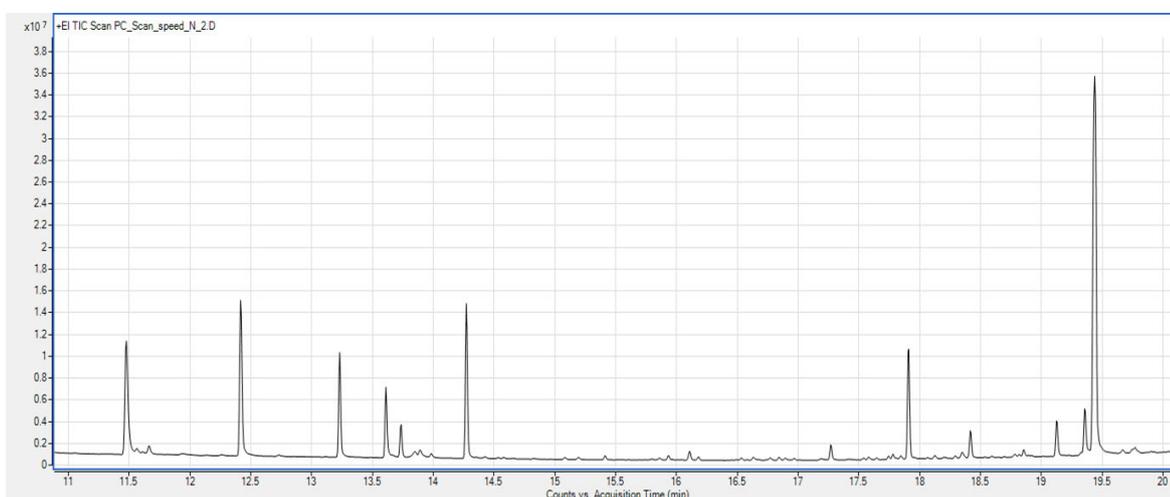


Abbildung C.5: PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 5

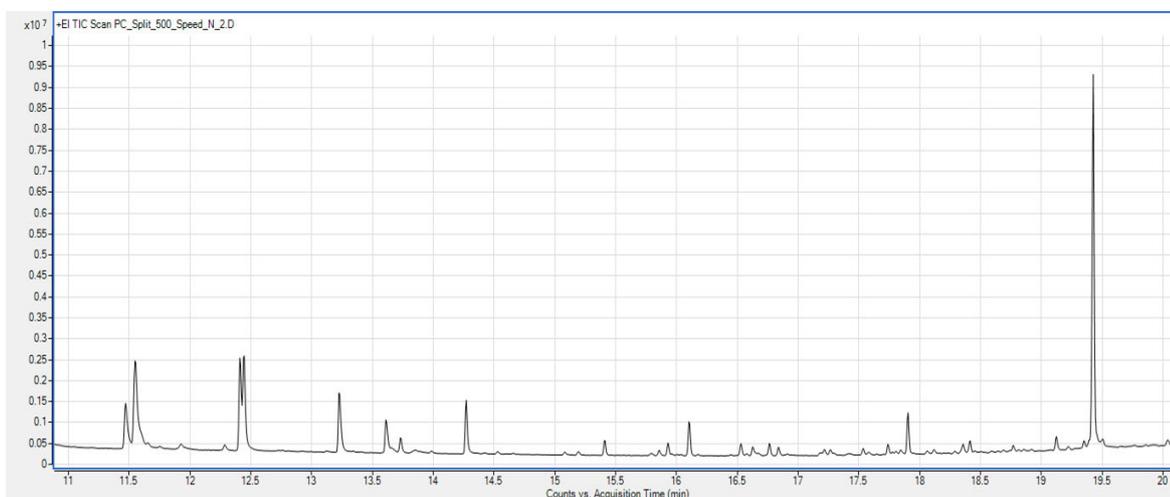


Abbildung C.6: PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 6

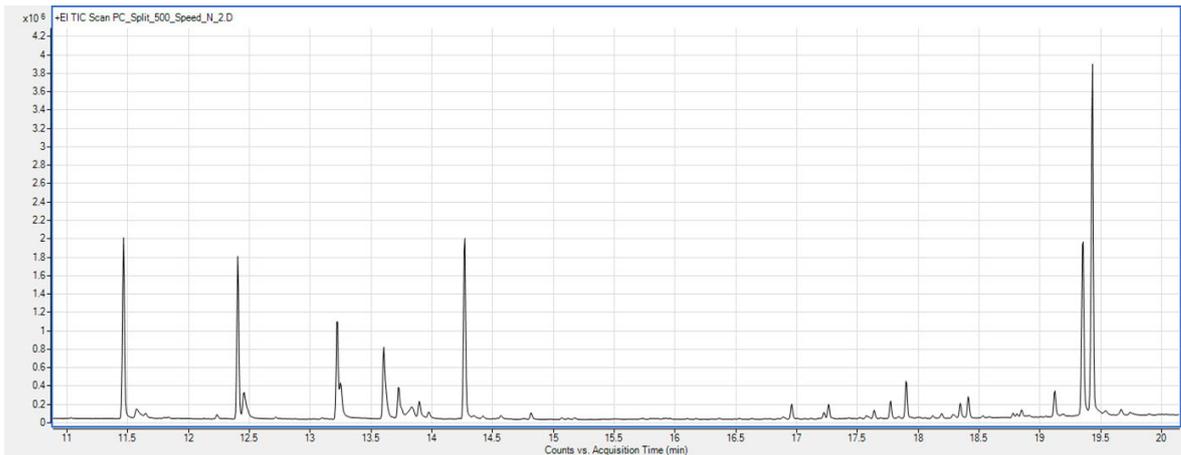


Abbildung C.7: PC-Chromatogrammausschnitt charakteristischer Peaks, gemessen mit Methode 7

## C.2 Gegenübergestellte Spektren gleicher Kunststoffe bei 550 °C und 750 °C

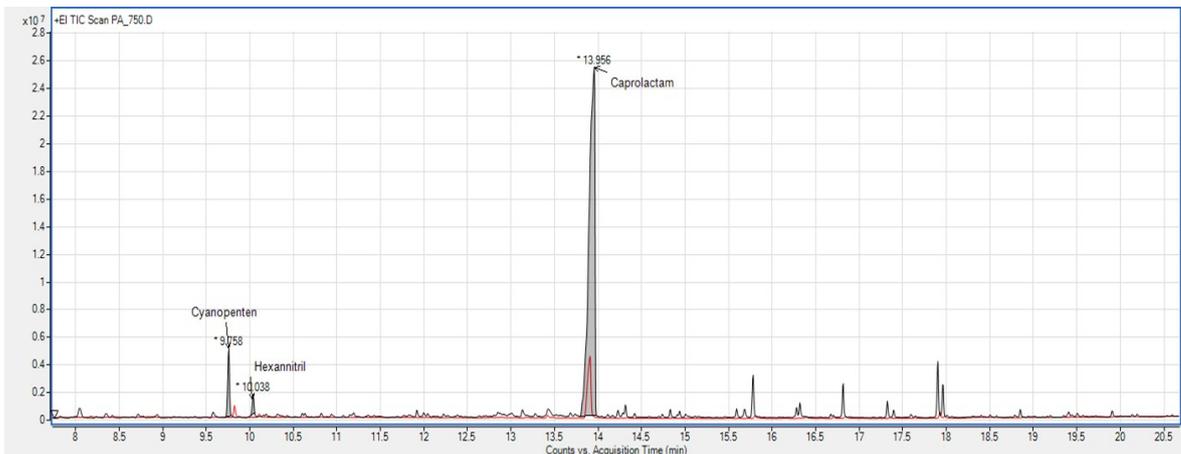


Abbildung C.8: PA-6-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)

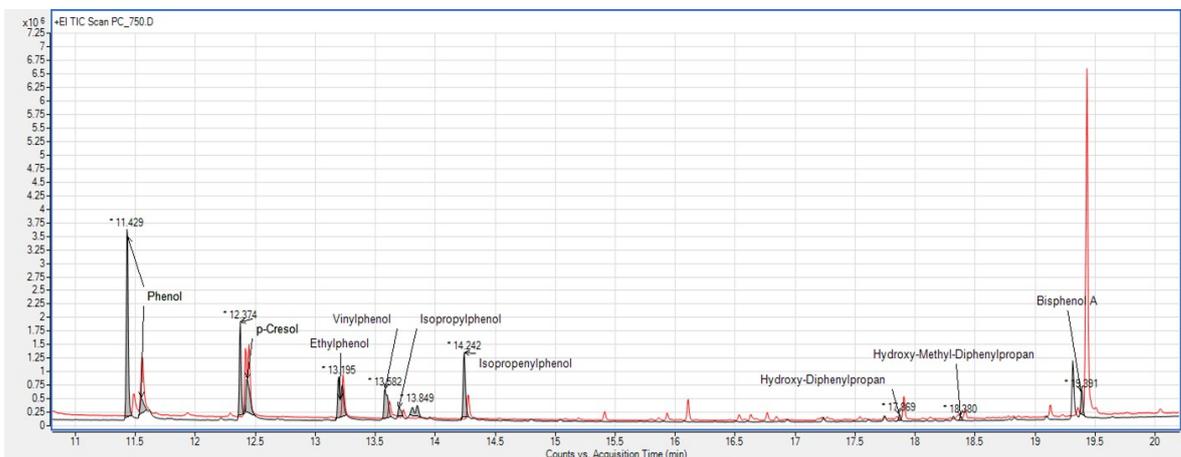
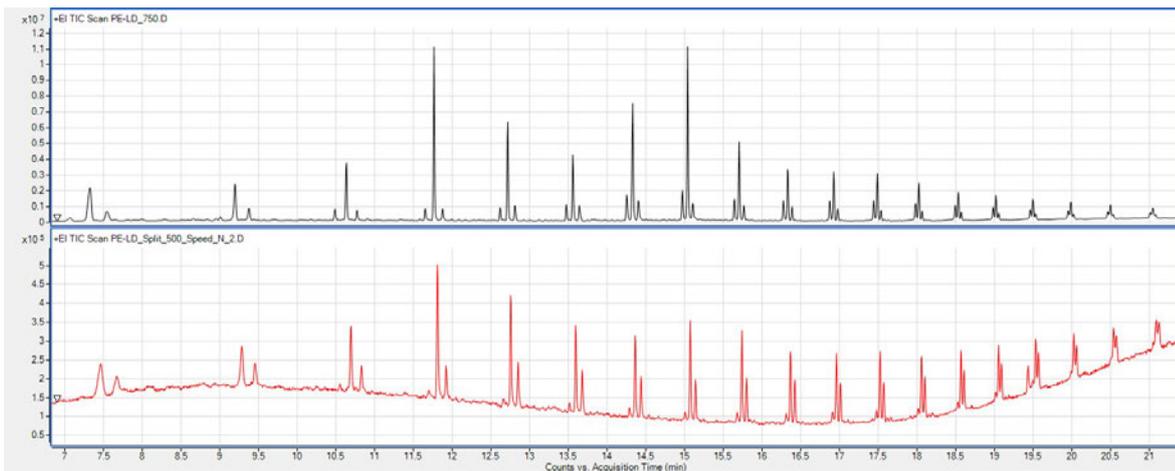
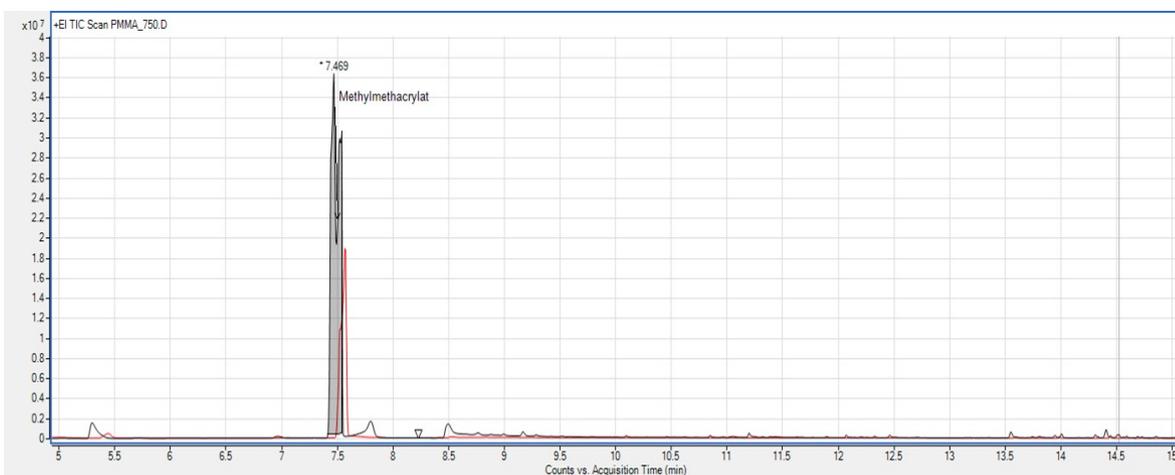


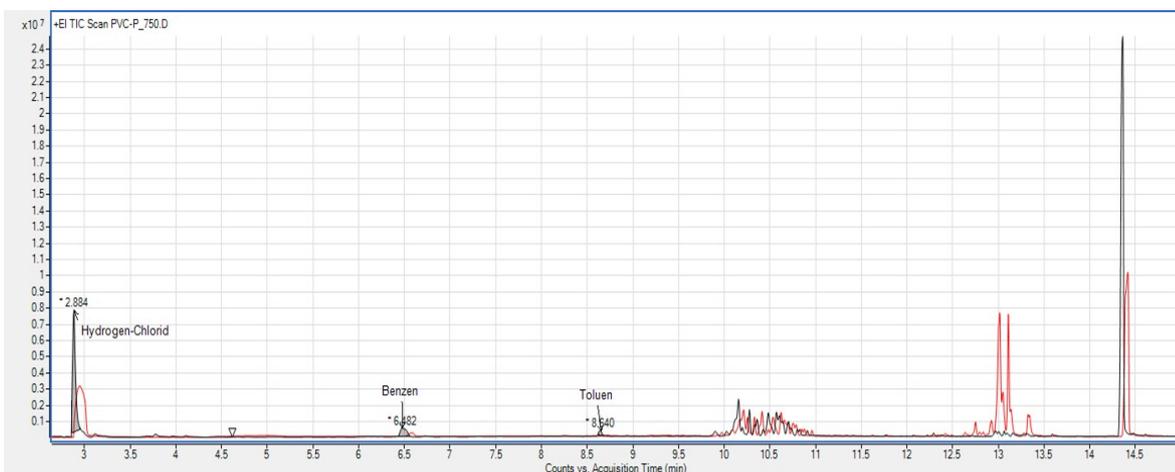
Abbildung C.9: PC-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)



**Abbildung C.10:** PE-LD-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)

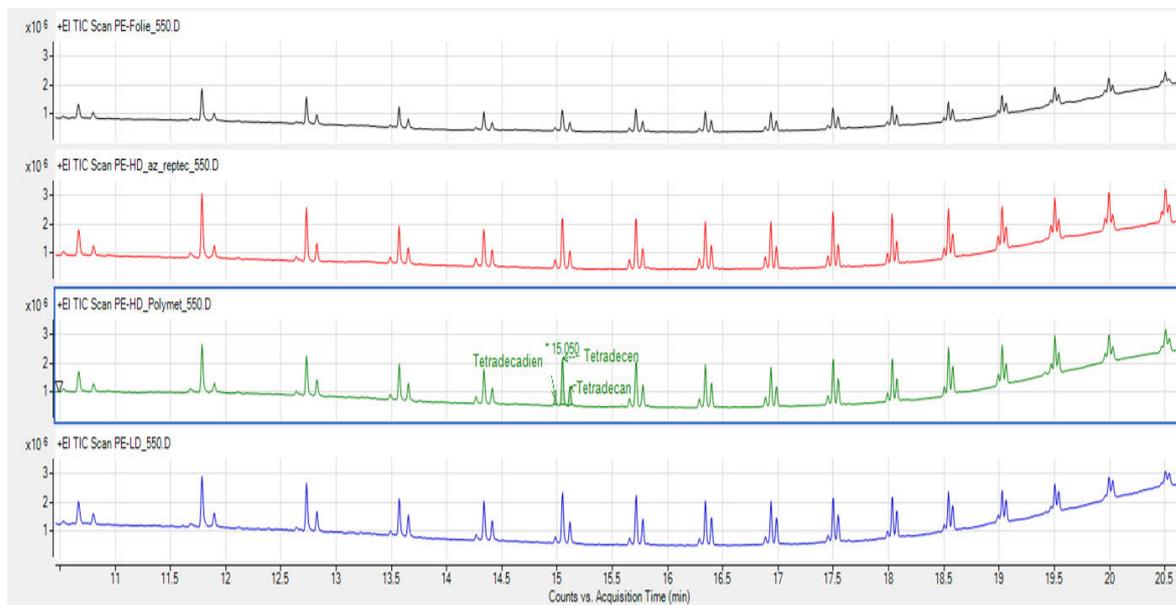


**Abbildung C.11:** PMMA-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)



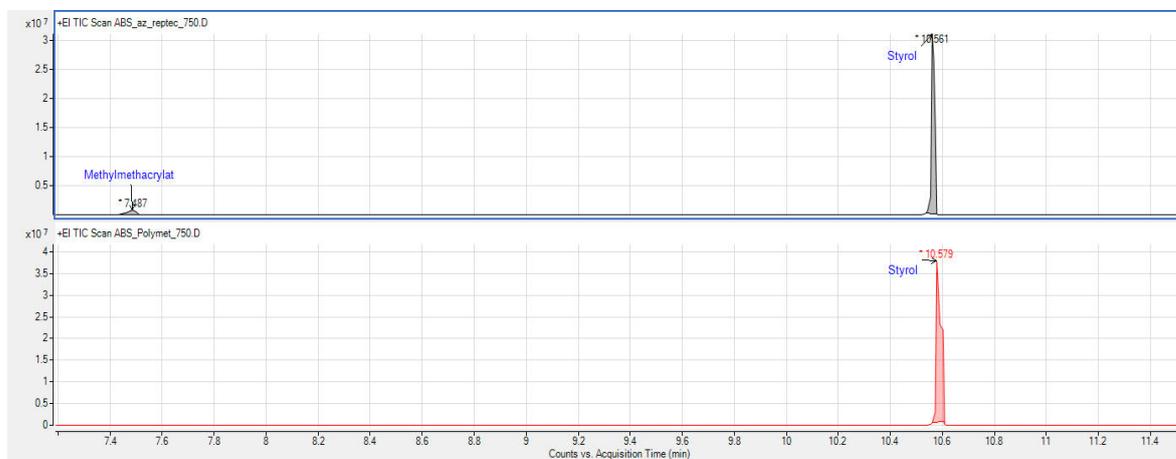
**Abbildung C.12:** PVC-P-Chromatogrammausschnitte im Vergleich bei Pyrolysetemperaturen von 550 °C (rot) und 750 °C (schwarz)

### C.3 Vergleich verschiedener PE-Proben



**Abbildung C.13:** Vergleich von PE-HD-Proben der Hersteller „Polymet“ (grün) und „az-reptec“ (rot) mit einer PE-LD-Probe des Herstellers „az-reptec“ (blau) und einer PE-Zip-Tüte (schwarz), jeweils pyrolysiert bei 550°C

### C.4 Vergleich zweier ABS-Proben



**Abbildung C.14:** Vergleich von einer ABS-Probe des Herstellers „Polymet“ (rot) mit einer ABS-Probe des Herstellers „az-reptec“ (schwarz), pyrolysiert bei 750°C



## Literaturverzeichnis

- [1] R. ATOS, „Kunststoffarten“, *ATOS - Anleitung Tatortarbeit Spuren - Bundeskriminalamt*, 2019.
- [2] „Kunststoffe“, in *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, S. 271–293.
- [3] P. D. rer. nat. habil. G. Heinrich, „Polymerwerkstoffe: Struktur- Eigenschafts- Beziehungen“, *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V.*,
- [4] „Kunststoffabfälle“, *Umweltbundesamt*, 2019.
- [5] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. München: Hanser, 2016.
- [6] W. Hellerich, G. Harsch und E. Baur, *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*, 10., [vollst. überarb.] Aufl. München: Hanser, 2010.
- [7] B. Arnold, *Werkstofftechnik für Wirtschaftsingenieure* (Lehrbuch). Berlin u. a.: Springer Vieweg, 2013.
- [8] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 102 Tabellen*, 7., überarb. Aufl. Stuttgart: Thieme, 2005.
- [9] Bruker, „FT-IR Spektroskopie Grundlagen“, *Bruker Corporation*, 2023.
- [10] L. Dipl. Chem.-Ing. Thimm, „FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen Auswertalgorithmen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen“, Diss., Universität Duisburg-Essen, Institut für Physikalische Chemie, 2009.
- [11] „Thermoplaste“, *Maschinenbau-Wissen*, 2009.
- [12] S. Krzack, H. Gutte und B. Meyer, Hrsg., *Stoffliche Nutzung von Braunkohle* (SpringerLink Bücher). Berlin: Springer Vieweg, 2018.
- [13] S. Greve, „Chemisches Recycling von Weich-PVC-Produkten in der Wirbelschicht Pyrolyse und ergänzende Untersuchungen zum Verhalten flammgeschützter Kunststoffe mit Pyrolyse-GC/MS“, Diss., Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky, 2003.
- [14] „Multi-Functional Pyrolysis System Configuration“, *Frontier Lab*,
- [15] D.-I. R. Eichelberg, „Pyrolyse“, *Scientific Instruments Manufacturer GmbH*, 2022.
- [16] „Grundlagen der Gaschromatographie: Hardware“, *Agilent Technologies*, 2016.
- [17] L. Gruber und A. Gruner, „Grundlagen und Verfahren der Massenspektrometrie“, *Medizintechnik: Verfahren-Systeme-Informationsverarbeitung*, S. 715–724, 2017.
- [18] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2012.
- [19] Q. Liu und F. Saluz, „INFRAROT-SPEKTROSKOPIE“,
- [20] N. Pienack und W. Bensch, „In-situ-Verfolgung der Bildung kristalliner Feststoffe“, *Angewandte Chemie*, Jg. 123, Nr. 9, S. 2062–2083, 2011.
- [21] H. Malmberg, „Infrared spectroscopy in failure analysis“, in *The Proceedings of 2011 9th International Conference on Reliability, Maintainability and Safety*, 62011, S. 1021–1025.

- [22] O. Konechnaya, „Pyrolysis-GC/MS and  $\mu$ -FTIR analyses on natural polymers and synthetic plastics in environmental particulate matter“, Diss., Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, 2021.
- [23] N. A. Del Fanti, „IR Spectroscopy of Polymers“, *Thermo Electron Corporation*, 2005.
- [24] S. Tsuge, H. Ohtani und C. Watanabe, *Pyrolysis - GC/MS data book of synthetic polymers: Pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates*, 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2011.

## Eidesstattliche Erklärung

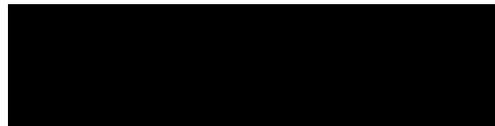
Hiermit versichere ich – Sophia Niestroy – an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Sämtliche Stellen der Arbeit, die im Wortlaut oder dem Sinn nach Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder anderweitig veröffentlicht.

Mittweida, 12. August 2023

Ort, Datum



Sophia Niestroy