



Einsatz der Pyrolyse – GC–MS zur Untersuchung von Polymeren Materialien in der Schadenanalyse in der Automobilindustrie

Peter Kusch,¹ Volker Obst,² Dorothee Schroeder-Obst,¹ Gerd Knupp¹ und Wolfgang Fink,¹

¹Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach, Deutschland,

²Dr. Obst Technische Werkstoffe GmbH, Rheinbach, Deutschland.

Einleitung

Der zunehmende Einsatz der Polymerwerkstoffe in der Automobilindustrie erfordert empfindliche und zuverlässige Methoden zur Analyse der verwendeten Materialien. Bei Schadenanalysen an Komponenten in Kraftfahrzeugen stehen oftmals nur wenige Informationen über das Bauteil selbst, wie die chemische Zusammensetzung, die

Temperaturbeständigkeit, mögliche Kontaminierungsstoffe oder mechanische Eigenschaften zur Verfügung.¹ Der Schadensbereich ist meistens begrenzt (zum Beispiel bei Rissbildungen) und nicht immer homogen. Zur Klärung des Schadens stehen häufig nur kleine Probenmengen zur Verfügung, die jedoch für die Erkennung der Schadensursache von großer Bedeutung sein können.

Bewährte Methoden² zur Charakterisierung von Polymeren/Copolymeren — wie die Thermoanalyse (TA) und die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) — haben häufig nur begrenzte Aussagekraft oder sind oft nicht empfindlich genug, um die Veränderung der Struktur und die daraus resultierenden Funktionsstörungen der eingesetzten Materialien sicher nachzuweisen.

Die Kombination der analytischen Pyrolyse mit der Gaschromatographie (GC) und mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) hat die Möglichkeiten zur Untersuchung und Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften polymerer Materialien wesentlich erweitert. Bei der Pyrolyse-GC-MS werden die hochmolekularen organischen Substanzen thermisch bei 500 bis 1400 °C unter Heliumatmosphäre in niedermolekulare Verbindungen gespalten, bevor sie in die gaschromatographische Säule gelangen. Die mit Hilfe des Massenspektrometers identifizierten niedermolekularen Pyrolyse-Produkte erlauben es dann, Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und Struktur des untersuchten Polymers/Copolymers zu ziehen.³

In einer früheren Veröffentlichung⁴ haben wir die analytische Pyrolyse in Kombination mit der GC-MS zur Identifizierung von Verpackungskunststoffen beschrieben. Im Folgenden wird die Anwendung dieser Messtechnik in der Schadensanalyse verschiedener Kunststoff- oder Metallbauteile aus der Automobilindustrie präsentiert. Die Ergebnisse der Untersuchung wurden dann zur Erkennung und Beseitigung von Störungen bei technischen Prozessen verwendet.

Experimenteller Teil

Proben und Problemstellung

Bei den für diese Untersuchungen verwendeten Proben handelte es sich um verschiedene Komponenten der Hydraulikkreisläufe von Personenkraftwagen (Bremskraftunterstützung, Getriebe). Die Komponenten fielen entweder in Feldversuchen oder auf diversen Prüfständen aus.

Die in der Abbildung 1 gezeigten Ablagerungen (Probe 1) hafteten an der Wand eines Hydraulikzylinders, der durch eine Undichtigkeit zwischen oberer und unterer Druckkammer ausfiel. Es war zu klären, welchen Komponenten (Dichtringe,

Druck- bzw. Prüfmedien) des Kolbens die Ablagerungen zuzuordnen sind.

In einem anderen Hydraulikzylinder wurden faserartige Partikel (Probe 2, Abbildung 2) gefunden. Der Hydraulikzylinder fiel durch ungleichmäßige Wirkungsweise auf. Es war zu prüfen, ob die Partikel den Dichtringen [Abbildung 3(a)] oder den Verpackungsblistern [Abbildung 3(b)] zuzuordnen sind.

Die in der Abbildung 4 gezeigten Späne (Probe 3) wurden aus einer Waschlösung eines Getriebeöls nach einem Prüfstandsversuch extrahiert. Es war zu klären, welchen

Die Pyrolyse-GC-MS hat sich als ein wertvolles Werkzeug zur Schadenerkennung in der Automobilindustrie erwiesen.

Fahrzeugauteilen die Späne zuzuordnen sind.

Apparatur und Materialien

Für die Durchführung der Py-GC-MS Messungen wurden folgende Geräte und Materialien verwendet:

- Ofen-Pyrolysator *Pyrojector II* (SGE, Melbourne, Australien) mit Zubehör
- GC-MS Gerät (1) bestehend aus dem *Trace 2000* Gaschromatographen (ThermoQuest/CE Instruments, Milano, Italien) und dem Quadrupol-Massenspektrometer *Voyager* (ThermoQuest/Finnigan, MassLab Group, Manchester, UK) mit einer Ionenquelle zur Elektronenstoßionisierung (EI)
- *Xcalibur*-Software (ThermoQuest) und *NIST-02* Spektren-Bibliothek
- Kapillarsäule *Elite-5ms*, 60 m lang, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm (PerkinElmer Instruments, Shelton, Connecticut, USA)
- GC-MS Gerät (2) bestehend aus dem *7890A* Gaschromatographen und dem Quadrupol-Massenspektrometer der Serie *5975C* (Agilent Technologies, Palo Alto, Kalifornien, USA) mit einer Ionenquelle zur Elektronenstoßionisierung (EI)
- Kapillarsäule *DB-5MS*, 60 m lang, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm (J&W Scientific, Folsom, Kalifornien, USA)
- *ChemStation* Software (Agilent Technologies) und *NIST-05*

Abbildung 1: Probe 1: Anhaftungen an der Innenoberfläche eines Hydraulikzylinders.

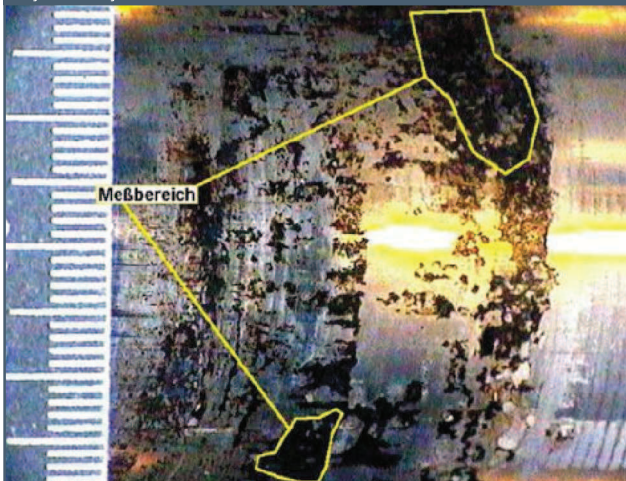
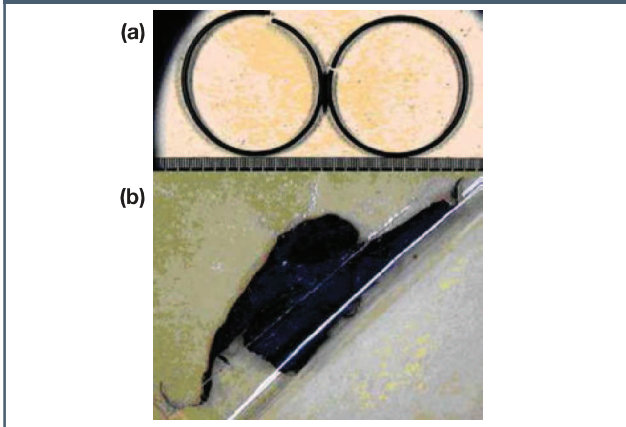


Abbildung 2: Probe 2: Partikel- bzw. Faserstrukturen aus einem ausgefallenen Hydraulikzylinder.



Abbildung 3: Untersuchte Führungsringe (a) und Verpackungsblister (b).



Spektren-Bibliothek

- Druckgasflasche mit Helium 5.0 (Westfalen AG, Münster, Deutschland)
- Quarzglaswolle (SGE).

Durchführung der Pyrolyse-GC-MS

Die Probenahme der Ablagerung erfolgte durch Abreiben der betroffenen Metalloberfläche mit Quarzglaswolle. Die mit den Ablagerungen angereicherte Quarzglaswolle wurde dann in den Pyrolyseofen gegeben und im Heliumgasstrom bei 700 °C pyrolysiert.

Von festen Proben wurden jeweils ca. 100–200 µg direkt mit Hilfe des Pyrolyse-Injektors für feste Stoffe (SGE) in den Pyrolyseofen gegeben und pyrolysiert. Die untersuchten Referenzflüssigkeiten wurden mit Hilfe einer Injektionsspritze (SGE) in den Pyrolyse-Ofen eingespritzt. Die Pyrolyse-Produkte wurden dann dem GC-MS-Gerät zugeführt und analysiert.

GC-MS Analyse

Die Analysen wurden bei folgenden GC-MS-Bedingungen durchgeführt:

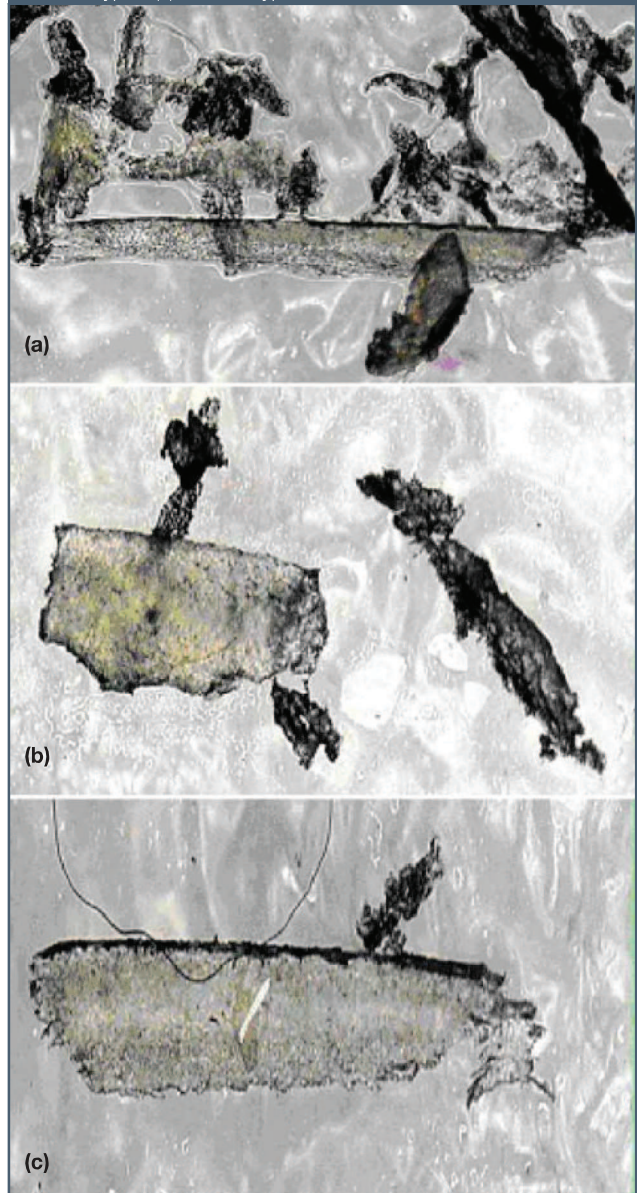
GC-MS Gerät (1)

- Temperaturprogramm der Kapillarsäule *Elite-5ms*: 7 Minuten konstant bei 60 °C, dann 5 °C/min bis 100 °C (Stufe 1) und 10 °C/min bis 280 °C (Stufe 2), danach 25 Minuten konstant bei 280 °C
- Temperatur des Split/Splitless-Injektors: 250 °C, Split 10 mL/min
- Trägergas Helium, konstanter Druck von 70 kPa
- GC-MS-Kopplung: 280 °C
- Elektronenstoß-Ionisierung (EI, 70 eV)
- Temperatur der Ionenquelle: 250 °C
- Elektronenfilament: 150 µA
- Elektronenvervielfacher: 350 V
- Massenbereich: 35–450 u.

GC-MS Gerät (2)

- Temperaturprogramm der Kapillarsäule *DB-5MS*: 1 Minute konstant bei 60 °C, dann 7 °C/min bis 280 °C, danach 25 Minuten konstant bei 280 °C
- Temperatur des Split/Splitless-Injektors: 250 °C, Split 10 mL/min
- Trägergas Helium: 10 Minuten lang konstanter Druck von 17.7 psi, dann 2 psi/min bis 27 psi, danach konstanter

Abbildung 4: Probe 3: Partikel- bzw. Faserstrukturen aus einer Waschlösung eines Getriebeöls. (a) Partikel Typ 1, 2 und 3; (b) Partikel Typ 2; (c) Partikel Typ 3.



Druck von 27 psi bis zu Ende der Messung

- GC-MS-Kopplung: 280 °C
- Elektronenstoß-Ionisierung (EI, 70 eV)
- Temperatur der Ionenquelle: 230 °C
- Quadrupol-Temperatur: 150 °C
- Massenbereich: 30–750 u.

Ergebnisse

Identifizierung von Ablagerungen an einem Hydraulikzylinder

Abbildung 5(a) zeigt das bei der Pyrolysetemperatur von 700 °C erhaltene Pyrogramm (Totalionen-Chromatogramm, TIC) der Anhaftungen an der Metallinnenoberfläche des Hydraulikzylinders (Abbildung 1). Die mit Hilfe der NIST-02 Spektren-Bibliothek identifizierten Spaltungsprodukte sind in

Tabelle 1 zusammengefasst. Bei den Referenzmessungen am Dicht- und Stützring des Hydraulikzylinders konnten die Werkstoffe entsprechend als hydrierter Nitril-Butadien Kautschuk (HNBR) [Abbildung 5(b)] und Silikongummi (Polydimethylsiloxan, PDMS) [Abbildung 5(c)] identifiziert werden. Die typischen Pyrolyse-Produkte sind in Tabelle 2 und 3 aufgelistet. Die bei 700 °C pyrolysierte flüssige Referenzprobe wurde als Mineralöl identifiziert

Abbildung 5: Pyrolyse-GC-MS Totalionen-Chromatogramme: (a) Ablagerungen am Hydraulikzylinder (siehe Abbildung 1), (b) Dichtring aus hydriertem Nitril-Kautschuk (HNBR), (c) Stützring aus Silikongummi (PDMS), (d) Mineralöl. Pyrolyse-GC-MS Gerät 1.

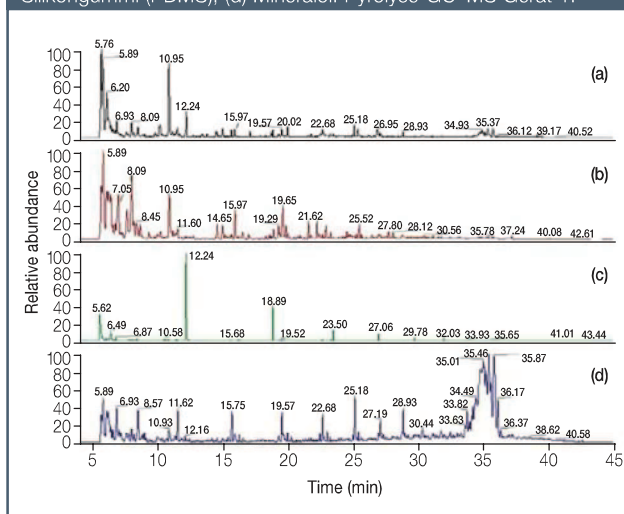


Tabelle 1: Retentionszeiten und Herkunft der in den Ablagerungen des Hydraulikzylinders identifizierten Pyrolyseprodukte [Abbildung 5(a)].

Retentionszeit t_R (min)	Pyrolyseprodukt	Pyrolysiertes Stoff
5.76	Propylen	SBR, Mineralöl
5.89	1-Buten	SBR, Mineralöl
6.20	1-Penten	Mineralöl
6.93	1-Hexen	Mineralöl
8.09	Benzol	SBR
8.57	1-Hepten	Mineralöl
10.95	Toluol	SBR
11.62	1-Octen	Mineralöl
12.24	Hexamethylcyclotrisiloxan	PDMS
15.06	p-Xylol	SBR
15.75	1-Nonen	Mineralöl
15.97	Styrol	SBR
18.75	Ethyltoluol	SBR
18.89	Octamethylcyclotetrasiloxan	PDMS
19.57	1-Decen	Mineralöl
20.02	Methylstyrol	SBR
22.68	1-Undecen	Mineralöl
23.50	Decamethylcyclopentasiloxan	PDMS
28.93	1-Tetradecen	Mineralöl

[Abbildung 5(d)]. Das Pyrolysat des Mineralöls wurde als Gemisch von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, das sowohl die Alkene $C_3H_6 - C_{14}H_{28}$ als auch die Alkane $C_{16}H_{34} - C_{24}H_{50}$ enthält, identifiziert (Tabelle 4). Anhand der Referenzmessungen konnten in den Anhaftungen des Hydraulikzylinders ein Mineralöl und das Silikongummi (PDMS) festgestellt werden. Der hydrierte Nitril-Butadien Kautschuk (HNBR) hat sich als Inhaltsstoff der untersuchten Ablagerungen nicht bestätigt. Im Pyrolysat der Ablagerung wurden die für die Pyrolyse des HNBR charakteristischen Spaltungssubstanzen, wie Methacrylnitril, Anilin, Benzonitril und Toluinitril, nicht gefunden [vergl. Abbildung 5(a) und 5(b)]. Die im Pyrogramm der Ablagerung identifizierten Pyrolyse-Produkte, wie 1-Buten, Benzol, Toluol, p-Xylol, Styrol, Ethyltoluol und Methylstyrol, wurden dem Styrol-Buten/Butadien Kautschuk (SBR) zugeordnet.

Identifizierung von Fasern aus einem Hydraulikzylinder

Abbildung 6(a) zeigt das bei der Pyrolysetemperatur von 700 °C erhaltene Pyrogramm der Fasern (Abbildung 2) aus

Tabelle 2: Retentionszeiten der Pyrolyseprodukte des Dichtrings aus hydriertem Nitril-Kautschuk [HNBR, Abbildung 5(b)].

Retentionszeit t_R (min)	Pyrolyseprodukt
5.76	Propen
5.89	1-Buten
6.20	1-Penten
7.05	Methacrylnitril
7.74	1,4-Cyclohexadien
8.09	Benzol
10.95	Toluol
14.65	Ethylbenzol
15.06	p-Xylol
15.97	Styrol
19.29	Anilin
19.65	Benzonitril
19.89	1-Propenylbenzol
21.62	Inden
22.26	p-Tolunitril
22.94	o-Tolunitril
25.52	Naphthalin
27.80	Methylnaphthalin

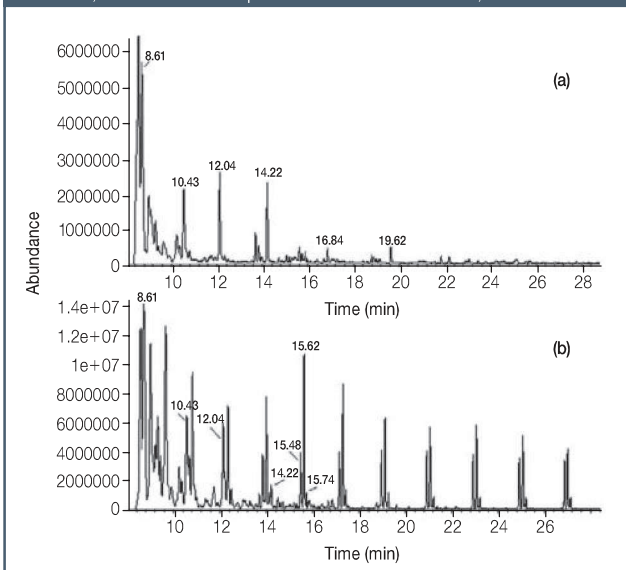
Tabelle 3: Retentionszeiten der Pyrolyseprodukte des Stützrings aus Silikongummi [PDMS, Abbildung 5(c)].

Retentionszeit t_R (min)	Pyrolyseprodukt
12.24	Hexamethylcyclotrisiloxan
18.89	Octamethylcyclotetrasiloxan
23.50	Decamethylcyclopentasiloxan
27.06	Dodecamethylcyclohexasiloxan
29.78	Tetradecamethylcycloheptasiloxan
32.03	Hexadecamethylcyclooctasiloxan
33.93	Octadecamethylcyclononasiloxan

Tabelle 4: Retentionszeiten der Pyrolyseprodukte des Mineralöls [Abbildung 5(d)].

Retentionszeit t_R (min)	Pyrolyseprodukt
5.76	Propen
5.89	1-Buten
6.20	1-Penten
6.93	1-Hexen
8.57	1-Hepten
11.62	1-Octen
15.75	1-Nonen
19.57	1-Decen
22.68	1-Undecen
25.18	1-Dodecen
27.19	1-Tridecen
28.93	1-Teteradecen
32.5 - 45.0	$C_{16}H_{34} - C_{24}H_{50}$

Abbildung 6: Pyrolyse-GC-MS Totalionen-Chromatogramme (Ausschnitt 0,0 – 28,0 min): (a) Fasern aus einem ausgefallenen Hydraulikzylinder (siehe Abbildung 2), (b) Verpackungsblister. Pyrolyse-GC-MS Gerät 2. Peak-Identifizierung: 8.61 min – 1-Buten, 10.43 min – Benzol, 12.04 min – Toluol, 14.22 min – Styrol, 15.48 min – 1,9-Decadien, 15.62 min – 1-Decen, 15.74 min – n-Decan, 16.84 min – Inden, 19.62 min – Naphthalin. Für andere Peaks, siehe Text.



einem ausgefallenen Hydraulikzylinder. Die identifizierten Zersetzungsprodukte wurden dem SBR zugeordnet. Um zu klären, ob die Partikel von den verwendeten Führungsrings [Abbildung 3(a)] oder von einem Verpackungsblister [Abbildung 3(b)] stammen, wurden die Werkstoffe bei gleichen Bedingungen pyrolysiert. Das Material der Führungsrings wurde eindeutig als Polytetrafluorethylen (PTFE) identifiziert. In den Pyrogrammen der Proben wurden nur die einzelnen Peaks des monomeren Tetrafluorethylens gefunden. Im Pyrogramm des Verpackungsblisters [Abbildung 6(b)] wurden dagegen zahlreiche

Abbildung 7: Pyrolyse-GC/MS Totalionen-Chromatogramme von Partikel (Späne) aus einer Waschlösung eines Getriebeöls. (a) Partikel Typ 1, (b) Partikel Typ 2 (siehe Abbildung 4). Pyrolyse-GC-MS Gerät 2. Für Peak-Identifizierung, siehe Tabelle 5.

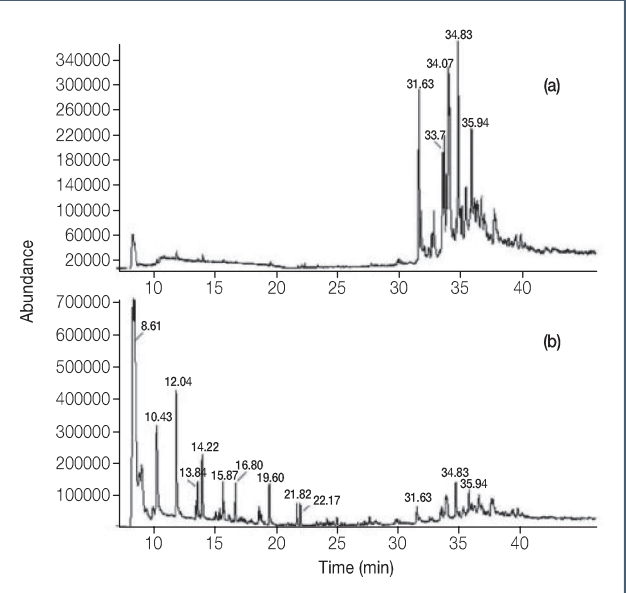


Tabelle 5: Retentionszeiten der Pyrolyseprodukte der Partikel aus einer Waschlösung eines Getriebeöls (Abbildung 7).

Retentionszeit t_R (min)	Pyrolyseprodukt
8.61	1-Buten
10.43	Benzol
12.04	Toluol
13.84	p-Xylol
14.22	Styrol
15.87	Trimethylbenzol
16.80	Inden
19.60	Naphthalin
21.82	1-Methylnaphthalin
22.17	2-Methylnaphthalin
31.63	Phenanthren
33.70	3-Methylphenanthren
34.07	1-Methylphenanthren
34.83	2-Phenylnaphthalin
35.94	1,4-Dimethylantracen

Zersetzungsprodukte detektiert, die sowohl dem SBR als auch dem Polyethylen (PE) zugeordnet wurden. Die nicht von dem SBR stammenden Peaks bilden eine Reihe von Triplets (*n*-Alkadien, *n*-Alken und *n*-Alkan) mit ansteigender Anzahl der Kohlenstoffatome ($n + 1$), die für die Pyrolyse des Polyethylens charakteristisch sind.³ Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe $C_3 - C_{33}$ [Abbildung 6(b)] wurden jedoch nicht bei der Pyrolyse der Partikel aus dem Hydraulikzylinder detektiert. Damit wurde festgestellt, dass die Partikel nur aus der SBR-Schicht der Doppelbeschichtung (SBR/PE) des Verpackungsblisters stammen.

Identifizierung von Spänen aus einer Waschlösung eines Getriebes

Abbildung 7 zeigt die bei der Pyrolysetemperatur von 700 °C erhaltenen Pyrogramme der Partikel aus einer Waschlösung eines Getriebes. Die Partikel (Späne, Abbildung 4) wurden nach einem Prüfstandsversuch aus der Waschlösung extrahiert. Die identifizierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) (Tabelle 5) stammen aus dem Verbrennungsprozess, während die anderen Zersetzungsprodukte in Abbildung 7(b) dem SBR aus einem Dichtring zugeordnet wurden.

Fazit

Die Pyrolyse-GC-MS hat sich als ein wertvolles Werkzeug zur Schadenerkennung in der Automobilindustrie erwiesen.

Die Anhaftungen, Fasern und Späne, die in Hydraulikkreisläufen von Personenkraftwagen mit Hilfe dieser Messtechnik identifiziert wurden, konnten bestimmten Bauteilkomponenten bzw. Hilfs- oder Betriebsstoffen des Fahrzeugs zugeordnet werden und ergaben damit Hinweise auf Maßnahmen, die im Weiteren zur Mängelbeseitigung führten.

Literatur

1. P. Schwarzer und M. Kuch, Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie von Polymeren und Zusatzstoffen, Seminarreihe, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, 11.09.–24.09.(1996).
2. A. Seidel (Ed.), *Characterization and Analysis of Polymers*, Wiley & Sons, (Hoboken, New Jersey, USA, 2008).
3. P. Kusch, G. Knupp und A. Morrisson, Analysis of Synthetic Polymers and Copolymers by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry in *Horizons in Polymer Research*, (Ed. R. K. Bregg), Nova Sci. Publ., (New York, USA, 2005), pp. 141–191.
4. P. Kusch und G. Knupp, *LC•GC Ausgabe in deutscher Sprache*, 28–34 (Juni 2007).

Peter Kusch promovierte an der Fakultät Chemische Technologie der Technischen Universität Poznań, Polen. Er ist wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg in Rheinbach, Deutschland.

Volker Obst promovierte an der Fakultät Energietechnik der Universität Stuttgart. Er ist geschäftsführender Gesellschafter der Dr. Obst Technische Werkstoffe GmbH in Rheinbach, einem Unternehmen mit den Schwerpunkten Materialprüfung und Schadenanalyse.

Dorothee Schroeder-Obst promovierte an der Fakultät Energietechnik der Universität Stuttgart. Sie ist Professorin an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg in Rheinbach und vertritt im Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften die Lehrgebiete Funktions- und Strukturwerkstoffe, sowie Schadenanalyse.

Gerd Knupp promovierte an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. Er ist Professor an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg in Rheinbach und vertritt im Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften die Lehrgebiete Analytische Chemie und Umweltanalytik.

Wolfgang Fink promovierte an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Regensburg. Er ist Professor an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg in Rheinbach und vertritt im Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften die Lehrgebiete Physikalische Chemie und Instrumentelle Analytik.

WYATT TECHNOLOGY EUROPE

ECLIPSE 3 - die neue Generation

das fortschrittlichste System für asymmetrische
Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4)

universelles Trennsystem für Proteine, Proteinaggregate,
Biopolymere und Polymere,
Viren, Liposome, Vesikel,
Nanopartikel



Hochstrasse 18 DE-56307 Dernbach Tel.: 02689-925-0
www.wyatt.eu info@wyatt.eu

