



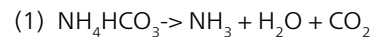
Quantifizierung der Ammoniakfreisetzung aus Polymer-Treibmitteln mittels TG-FT-IR

Dr. Carolin Fischer

Einleitung

Während der thermischen Behandlung verschiedener Materialien kann es zur Freisetzung von Ammoniak kommen, der einen beißenden Geruch aufweist und das Bronchialsystem angreifen kann. Die Freisetzung von Ammoniak kann durch eine Vielzahl unterschiedlicher Prozesse verursacht werden. Diese reichen von der thermischen Zersetzung von Salzen über Dämpfe bei der Tabakverbrennung bis hin zur Pyrolyse von Polymeren wie Polyamid (PA) und der Herstellung von Kunststoffschäumen, die Treibmittel benötigen. Allgemein bekannte Produkte der letzteren Kategorie sind Yogamatten. Bei der Freisetzung von Ammoniak kann durch Reaktion mit Schwefelsäure und Salpetersäure unter Bildung von Salzen Feinstaub entstehen. In der Umwelt kann die Freisetzung von Ammoniak zur Versauerung des Bodens führen. Eine der Hauptquellen von Ammoniak in der Umwelt ist die Landwirtschaft und besonders beim Düngen mit dung- und stickstoffhaltigen Mineraldüngemitteln.

Deshalb ist die Quantifizierung von freigesetztem Ammoniak für viele Anwendungen wichtig. Die temperaturabhängige Freisetzung von Ammoniak lässt sich einfach mittels TG-FT-IR ermitteln. Für die Quantifizierung des Ammoniakanteils ist eine Kalibrierkurve mit bekannter Ammoniakkonzentration erforderlich. Als Verbindung eignet sich dafür Ammoniumbicarbonat, da es neben der Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid auch Ammoniak in einem stöchiometrischen Verhältnis freisetzt, siehe Gleichung (1). Es entstehen nur gasförmige Verbindungen:



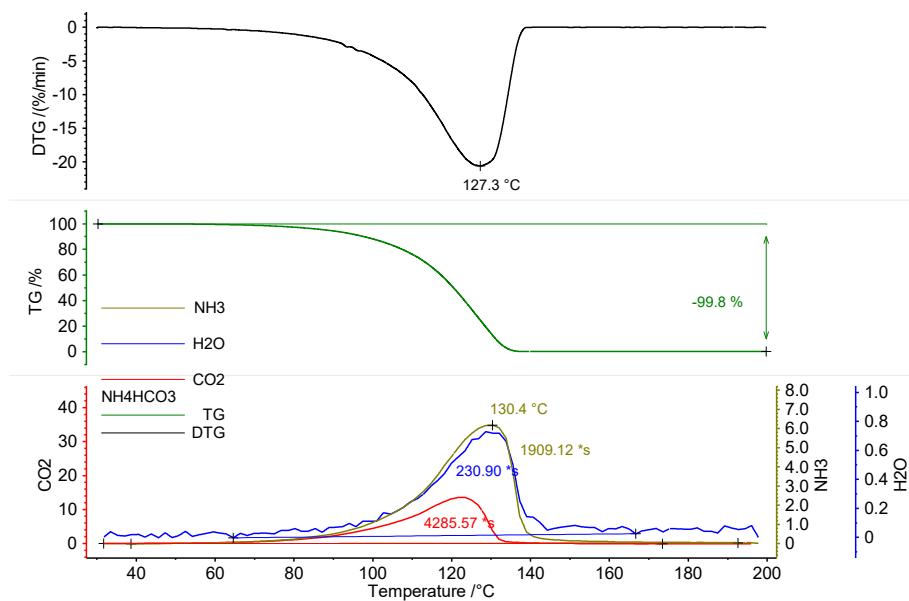
Erstellung einer Kalibrierkurve

Für diese Studie wurde eine NETZSCH PERSEUS® TG 209 **F1 Libra**® verwendet. Die Aufheizung von Ammoniumbicarbonat (auf Basis der Messbedingungen in Tabelle 1) führte zur vollständigen Zersetzung bis 200°C mit einem Peak in der Massenverlustrate bei 127 °C.

Tab 1. Messbedingungen zur Erstellung einer Kalibrierkurve

Parameter	NH ₄ HCO ₃			
Temperaturprogramm	RT - 200 °C, 5 K/min			
Durchflussrate	40 ml/min			
Probenhalter	Standard-Probenträger			
Gasatmosphäre	Stickstoff			
Tiegel	Al ₂ O ₃ (85 µl) offen			
Probeneinwaage	5,31 mg	10,16 mg	15,01 mg	20,50 mg

APPLICATIONNOTE Quantifizierung der Ammoniakfreisetzung aus Polymer-Treibmitteln mittels TG-FT-IR



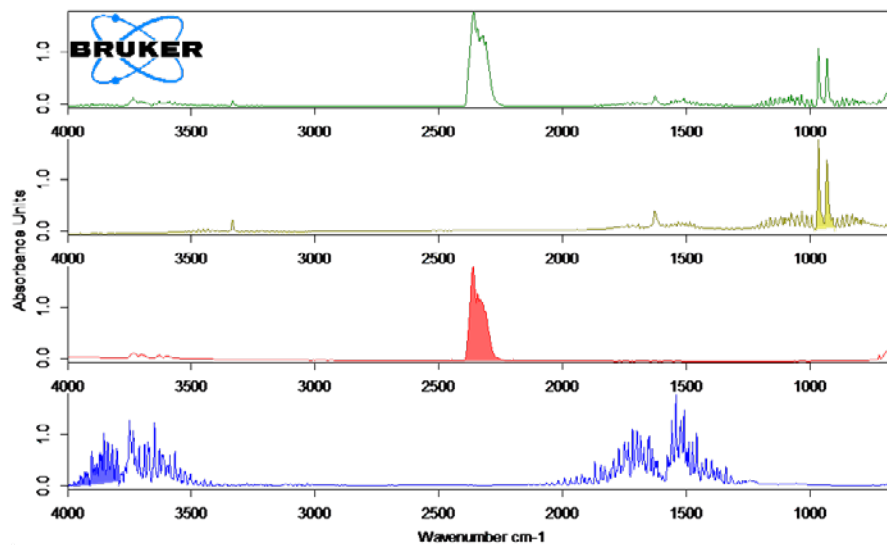
1 Temperaturabhängige Massenänderung (TG, grün), Massenänderungsrate (DTG, schwarz) und Spuren von NH_3 (olive), H_2O (blau) und CO_2 (rot) von NH_4HCO_3 (Probenmasse 10,16 mg)

In Korrelation zum Massenverlust wurde die Freisetzung IR-aktiver Gase detektiert, siehe Abbildung 1.

In Abbildung 2 ist das gemessene FT-IR-Spektrum bei 130 °C (grün) in Zusammenhang mit den Bibliothekspektren von Ammoniak (olive), Wasser (blau) und Kohlendioxid (rot) dargestellt. Die temperaturabhängige Freisetzung dieser Verbindungen wurde in Abbildung 1 als Spuren aufgetragen, die durch Integration der

farbigen Bereiche der FT-IR-Spektren (siehe Abbildung 2) für jede Verbindung über den gesamten Temperaturbereich erzeugt wurden. Diese Bereiche der FT-IR-Spektren waren getrennt für NH_3 (898 cm^{-1} - 981 cm^{-1}), CO_2 (2200 cm^{-1} - 2450 cm^{-1}) und H_2O (3793 cm^{-1} - 4001 cm^{-1}) und es gab keine Überlappung mit Bereichen von anderen Verbindungen.

Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Proben einwaagen wiederholt.



2 Gemessenes FT-IR-Spektrum von Ammoniumbicarbonat bei 130 °C (grün) im Vergleich zum Bibliothekspektrum von Ammoniak (olive), Kohlendioxid (rot) und Wasser (blau)

APPLICATIONNOTE Quantifizierung der Ammoniakfreisetzung aus Polymer-Treibmitteln mittels TG-FT-IR

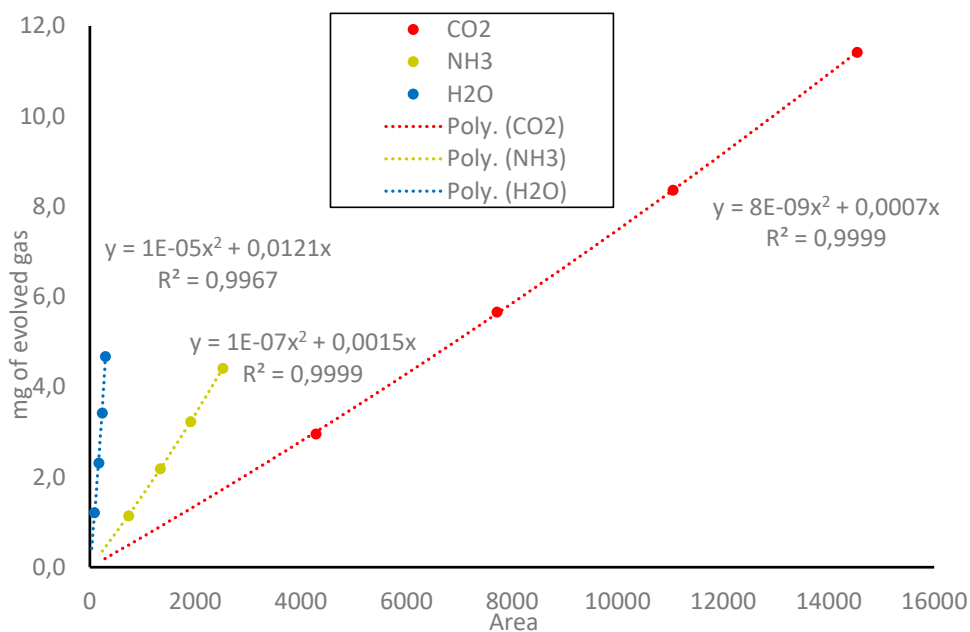
In Tabelle 2 sind die stöchiometrisch berechneten Mengen der freigesetzten Gase im Verhältnis zur Probenmasse von Ammoniumbicarbonat aufgeführt.

Folglich können die Flächen unterhalb der Spuren von NH_3 , CO_2 und H_2O in Abbildung 1 auf die Menge der freigesetzten Gase bezogen werden, vergleiche Gleichung (1). Dies resultiert in Kalibrierkurven für NH_3 , CO_2 und H_2O , bei denen die detektierte Fläche unterhalb der

Spuren mit der Menge des freigesetzten Gases in Beziehung gesetzt werden kann, siehe Abbildung 3. Da das FT-IR nur über einen kleinen linearen Bereich verfügt, führt dies zu polynomischen Gleichungen für alle drei gasförmigen Moleküle mit Bestimmungskoeffizienten (R^2) sehr nahe an 1. In dieser Studie wurde jede Probenmasse nur einmal gemessen. Wiederholungsmessungen oder mehr Datenpunkte würden zu einer noch höheren Genauigkeit der Trendlinie führen.

Tab 2. Probeneinwaagen und resultierende stöchiometrische Mengen des freigesetzten Gases

m (NH_4HCO_3) [mg]	m (CO_2) [mg]	m (NH_3) [mg]	m (H_2O) [mg]
5,31	2,96	1,14	1,21
10,16	5,66	2,19	2,31
15,01	8,36	3,23	3,42
20,50	11,42	4,41	4,67



3 Korrelation des resultierenden Spurensflächen (x-Achse) mit der Menge an freigesetztem Gas in mg (y-Achse), einschl. polynomischer Trendlinie und Bestimmungskoeffizienten R^2 für jede Trendlinie

Überprüfung der Genauigkeit einer Kalibrierkurve

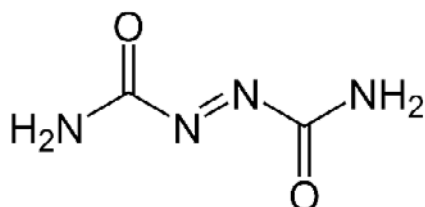
Die Genauigkeit der Kalibrierkurve wurde mit einer weiteren Messung an NH_4HCO_3 mit einer definierten Probenmasse von 15,22 mg überprüft. Die theoretischen Mengen an NH_3 , CO_2 und H_2O wurden anhand der Kalibrierkurve mit den berechneten Werten von NH_3 , CO_2 und H_2O verglichen. Dabei ergaben sich Fehlerwerte zwischen 0,8 % für NH_3 und 4,9 % für H_2O (siehe Tabelle 3).

Untersuchung eines Treibmittels – Umsetzung der Theorie in die Praxis

Im nächsten Schritt könnten die erhaltenen und überprüften Kalibrierkurven zur Quantifizierung der Freisetzung unbekannter Mengen der kalibrierten Gase herangezogen werden.

Azodicarbonamid wird als Treibmittel zur Herstellung von Polymerschäumen (siehe Strukturformel Abbildung 4) eingesetzt. Es findet Einsatz bei der Herstellung von PVC- und EVA-PE-Schäumen, wo es während der Zersetzung aufgrund der Freisetzung von N_2 , CO , CO_2 und NH_3 bei Verarbeitungstemperatur Blasen bildet. Vinylschaum ist leicht komprimierbar und weist eine hohe Elastizität auf, um sich schnell zu erholen, was oft als „federnd“ bezeichnet wird. Desweiteren bleibt er an glatten Oberflächen kleben und wird deshalb in Teppichunterlagen, Boden- und Yogamatten eingesetzt.

Polymere, bei denen dieses Treibmittel eingesetzt wurde, dürfen nicht mit Wasser in Kontakt kommen. NH_3 und Wasser können NH_4OH bilden und korrosiv wirken. Aus diesem Grund ist die Quantifizierung von Ammoniak aus diesem Treibmittel von großem Interesse.



4 Strukturformel von Azodicarbonamid

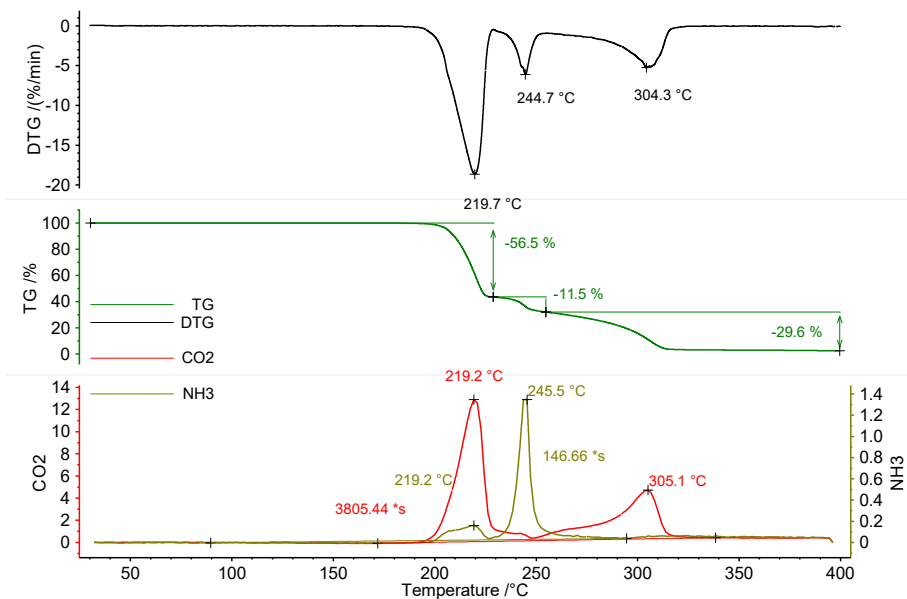
Tab 3. Fehlerbestimmung, Vergleich von theoretischen und berechneten Mengen

	Theoretisch (mg)	Berechnet (mg)	Fehler (%)
m (NH_4HCO_3)	15,22		
m (NH_3)	3,28	3,30	0,801
m (CO_2)	8,48	8,76	3,28
m (H_2O)	3,47	3,31	4,86

Eine Azodicarbonamid-Probe von 5,25 mg wurde mit 5 K/min bis 400 °C in Stickstoffatmosphäre aufgeheizt. Das resultierende Thermogramm ist in Abbildung 5 zu sehen. Insgesamt wurden drei Massenverluststufen von 56,5 %, 11,5 % und 29,6 % mit Peaks in der DTG-Kurve bei 219 °C, 245 °C und 304 °C beobachtet. Die Spuren von CO₂ und NH₃ wurden auf die gleiche Weise wie für NH₄HCO₃ in Abbildung 1 generiert und sind in Rot und Oliv dargestellt. Dies zeigt, dass sowohl CO₂ als auch NH₃ während der verschiedenen Massenverluststufen freigesetzt wurden und durch die TG-Schritte alleine nicht quantifiziert werden können. Die Quantifizierung dieser Verbindung erfordert Daten, die mittels Emissionsgasanalyse erhalten werden. Die Berechnung des freigesetzten Ammoniaks anhand der Kalibrierkurve ergab 0,22 mg NH₃ (4 %). Auch die Menge des freigesetzten CO₂ kann auf die gleiche Weise berechnet werden und ergab 2,78 mg (53 %). Diese Kenntnis liefert wertvolle Hinweise für den Herstellungsprozess, um sicherzustellen, dass sich die gesamte Menge des Treibmittels während des Aufschäumens freisetzt. Verbleiben geringe Spuren im Produkt, sind Temperaturen von mehr als 219 °C notwendig, um eine weitere Freisetzung zu initiieren.

Zusammenfassung

Die Kombination von Thermogravimetrie und Infrarotspektroskopie ist eine geeignete Methode, um die Freisetzung permanenter Gase, z.B. Wasser, Kohlendioxid und Ammoniak, nachzuweisen. Nicht nur die Identifizierung, sondern auch die Quantifizierung kann hier von Interesse sein. Deshalb ist es notwendig, eine Kalibrierkurve mit einem bekannten Material zu erstellen. In diesem Beispiel erfüllt Ammoniumbicarbonat diese Anforderungen perfekt. Kalibrierkurven können gleichzeitig für H₂O, CO₂ und NH₃ erstellt werden, indem drei unterschiedliche Mengen an NH₄HCO₃ zersetzt werden. Die zu erwarteten Abweichungen wurden durch eine fünfte Messung bestimmt. Mit dieser Vorbereitung war es möglich, unbekanntes Mengen an NH₃ und CO₂ aus dem in unbekanntes Polymerschäumen verwendeten Treibmittel Azodicarbonamid zu identifizieren und zu



5 Temperaturabhängiger Massenverlust (TG, grün), Massenverlustrate (DTG, schwarz) und Spuren von NH₃ (oliv) und CO₂ (rot) von Azodicarbonamid