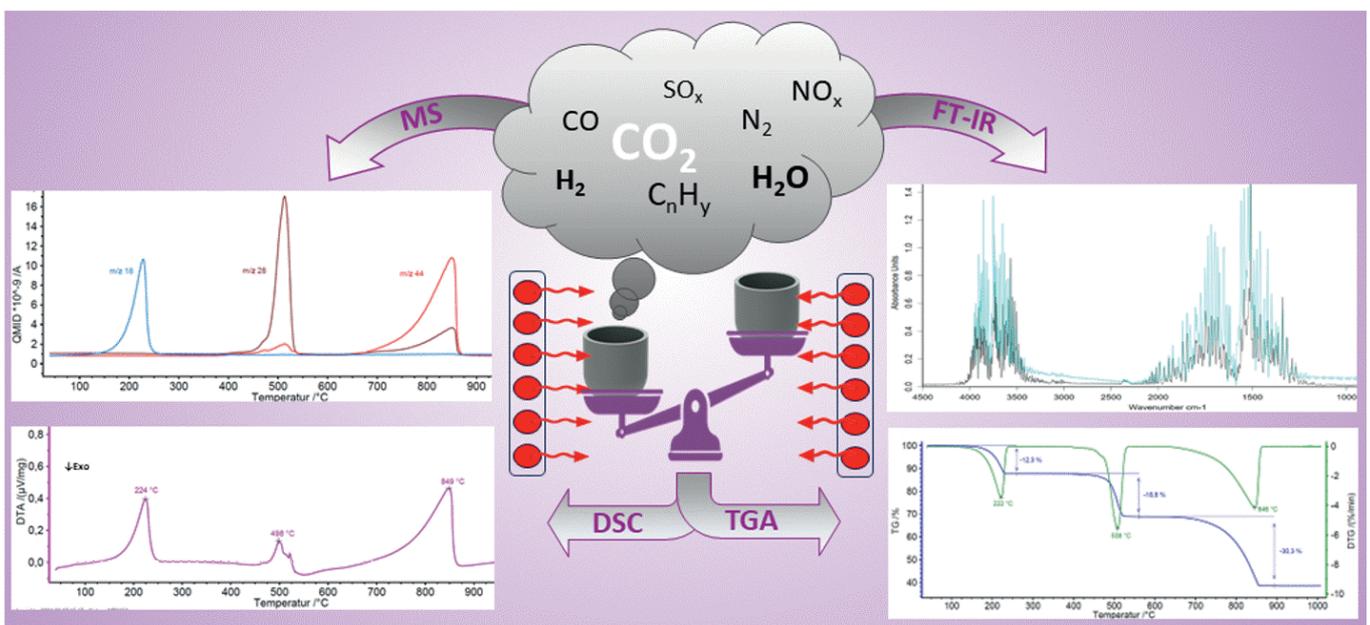


# FOKUS ANALYTIK

NEWSLETTER DER RD&amp;I ANALYTICS

AUGUST 2024

## Thermogravimetrische Emissionsgasanalyse - Gekoppelt identifiziert besser: Analyse in 4D



OB FÜR DIE ENTWICKLUNG VON MATERIALIEN ODER FÜR DIE AUSARBEITUNG UND OPTIMIERUNG VON PROZESSEN – DIE THERMOGRAVIMETRISCHE EMISSIONSGASANALYSE LIEFERT WICHTIGE ERKENNTNISSE FÜR EINE EFFIZIENTE MATERIAL- UND METHODENENTWICKLUNG.

Während rein spektroskopische oder physikalische Methoden meist nur eine statische Untersu-

chung von Materialien bzw. Stoffen erlauben, ermöglicht die thermische Emissionsgasanalyse (EGA) die dynamische Verfolgung des Verhaltens eines Materials unter Temperatureinwirkung: Im Verlauf einer frei wählbaren Temperatursteigerung wird die Probe gewogen und dabei gleichzeitig entstehende flüchtige Abspaltprodukte mit Hilfe von Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie detektiert. Auf diese Weise können unterschiedlichste

Materialien und Stoffgemische auf ihre Temperaturbeständigkeit hin untersucht und dabei entstehende z.B. Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Zusätzlich können unterschiedliche Atmosphären erzeugt werden, um den Anwendungsfall zu simulieren und wichtige Parameter zu generieren. Der aus der EGA erhaltene Rückstand kann anschließend für weitere Analysen wie REM-EDX, RFA oder XRD verwendet werden.

## PROBENUNTERSUCHUNG

- » **Materialien: Anorganische, organische Feststoffe und Flüssigkeiten. Beispiele:** Kunststoffe, beschichtete Gläser Keramiken / Katalysatoren, Mehrkomponentensysteme, Beschichtungsreagenzien
- » **Probengröße:** Bis 4 mm im Durchmesser und 5 mm Höhe; **Probengewicht:** 10 mg bis 1000 mg
- » **Temperaturbereich:** Von 40 bis 1400 °C; **Heizraten:** 5 K/min bis 20 K/min
- » **Atmosphären:** Inert (He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar), reduzierend (Formiergas mit 5 % H<sub>2</sub>), oxidierend (Luft, O<sub>2</sub>)
- » **Detektionsgrenzen an Emissionen:** Bis ca. 1 Gew.-% in Probe, Emissionsspezies mit Sdp. bis ca. 200 °C



▲ Bildquelle: Elektronenmikroskopie Evonik Analytik Hanau

**Abb. 1:** Durch das Umströmen der Probe mit verschiedenen Gasen und der Verwendung unterschiedlich großer, anwendungsangepasster Tiegel können verschiedenste Untersuchungen durchgeführt werden.

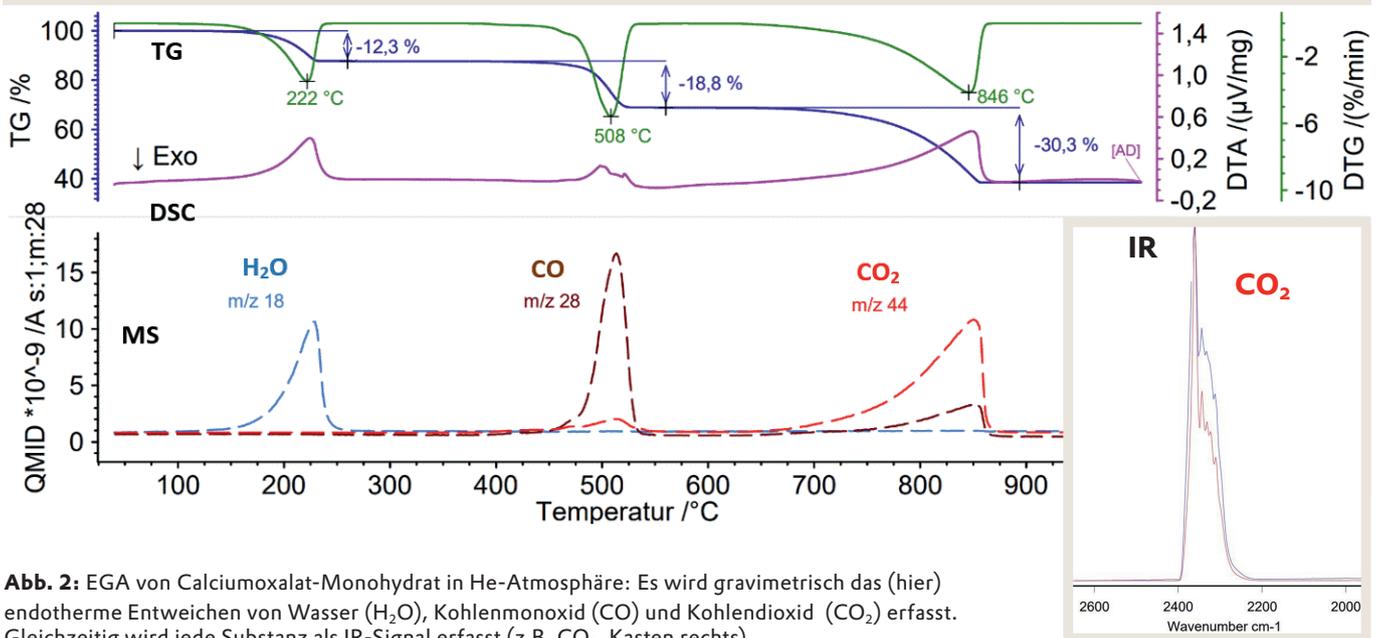
## BESONDERHEITEN DES VERFAHRENS

- » Genaue Untersuchung des **thermischen Verhaltens** eines Materials/Stoffs
- » **4-in-1-Lösung:** Thermowägung (TGA) mit optionalem Wärmestromsignal (DSC/DTA) bei gleichzeitiger Analyse der Emissionsgase mit Infrarotspektroskopie (IR) und Massenspektrometrie (MS)
- » **Individuelle Einstellung der Temperaturstufen**
- » Verhalten der Probe in **unterschiedlichen Atmosphären** (inert, oxidierend, reduzierend)
- » **Einfache** bis keine **Probenvorbereitung**
- » **Adsorptionsversuche** (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>)
- » Entstehender **Rückstand für weitere Analysenmethoden verwendbar**
- » **Selektive Darstellung der Ergebnisse** (Massenabnahme, IR-Spektren, Massenspektren, auch in 3D)
- » **Stabilisationsuntersuchungen:** Bei Zersetzung Emissionskomponenten temperaturlöst detektier- und identifizierbar

# UNTERSUCHUNGEN VON ZERSETZUNGSVORGÄNGEN

- » **Untersuchung von Abspaltvorgängen:** Decarboxylierungen, Entweichen von Kristallwasser und Trocknungsvorgänge
- » **Wirkung unterschiedlicher Atmosphären** auf die Reaktion
- » **Analyse von Verbrennungsgasbestandteilen**
- » **Identifizierung von Ausgasungsprodukten**

## BEISPIEL 1: ZERSETZUNG VON CALCIUMOXALAT-MONOHYDRAT



**Abb. 2:** EGA von Calciumoxalat-Monohydrat in He-Atmosphäre: Es wird gravimetrisch das (hier) endotherme Entweichen von Wasser (H<sub>2</sub>O), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) erfasst. Gleichzeitig wird jede Substanz als IR-Signal erfasst (z.B. CO<sub>2</sub>, Kasten rechts).

Mithilfe der EGA gelingt es gezielt, Emissionen bzw. die Abspaltung von gasförmigen Thermolyseprodukten einer Probe zu untersuchen. Anhand der variabel einstellbaren Temperaturrampen können Effekte wie Decarboxylierungen oder die Abspaltung von Kristallwasser genau erfasst und die Spaltprodukte zeitgleich massenspektrometrisch und IR-spektroskopisch aus der Gasphase nachgewiesen werden: Das Beispiel von Calciumoxalat (Abb. 2) zeigt, dass stufenweise nacheinander, stöchiometrisch Wasser, Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) entweichen und gravimetrisch (TG-Signal, Abb. 2 oben, blau), massenspektrometrisch (CO, braun, und CO<sub>2</sub>, rot, im Boudoir-Gleichgewicht) und als IR-Spektrum (beispielhaft an CO<sub>2</sub> mit Abgleich eines Referenzspektrums, Abb. 2 unten rechts) detektiert werden. Das DSC-Signal zeigt zusätzlich,

ob es sich um endo- oder exotherme Prozesse (z.B. Kristallumlagerungen) handelt.

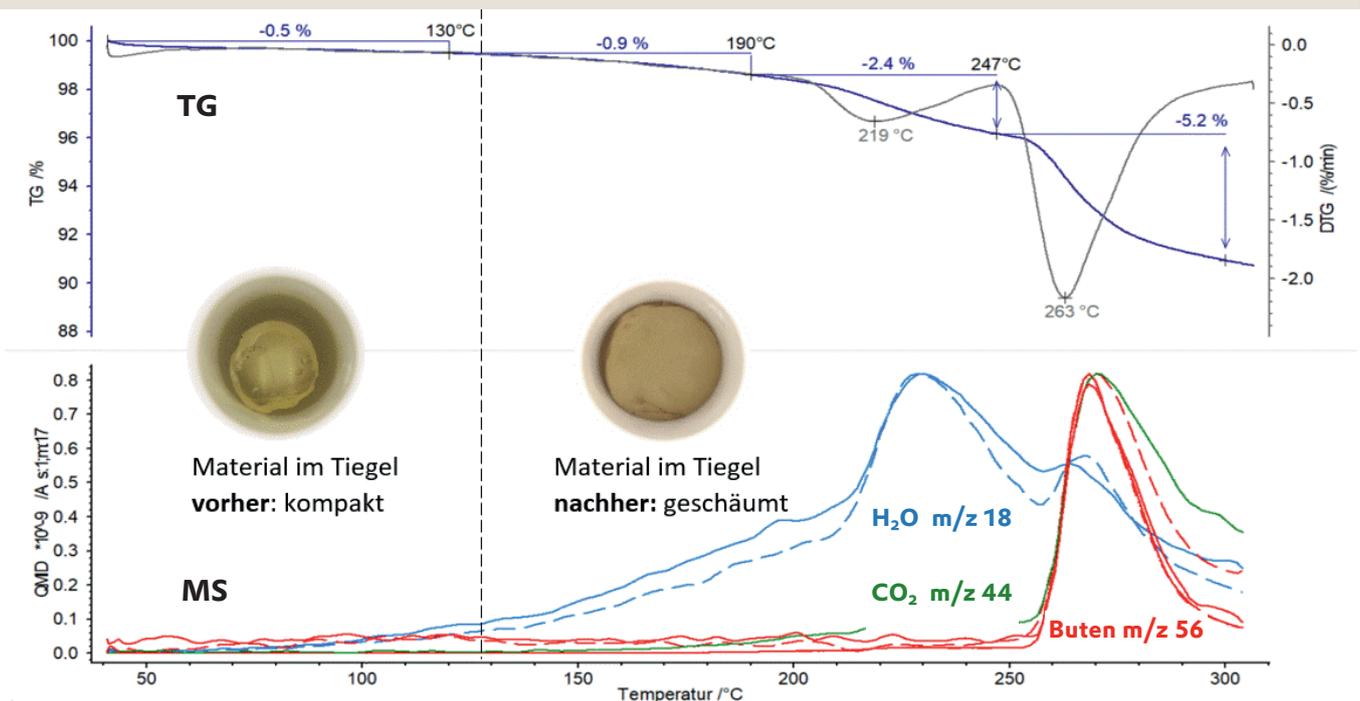
Da alle flüchtigen Substanzen erfasst werden, ist es möglich, auch unerwartete Nebenkomponenten zu detektieren und damit wertvolle Erkenntnisse zu erlangen.

Die eingesetzte Substanz kann mit EGA gezielt thermisch bis zur gewünschten Zwischenstufe modifiziert und anschließend mit weiteren Methoden (z.B. XRD, XPS, Elektronenmikroskopie) untersucht werden. Auf diese Weise ist es möglich, z.B. Trocknungs- oder Umlagerungsprozesse genau abzuspannen, ohne, dass eine Zersetzung des Materials stattfindet, und diese Erkenntnisse für den nächstgrößeren Maßstab zu nutzen.

## ERMITTLUNG VON PROZESSPARAMETERN

- » **Detektion von Materialveränderungen** von der Erweichung zum Aufschäumprozess zur Thermolyse
- » **Ermittlung der Materialeigenschaften** Dehydrierung, Oxidation, Schmelz- und Siedepunkte, Bestimmung der Erweichungs- und Zersetzungstemperaturen
- » **Untersuchungsreihen** unter Anwendung von unterschiedlichen Heizraten bis zu einer gewünschten Maximaltemperatur

### BEISPIEL 2: AUFSCHÄUMPROZESS EINES FLAMMGEHEMMTEN POLYIMID-POLYMERS



**Abb. 3:** EGA eines schäumbaren Polyimid-Polymeren in N<sub>2</sub>-Atmosphäre: Das noch kompakte Material (Tiegel links) ist transparent. Oberhalb von ca. 200 °C schäumt das Material stufenweise auf und trübt sich (Tiegel rechts). Entweichendes Wasser, CO<sub>2</sub> und Buten werden als MS-Signal erfasst.

Aufgrund der vielfältigen Detektionskanäle der EGA können z.B. aufwendige Materialherstellungsprozesse unkompliziert und effizient untersucht werden und die daraus erhaltenen Erkenntnisse deren weitere Entwicklung vorantreiben: Das kontrollierte Aufschäumen von Polymeren stellt oft eine technische Herausforderung dar, weshalb die Untersuchung im kleinen Maßstab wichtige Parameter für die weitere Prozessentwicklung bzw. Rezeptur liefert. Für eine aussagekräftige Analyse genügt schon eine Probenmenge von unter einem Gramm.

Das EGA-Beispiel eines schäumbaren Polyimid-Polymeren zeigt die unterschiedlichen Stufen, die es in Prozessführung zu beachten gilt: Zunächst ist das noch kompakte Vorprodukt transparent (Tiegel in Abb. 3, links). Oberhalb von ca. 130 °C schäumt das

Material allmählich auf und trübt sich: Wasser, CO<sub>2</sub> und Buten entweichen und dienen gleichzeitig als Treibmittel, bis bei ca. 300 °C eine Thermolyse des nun ausgeschäumten Materials einsetzt.

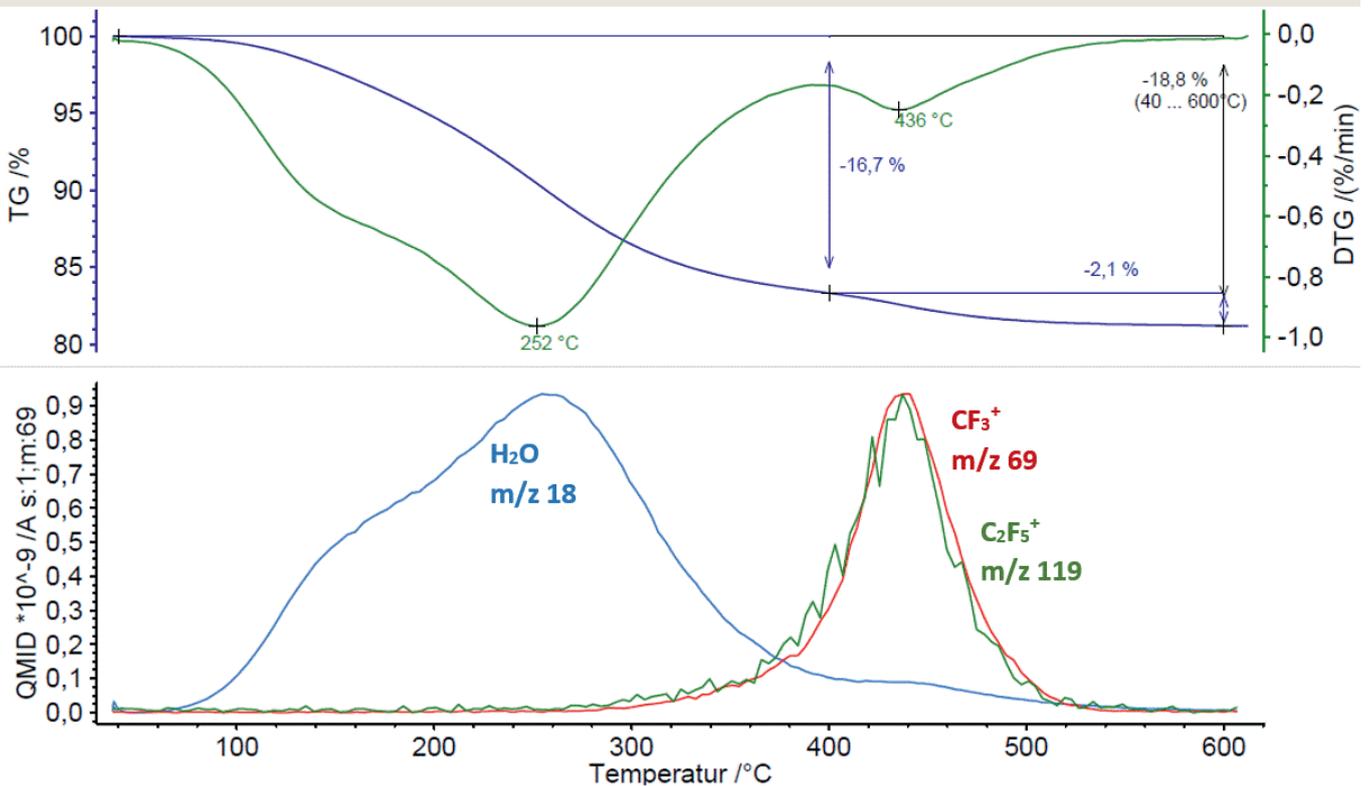
Im Zuge der Temperaturerhöhung der Probe zeigen typische Signale im Massenspektrum (MS, Abb. 3, unten) ein zunehmendes Entweichen von Wasser (blau) und CO<sub>2</sub> (grün) sowie die Eliminierung von Buten (rot). Parallel wird zu jeder Massenverluststufe (TG-Signal, Abb. 3, oben) ein FT-IR-Signal detektiert, das die Identität der Stoffe absichert.

Der Temperaturbereich für die spätere Prozessführung kann damit auf sehr einfache Weise abgesteckt werden.

## UNTERSUCHUNG SICHERHEITSRELEVANTER THEMEN

- » Untersuchung auf Entstehung gefährlicher Substanzen bei Thermolyse (Entsorgung, Recycling)
- » Screening auf Emissionen gefährlicher Substanzen (REACH, Verbotslisten...)

### BEISPIEL 3: EMISSIONEN DURCH FLUORHALTIGE BESCHICHTUNGEN UND IMPRÄGNIERUNGEN



**Abb. 4:** EGA-Untersuchung von antihafbeschichteten Zeolith-Kügelchen in Luft-Atmosphäre: Zunächst wird im Zeolith gelagertes Wasser frei. Oberhalb von ca. 200 °C entweichen aufgrund der Pyrolyse der Antihafbeschichtung fluorhaltige Emissionsprodukte wie  $\text{CF}_3^+$  und  $\text{C}_2\text{F}_5^+$ .

Insbesondere wenn es um sicherheitsrelevante Themen geht, ist EGA eine schnelle Methode, um belastbare Aussagen zu erhalten: Im Zuge der PFAs-Problematik stehen vor allem fluorhaltige Antihaf- bzw. Antischmutzbeschichtungen und Imprägniermittel im Verdacht, PFAs (Per- und Polyfluoralkylsubstanzen) freizusetzen.

Mithilfe von EGA kann simuliert werden, was passiert, wenn ein mit einer Antihafbeschichtung behandeltes Glas erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist. Hierzu wurde eine handelsübliche, wässrige fluorhaltige Antihafbeschichtung auf Zeolith-Kügelchen (Molsieb) aufgebracht und, nach dem Trocknen bei 23 °C, mit EGA untersucht. Im Thermogramm ist nach der Abgabe des gespeicherten Wassers die stufenweise Abspaltung von fluorhaltigen Komponenten, den Abbauprodukten der Inhaltsstoffe der

Lösung, nachweisbar: Die Ionen mit dem Massen-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) 69 und 119 sind charakteristische Fragmentationen, die bei der Thermolyse von PFAs auftreten. Das Ion mit  $m/z$  69 entspricht einem Trifluormethylium-Ion ( $\text{CF}_3^+$ ), einem häufigen, da stabilen Fragment von PFAs. Das Ion  $\text{C}_2\text{F}_5^+$  mit  $m/z$  119 ist ein weiteres charakteristisches Fragment der verwendeten Antihafbeschichtung.

Das Ergebnis zeigt, dass sich zwar ab 200 °C mit stetig höherer Temperatur nach und nach fluorhaltige Verbindungen bzw. PFAs abspalten und daher beim Recyclingprozess des Glases in Anlagen zu berücksichtigen sind, jedoch aufgrund der üblicherweise geringen Temperaturen im Normalgebrauch keine PFAs in die Umwelt gelangen.

## HABEN SIE NOCH FRAGEN?

Wir beraten Sie gerne zu den für Ihre Fragestellung optimalen Methoden und koordinieren alle hierfür notwendigen Schritte von der Probenannahme, über die Untersuchungen bis hin zum Abschlussbericht.

Die erhaltenen Ergebnisse werden für Sie geprüft und nach aktuellem Stand der Technik ausgewertet. Hierbei stehen wir persönlich mit Ihnen im Kontakt und unterstützen Sie bei der Bewertung der Ergebnisse.

Die abschließende Zusammenfassung beinhaltet neben Bildmaterial auf Wunsch auch Videos für die weitere Verwendung. Ihre Fragestellung wird damit auf den Punkt beantwortet. Für eine abschließende Präsentation und Diskussion der Ergebnisse stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

**Sprechen Sie uns gerne an!**

**Gerne erstellen wir Ihnen ein auf Sie zugeschnittenes Konzept oder Angebot.**

### KONTAKT

**Uwe Schneider**  
**Telefon: +49 6181 59 3009**  
**[uwe.us.schneider@evonik.com](mailto:uwe.us.schneider@evonik.com)**

Evonik Operations GmbH  
RD&I Analytics  
Kirschenallee  
64293 Darmstadt

### IMPRESSUM

**Verantwortlicher:** Dr. Matthias Janik

**Bilder:** Evonik

**Stand der Information:** August 2024

<https://analytik.evonik.de>

---

**Evonik Operations GmbH**  
**RD&I Analytics**

**Standort Darmstadt**

Kirschenallee  
64293 Darmstadt

**Standort Essen**

Goldschmidtstraße 100  
45127 Essen

**Standort Hanau**

Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau

**Standort Marl**

Paul-Baumann-Straße 1  
45772 Marl

---

**Evonik (SEA) Pte Ltd.**

21 Biopolis Road Nucleos T  
Tower A (South)  
Level 1M Unikt #01-35  
Singapore 138567, Singapore

**Evonik (SHA) IM Co., Ltd.**

68 Chundong Road,  
Xinzhuang Industry Park  
Shanghai 201108, China

**Evonik Corporation**

7001 Hamilton Blvd.  
18087 Trexlertown-Allentown, PA  
United States