

Dedicated to Prof. Antonius Kettrup on the occasion of his 60th birthday

BESTIMMUNG DES VINYLACETAT-GEHALTES IN EVA COPOLYMEREN

Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung MS-gekoppelter Analysemethoden

L. Häußler*, G. Pompe, V. Albrecht und D. Voigt

Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str. 6, D-01069 Dresden, Deutschland

Abstract

Ethylene vinyl acetate copolymers were investigated by means of simultaneous thermal analysis (STA) and pyrolysis gas chromatography (Py-GC). Both devices are coupled to a mass spectrometer (MS). STA-MS revealed that the calibration with poly(vinyl acetate) leads to sufficient accuracy in relation to the vinyl acetate (VA) content, because of the linear calibration plot.

Quantitative determination of VA by means of Py-GC-MS was carried out at both 500 and 700°C. The calibration plot in this method was linear provided that the mass of VA did not exceed a critical value.

Keywords: ethylene vinyl acetate copolymers, determination of vinyl acetate content, mass spectrometry, pyrolysis gas chromatography, simultaneous thermal analysis

Einleitung

Das Eigenschaftsspektrum von Ethylen-Vinylacetat (EVA) Copolymeren wird wesentlich vom Vinylacetat-Gehalt (VA) bestimmt und reicht von thermoplastischem (niedriger VA-Gehalt) bis hin zu gummielastischem (hoher VA-Gehalt) Verhalten. Die Kenntnis des Comonomerenverhältnisses ist daher eine wichtige charakteristische Größe, nicht nur im Hinblick auf die Qualitätskontrolle der Produkte, sondern auch für die jeweiligen Anwendungen, z.B. als Adhäsive, für Kabelisolierungen und Lebensmittelverpackungen.

Der VA-Gehalt kann mittels unterschiedlicher Methoden über die quantitative Erfassung der Essigsäure bestimmt werden. Neben der Thermogravimetrie (TG) [1-9] werden Hydrolyseverfahren [2-4, 10, 11], die Dynamische Diffe-

* Author for correspondence. Fax: 0351-4658 284, e-mail: lili@argos.ipfdd.de

renz Kalorimetrie [4], die Infrarot-Spektrometrie [8, 11], die Kernresonanz-Spektroskopie [11–13], die Elementaranalyse [11, 13, 14] sowie die Pyrolyse-Gas-Chromatografie (Py-GC) [8, 10, 11, 13–15] angewendet. Es ist zu beachten, daß Vernetzungen andere Abbauprodukte liefern und somit die Vinylacetat-Bestimmung beeinträchtigen können, wie es mittels TG nachgewiesen wurde [3, 9]. Beim Einsatz von Zusätzen und Füllstoffen ist die Bestimmung des VA-Gehaltes nur mit einer entsprechenden Korrektur möglich [8].

Die meisten Verfahren erfordern eine Kalibrierung mit EVA-Copolymeren bekannten VA-Gehaltes.

Für die vorliegende Arbeit wurden die gekoppelten Methoden Simultane Thermoanalyse mit Massenspektrometrie (STA-MS) und Pyrolyse-Gas-Chromatografie mit Massenspektrometrie (Py-GC-MS) verwendet, um einerseits den VA-Gehalt in EVA-Copolymeren zu bestimmen und andererseits Möglichkeiten aufzuzeigen, in welcher Art und Weise die Methoden allgemein für die Bestimmung der Zusammensetzung von Copolymeren geeignet sind und welche Einschränkungen bestehen.

Für beide Methoden ist die Bestimmung der Comonomer-Zusammensetzung mit dem Abbau des EVA verknüpft. Es ist bekannt, daß der Abbau in zwei Stufen erfolgt. Die erste Stufe ist die Deacetylierung unter Abspaltung von Essigsäure. Der Temperaturbereich ist sehr breit und wird in Abhängigkeit von der Heizrate zwischen 275–350°C (Heizrate 4 K min⁻¹) [7] und 360–450°C (Heizrate 40 K min⁻¹) [5] gefunden. Oberhalb der Temperaturgrenze für die Deacetylierung findet der Kettenabbau statt.

Der Vorteil der STA-MS besteht darin, daß simultane Informationen zum Masseverlust, zu endo- und exothermen Wärmetönungen und zum Spektrum von Fragmenten unterschiedlicher Massezahl (Mz) in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten werden. Mit dem Skimmersystem ist eine kurze Transferstrecke vom Probenraum zum Massenspektrometer realisiert, so daß kaum Informationsverluste eintreten, die bei dem von Chang und Mead [16] verwendeten Tandem System eine Rolle spielten.

Die Anwendung der Py-GC-MS hat den Vorteil, daß geringste Mengen der einzelnen flüchtigen Zersetzungsprodukte detektiert werden können. So ist es möglich, in EVA 1 Ma% VA nachzuweisen [15], während beispielsweise die FTIR-Spektrometrie als Methode erst ab VA-Gehalten ≈10 Ma% sinnvoll anwendbar ist [4]. Neben der Bestimmung der VA-Gehalte können gleichzeitig Informationen über Vernetzungen, Restmonomere und Zusatzstoffe der EVA-Copolymere erhalten werden.

Experimentelles

Material

Die EVA-Copolymere (Granulat) wurden von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, St. Gallen, Schweiz, zur Verfügung gestellt.

Der Vinylacetat-Gehalt der Proben beträgt 8.4 Ma% (EVA-1); 12.7 Ma% (EVA-2); 27.3 Ma% (EVA-3) und 32.6 Ma% (EVA-4) [4].

Das Material wurde ohne weitere Vorbehandlung untersucht. Als Vergleichssubstanzen wurden Polyvinylacetat PVA (Buna AG) und Polyethylen LDPE AI 21 F (Leuna-AG) verwendet.

Um eine methodenbedingte Beeinflussung des Abbaus der Komponenten PE und VA bei den Untersuchungen mittels STA-MS zu überprüfen, wurden zusätzliche Messungen an sogenannten "Probenkombinationen" durchgeführt. Diese Proben wurden durch Einwaagen unterschiedlicher Masseverhältnisse der Vergleichssubstanzen LDPE und PVA erhalten.

Methoden

STA-MS

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einem "Simultaneous Thermal Analyzer" (STA 409/429), gekoppelt mit einem "Quadrupole Mass Spectrometer" (QMS 403) Skimmer System (Netzsch, Selb) durchgeführt. Die Proben wurden mit 5 K min^{-1} von 10 bis 500°C mit Helium als Spülgas ($125 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) aufgeheizt. Für die Untersuchungen wurden Aluminiumpfännchen verwendet. Die Einwaage lag bei $(10 \pm 2) \text{ mg}$. Es wurden Scans im Massezahlenbereich von 10–105 aufgenommen. Für den Vergleich der Ergebnisse wurden die gemessenen Intensitäten auf die Einwaage normiert. Die Flächen unter den Kurven wurden berechnet und für die quantitative Bestimmung des VA-Gehaltes der Copolymere und "Probenkombinationen" verwendet.

PY-GC-MS

Die Pyrolyse wurde mit einem Pyrolysator Pyroprobe 2000 (CDS Analytical, Oxford, USA) durchgeführt, der mit einem Gaschromatografen HP 5890 mit massenselektivem Detektor HP 5971 (Hewlett-Packard) gekoppelt war. Die Trennung erfolgte mit einer unpolaren Kapillarsäule (D217, 25 m lang, Innendurchmesser 0.25 mm , Filmdicke $0.4 \mu\text{m}$). Das Temperaturprogramm zur Trennung der flüchtigen Produkte startete bei 50°C mit einer Verweilzeit von 3 min, anschließend wurde die Säule mit einer Heizrate von 12 K min^{-1} auf 250°C aufgeheizt. Die Verweilzeit bei dieser Temperatur war 5 min. Die Interface- und Einlaßtemperatur betrug 250°C , die Temperatur der Transferline zum MS-Detektor 280°C . Als Trägergas wurde Helium verwendet und der Split betrug 1:100.

Die Granulate wurden zerkleinert eingewogen, wobei die Probenmengen zwischen 0.05 und 4.0 mg variierten. PVA wurde außerdem in definierten Verhältnissen in Aceton gelöst. Durch Auftropfen der Lösung auf den Pyrolysedraht und Verdampfen des Lösungsmittels wurden PVA-Filme zur Untersuchung erhalten.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 1 zeigt das zweistufige Abbauverhalten am Beispiel von PVA, gemessen mit 10 K min^{-1} mittels TGA 7 (Perkin-Elmer) und mit 5 K min^{-1} mittels STA-MS (Netzsch). Es ist deutlich eine Verschiebung des Temperaturbereichs beider Abbaustufen durch den thermischen Trägheitseffekt bei der höheren Heizrate zu erkennen. Beide Heizraten gestatten jedoch eine gute Auflösung der Abbaustufen. In der vorliegenden Arbeit wurde bei der STA-MS eine Heizrate von 5 K min^{-1} verwendet, um die Aufnahme einer genügenden Anzahl von MS-Scans zu ermöglichen.

Die Deacetylierung wurde im Bereich von ca. 250 bis 390°C gefunden. Für die Bestimmung der Essigsäure wurde der Masseverlust (MV) zwischen 250°C und der Temperatur des Wendepunktes zwischen den beiden Abbaustufen ermittelt. Der experimentell bestimmte Wert von 70 Ma% für PVA stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 69.8 Ma% überein. Abbildung 2 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen dem Masseverlust durch die Deacetylierung und dem angegebenen VA-Gehalt: $\text{MV (Ma\%)} = 0.709 \text{ VA-Gehalt}$.

Essigsäure liefert ein Massenspektrum, das im wesentlichen den Molekülpeak (Mz 60) und zwei Fragmente (Mz 43 und Mz 45) enthält [17].

Die Abb. 3a und b zeigen die normierten Intensitäten der interessierenden Massezahlen (43, 45, 60) in Abhängigkeit von der Temperatur für PVA bzw. das Copolymer EVA-4 (VA-Gehalt 32,6 Ma%). In den Abbildungen sind gleichzeitig die DTG-Kurven dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, daß sowohl beim PVA als auch bei der EVA-Probe oberhalb 390°C keine Intensitäten für die Mz 45 und

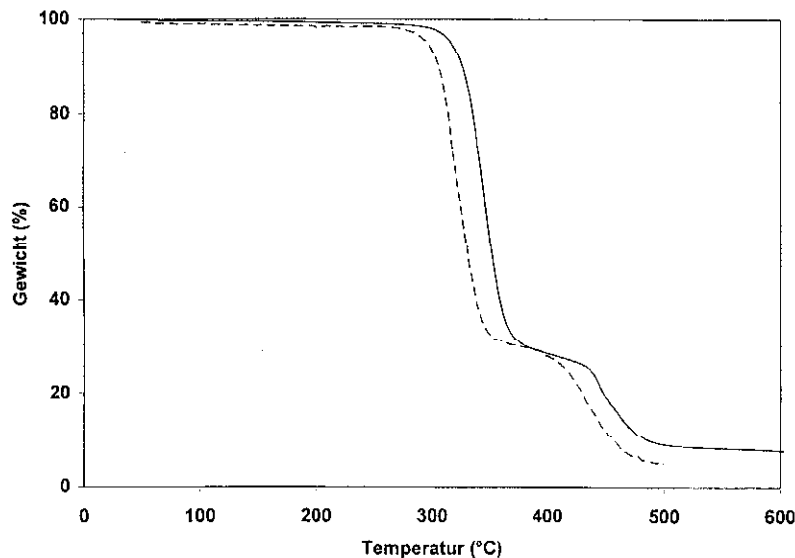


Abb. 1 TG-Kurven von PVA. --- TGA 7 (Perkin-Elmer), 10 K min^{-1} ; — STA-MS (Netzsch), 5 K min^{-1}

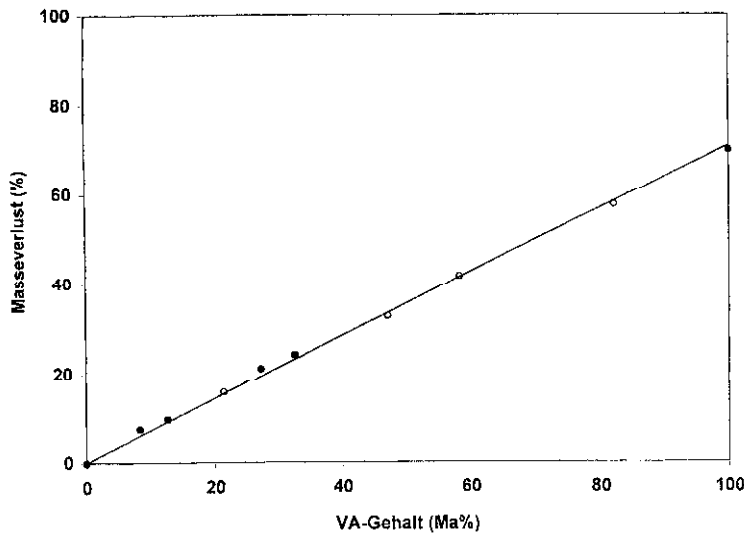


Abb. 2 Masseverlust durch Deacetylierung in Abhängigkeit vom VA-Gehalt ● – I.DPF, PVA und EVA-1-4; ○ – "Probenkombinationen"

Mz 60 gefunden werden. Das bestätigt, daß die Deacetylierung bei $T=390^{\circ}\text{C}$ abgeschlossen ist. Die in Abb. 3b im oberen Temperaturbereich beobachteten Intensitäten der Mz 43 werden durch ein stabiles Fragment des Hauptkettenabbaus von PE bedingt. Die Deacetylierung kann bei der gewählten Heizrate sehr gut vom Hauptkettenabbaubau des PE getrennt werden. Die Flächen A_i unter den Kurven im Temperaturbereich von $250\text{--}390^{\circ}\text{C}$ konnten deshalb auch für die Mz 43 berechnet werden.

In Abb. 4 sind die Flächen A_i der ausgewählten Massezahlen in Abhängigkeit vom bekannten VA-Gehalt dargestellt. Der VA-Gehalt wurde berechnet, indem die Flächen A_i der Proben auf die jeweiligen Flächen A_i (PVA) bezogen wurden:

$$\text{VA Gehalt}_{\text{exp}} = \frac{A_i(\text{Probe})}{A_i(\text{PVA})}$$

Abbildung 5 zeigt den experimentell ermittelten VA-Gehalt in Abhängigkeit vom bekannten VA-Gehalt. Die Übereinstimmung der Werte ist sehr gut, sowohl für die Copolymere als auch die "Probenkombinationen". Zusammenfassend kann festgestellt werden:

– Für die Bestimmung des Vinylacetat-Gehaltes mittels der kombinierten Thermoanalyse ist keine produktspezifische Kalibrierung notwendig. Die Kalibrierung mit PVA ergibt infolge der Linearität eine ausreichende Genauigkeit.

– Die Messungen haben gezeigt, daß bei den "Probenkombinationen" keine gegenseitige Beeinflussung des Abbaus erfolgt und die Bereiche für die Mz 43

(Deacetylierung bei $T \leq 390^\circ\text{C}$, Hauptkettenabbau bei $T \geq 390^\circ\text{C}$) eindeutig trennbar sind.

Die Ergebnisse der im vorigen Abschnitt dargestellten Messungen mittels STA-MS haben gezeigt, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die Abspaltung der Essigsäure bis 390°C abgeschlossen ist. Das ist eine Grundvoraussetzung für eine quantitative Analyse der Copolymerzusammensetzung. Im Unterschied zur langsamen Aufheizung (5 K min^{-1}) bei der STA-MS wird bei der Py-GC-MS die Probe nur für eine sehr kurze Zeit der Pyrolysetemperatur ausgesetzt. Die auf dynamischem Weg mittels Thermoanalyse bestimmte Temperatur (im vorliegenden Fall von 390°C) reicht nicht aus, um bei einer Pyrolysezeit von 10 s eine vollständige Abspaltung und Austragung der Essigsäure zu erzielen. Das ist notwendig, da der Pyrolyse (Eintrag der Pyrolyseenergie, Abbaureaktion, Austrag der flüchtigen Produkte) als temperatur- und

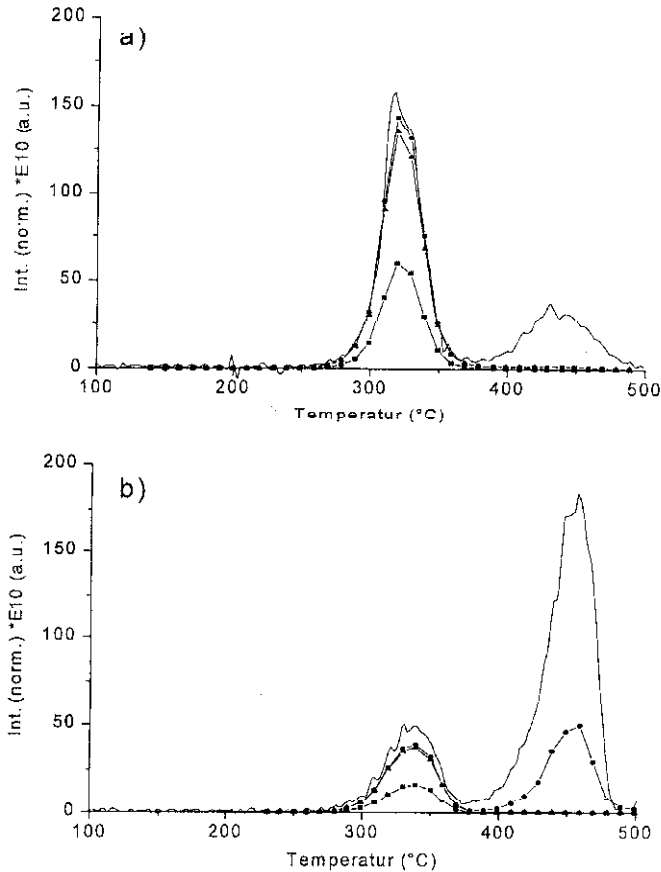


Abb. 3 Vergleich der D1G-Kurven (—) mit dem Verlauf der Intensität ausgewählter Massezahlen in Abhängigkeit von der Temperatur. a) PVA, b) EVA-4 (VA-Gehalt 32.6 Ma%)
 • — Mz 43, ▲ — Mz 45, ■ — Mz 60

zeitabhängige Reaktion der chromatografische Separationsschritt nachgeschaltet ist. Am Beispiel von EVA-3 wurden daher die Bedingungen ermittelt, die eine vollständige Abspaltung der Essigsäure garantieren. Die Probe wurde

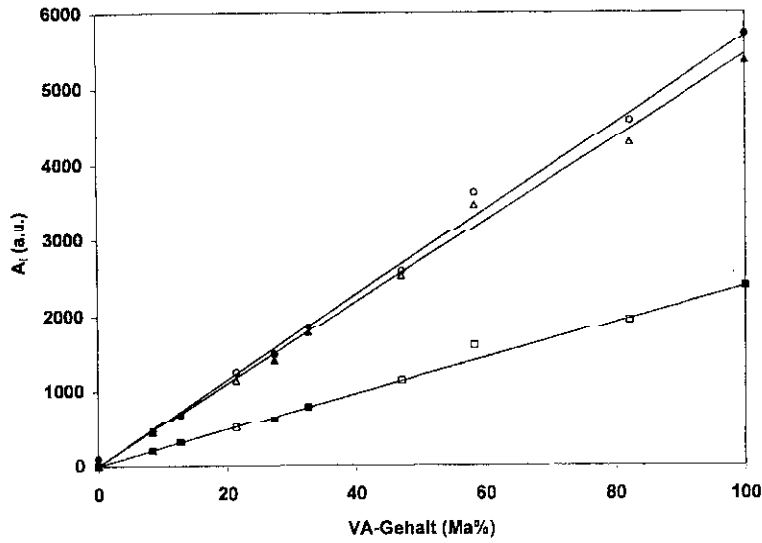


Abb. 4 Berechnete Flächen für ausgewählte Massezahlen in Abhängigkeit von VA-Gehalt
 • – Mz 43, ▲ – Mz 45, ■ – Mz 60 (○, △, □ analog für die "Probenkombinationen")

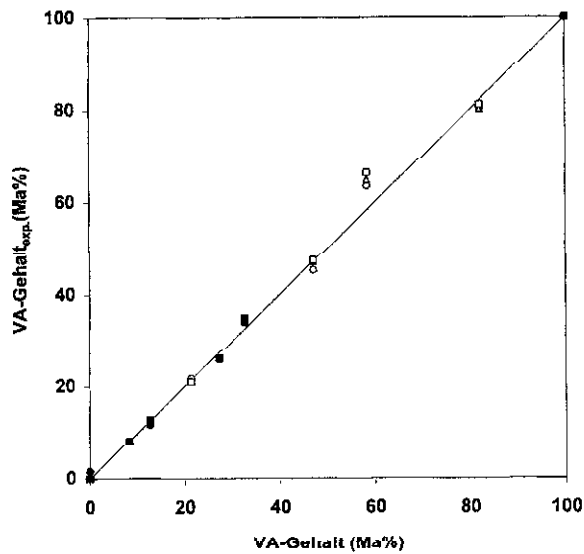


Abb. 5 Vergleich des angegebenen mit dem experimentell berechneten Wert des VA-Gehaltes
 • – Mz 43, ▲ – Mz 45, ■ – Mz 60 (○, △, □ analog für die "Probenkombinationen")

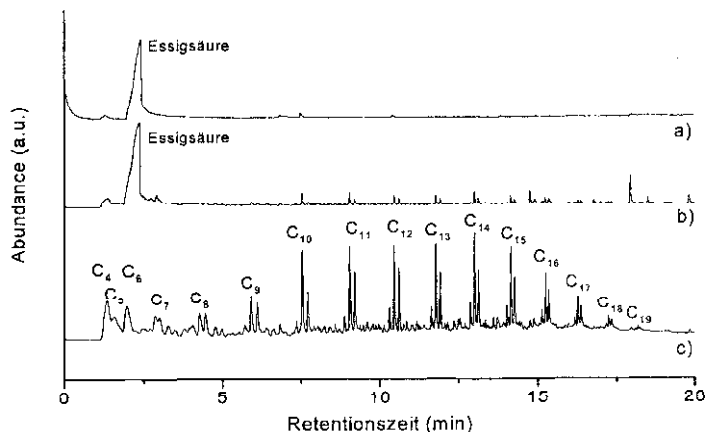


Abb. 6 Mehrfachpyrolyse der Probe EVA-3 bei verschiedenen Temperaturen (Probe wurde im Interface des Pyrolysators belassen). a) Pyrolyse bei 410°C (10 s); b) = nach a) + Pyrolyse bei 500°C (10 s); c) = nach b) + Pyrolyse bei 550°C (10 s)

zunächst bei 410°C pyrolysiert und anschließend bei 500 und 550°C nachpyrolysiert, wobei die Probe im Interface des Pyrolysators belassen wurde.

Die Chromatogramme bei einer Pyrolysetemperatur von 410 und 500°C zeigen die Essigsäureabspaltung (Abb. 6a und b) und den Beginn des Abbaus von Polyethylensequenzen (Abb. 6b). Im Chromatogramm der bei 550°C nachpyrolysierten Probe (Abb. 6c) konnte keine Essigsäure mehr nachgewiesen werden. Das bedeutet, daß eine Pyrolysetemperatur von 500°C (Pyrolysezeit 10 s) für die vollständige Eliminierung der Essigsäure ausreichend ist. Von Yosida *u.a.* [15] wurde ebenfalls eine optimale Temperatur von 500°C angegeben, während Verdu *u.a.* [10] 550°C als Pyrolysetemperatur für die Bestimmung des VA-Gehaltes wählten. Bei den vorliegenden Untersuchungen ist eine Temperatur von 500°C auch deshalb verwendet worden, um möglichst keine niedermolekularen Abbauprodukte der Ethylenkette ($C \leq 6$) zu erhalten, deren Retentionszeiten im Bereich der Essigsäure liegen. Für die Auswertung des Essigsäurepeaks wurden sowohl die Peakfläche als auch die Peakhöhe verwendet. Um den Einfluß der Probenmasse auf diese Größen zu untersuchen, wurden für PVA, EVA-1 und EVA-3 die Einwaagen variiert.

Die Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit der Fläche des Essigsäurepeaks A_{AcOH} der drei Proben von der Probeneinwaage. Ein lineares Verhalten kann nur bis zu einer bestimmten Einwaage beobachtet werden. Die Abweichung von der Linearität korreliert mit der Menge an Vinylacetat und damit der Menge an Essigsäure. Aus der Abschätzung der Einwaage m_{kr} , oberhalb der die Abweichung von der Linearität beginnt, kann mittels der bekannten VA-Gehalte der Proben die entsprechende Vinylacetatmenge $m_{\text{VA,kr}}$ ermittelt werden, die für alle drei untersuchten Proben $m_{\text{VA,kr}} \approx 0.3$ mg beträgt.

Die Ergebnisse für $m_{\text{VA}} > 0.3$ mg zeigen, daß die experimentell erhaltenen Werte für die Essigsäure niedriger als erwartet sind. Ursache hierfür können Dif-

fusionsprobleme sein, durch die das spontane Entweichen der Essigsäure nicht vollständig geschieht. Die noch verbleibende Essigsäure tritt zu späteren Retentionszeiten im "Untergrund" anderer Produkte auf (mit MS detektierbar), deren quantitative Bestimmung nicht möglich ist.

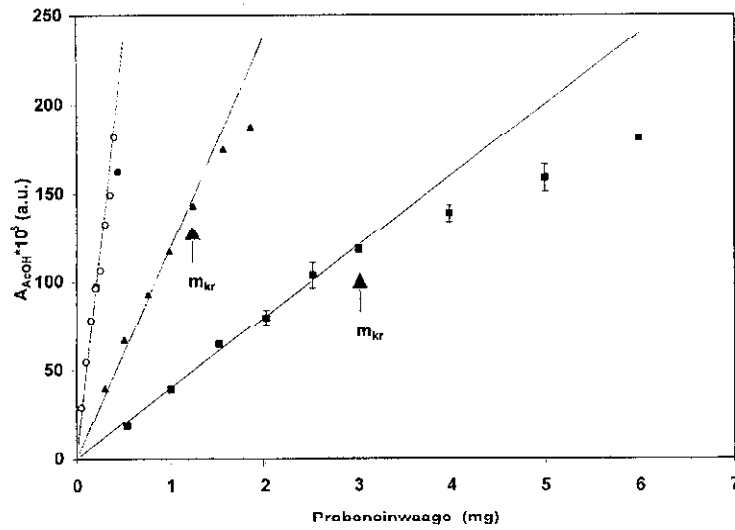


Abb. 7 Fläche des Essigsäurepeaks A_{AcOH} in Abhängigkeit von der Probeneinwaage
 • – PVA (○ – PVA aus der Lösung aufgebracht), ■ – EVA-1 (VA-Gehalt 8.4 Ma%),
 ▲ – EVA-3 (VA-Gehalt 27.3 Ma%)

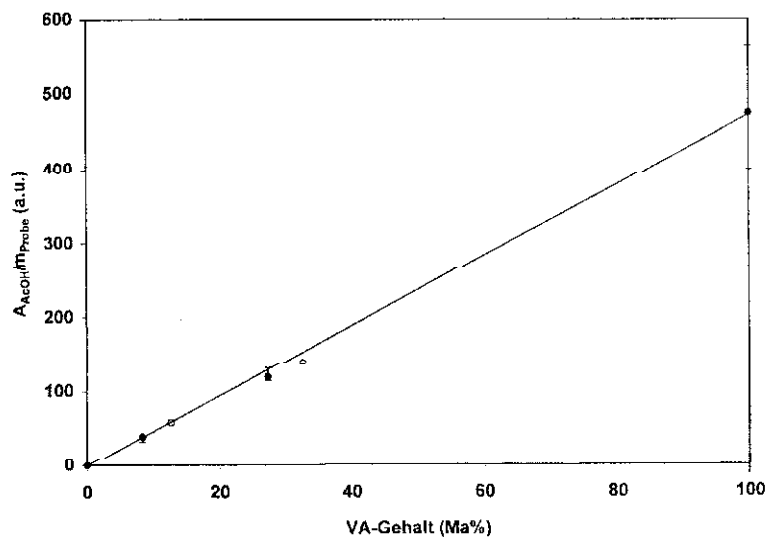


Abb. 8 Kalibrierkurve unter Verwendung der Fläche des Essigsäurepeaks bezogen auf die Probeneinwaage. • – Werte ermittelt über $A_{\text{AcOH}}=f(\text{EW})$ für PVA, EVA-1, EVA-3;
 ○ – Überprüfung durch Doppelbestimmung mit EVA-2 und EVA-4

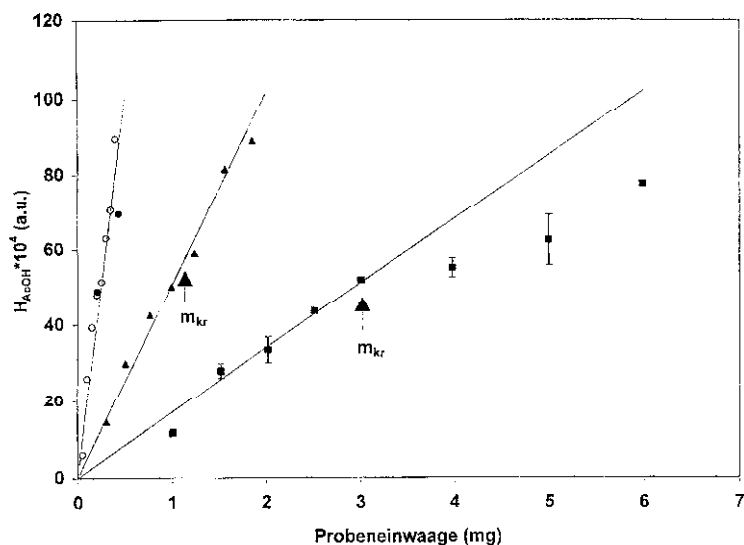


Abb. 9 Höhe des Essigsäurepeaks H_{AcOH} in Abhängigkeit von der Probeneinwaage.

- – PVA (○ – PVA aus der Lösung aufgebracht), ■ – EVA-1 (VA-Gehalt 8.4 Ma%),
- ▲ – EVA-3 (VA-Gehalt 27.3 Ma%)

Der Anstieg der Geraden $A_{\text{AcOH}}/m_{\text{Probe}}$ für $m < m_{\text{kr}}$ ist ein Maß für den VA-Gehalt. Abb. 8, die diese Größe in Abhängigkeit vom bekannten VA-Gehalt zeigt, kann als Kalibrierkurve verwendet werden. Die Ergebnisse der Messungen an EVA-2 und EVA-4, die bei einer Probeneinwaage $m \leq m_{\text{kr}}$ durchgeführt wurden, bestätigen den erhaltenen linearen Zusammenhang.

Zusätzlich zur Flächenauswertung wurde die Höhe des Essigsäurepeaks H_{AcOH} analysiert. Abb. 9 zeigt die Abhängigkeit der Peakhöhe der drei Proben von der Probeneinwaage. Für $m > m_{\text{kr}}$ sind analog zu den Peakflächen (Abb. 7) Abweichungen von der Linearität erkennbar. Die Korrelation der Anstiege der Geraden für $m < m_{\text{kr}}$ mit dem VA-Gehalt ist in Abb. 10 dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen innerhalb des Fehlers die bereits beschriebene Abhängigkeit.

In Abb. 6 wurde gezeigt, daß mit ansteigender Pyrolysetemperatur der Essigsäurepeak durch Abbauprodukte des PE überlagert wird. Zur Vermeidung dieses Problems wurde deshalb 500°C als Pyrolysetemperatur gewählt. In einem zusätzlichen Experiment wurde versucht, ob bei einer vollständigen Pyrolyse bei 700°C und 10 s eine VA-Gehaltsbestimmung möglich ist, die von den aktuellen Untersuchungsbedingungen weitestgehend unabhängig ist. Dazu wurden die Verhältnisse der Peakhöhen der Essigsäure zu einem Olefin (Spaltprodukt der Hauptkette) herangezogen, im vorliegenden Fall zu Hepten bzw. Undecen. Die Geraden (Abb. 11) bestätigen, daß auch diese Variante zur VA-Bestimmung verwendet werden kann.

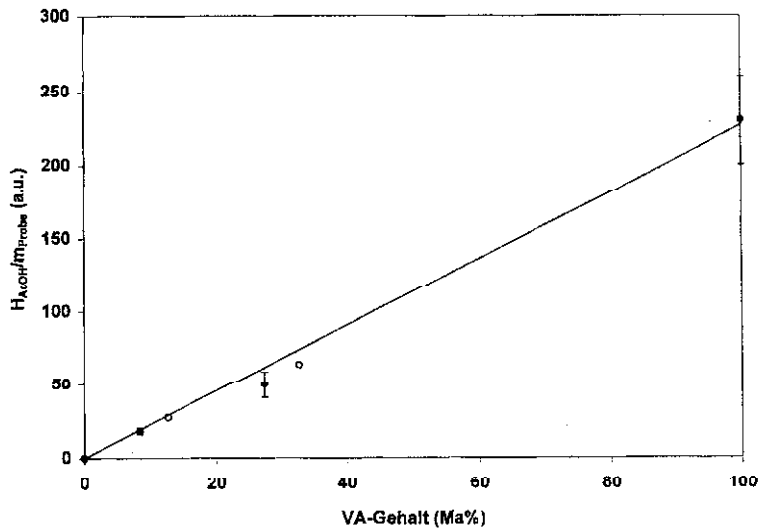


Abb. 10 Kalibrierkurve unter Verwendung der Höhe des Essigsäurepeaks bezogen auf die Probeneinwaage. • – Werte ermittelt über $H_{AcOH}=f(EW)$ für PVA, EVA-1, EVA-3; ○ – Überprüfung durch Doppelbestimmung mit EVA-2 und EVA-4

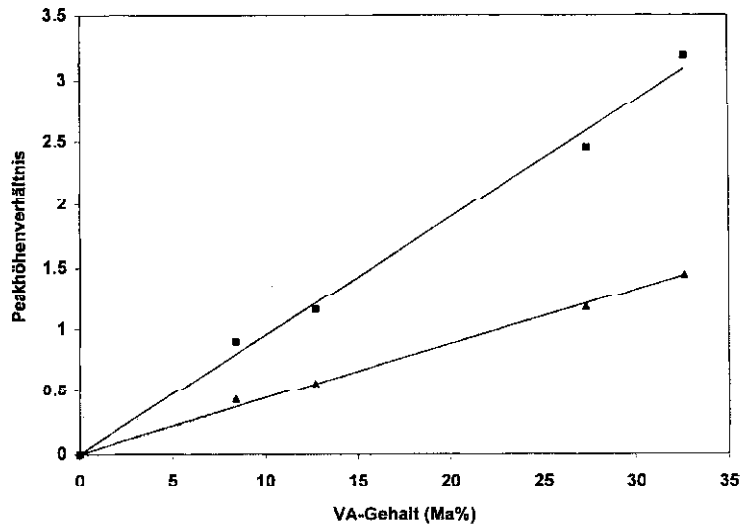


Abb. 11 Verhältnisse der Peakhöhen bei einer Pyrolysetemperatur von 700°C in Abhängigkeit vom VA-Gehalt. ■ – Verhältnis Essigsäure/Heptan, ▲ – Verhältnis Essigsäure/Undecan

Zusammenfassung

Ethylen-Vinylacetat Copolymere mit unterschiedlichem Vinylacetat-Gehalt wurden mit Hilfe von MS-gekoppelten Methoden untersucht. Speziell mittels

STA-MS konnte gezeigt werden, daß infolge der linearen Abhängigkeit keine produktspezifische Kalibrierung erforderlich ist, sondern mit PVA als Vergleichsstandard auf einem einfachen Weg die Zusammensetzung der EVA-Copolymere bestimmt werden kann.

Unter der Voraussetzung, daß die Temperaturbereiche des Abbaus der Copolymerkomponenten weit genug auseinander liegen, können sowohl die Ergebnisse der Thermogravimetrie als auch der Massenspektrometrie verwendet werden. Damit ist eine größere Sicherheit des Ergebnisses erreichbar.

Wenn sich die Temperaturbereiche der Abbaustufen überlagern, kann die Thermogravimetrie nicht mehr ohne weiteres angewendet werden. Dann besteht mit der Methode der STA-MS die Möglichkeit, Copolymere zu charakterisieren, wenn die Zersetzungsprodukte zu unterschiedlichen Fragmenten mit unterschiedlichen Massezahlen führen [18]. Entstehen beim Abbau unterschiedliche Fragmente mit gleicher Massezahl, dann sind der STA-MS Grenzen gesetzt.

Die Py-GC-MS ist für EVA-Copolymere als quantitative Bestimmungsmethode gut geeignet. Es können zwei methodische Varianten genutzt werden, um den VA-Gehalt zu bestimmen.

Die Pyrolyse bei 500°C

Bei dieser Temperatur wird nur die Essigsäure erfaßt. Sowohl die auf die Probenmasse normierte Peakfläche als auch die Peakhöhe können zur VA-Bestimmung verwendet werden.

Um eine lineare Kalibrierkurve zu erhalten, muß beachtet werden, daß $m_{\text{Probe}} < m_{\text{kr}}$ ist. Bei Proben, bei denen keine Angaben zum VA-Gehalt vorliegen, muß die Erfüllung dieser Bedingung durch Messungen mit unterschiedlichen Probeneinwaagen überprüft werden.

Die Pyrolyse bei 700°C

Bei dieser Temperatur werden die Verhältnisse der Peakhöhen von Essigsäure/Hepten bzw. Essigsäure/Undecen ausgewertet.

Aufgrund der Linearität der aufgestellten Kalibrierkurven der beiden Varianten ist bei der Bestimmung des VA-Gehaltes in EVA die Kalibrierung mit nur einem Copolymer bekannten VA-Gehaltes notwendig.

Literatur

- 1 Z. Wenwei, Z. Xiaoguang, Y. Li, Z. Yuefang and S. Jiazhen, *Polymer*, 35 (1994) 3348.
- 2 H. Beck und M. Gebauer, *Plaste und Kautschuk*, 36 (1989) 370.
- 3 H. Beck, M. Gebauer, G. Hoffmann und A. Hesse, *Plaste und Kautschuk*, 37 (1990) 292.
- 4 Ringversuch der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt EMPA, St. Gallen, Schweiz, 1995.

- 5 M. B. Maurin, L. W. Dittert and A. A. Hussain, *Thermochim. Acta*, 186 (1991) 97.
- 6 M. L. Marín, A. Jiménez, López, J. and J. Vilaplana, *J. Thermal Anal.*, 47 (1996) 247.
- 7 D. Munteanu and S. Turcu, *J. Thermal Anal.*, 20 (1981) 281.
- 8 E. Verdu and J. Devesa, *Rev. Plast. Mod.*, 58 (1989) 545.
- 9 S. K. Dutta, A. K. Bhowmick, P. G. Mukunda and T. K. Chaki, *Polym. Degrad. Stab.*, 50 (1995) 75.
- 10 E. Verdu, J. Devesa, F. Maldonado and N. Porta, *Rev. Plast. Mod.*, 56 (1988) 893.
- 11 R. J. Koopmans, R. Van der Linden and E. F. Vansant, *Polym. Eng. Sci.*, 22 (1982) 878.
- 12 B.-Å. Sultan and E. Sörvik, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43 (1991) 1737, 1747, 1761.
- 13 S. Abe, H. Matsubara and T. TMzra, *Bunseki Kagaku*, 27 (1978) T34.
- 14 T. Okumoto, T. Takeuchi and S. Tsuge, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 73 (1970) 702.
- 15 R. Yosida, Y. Watanabe, K. Sato and M. Kazama, *Bunseki Kagaku*, 36 (1987) 862.
- 16 T.-L. Chang and T. E. Mead, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 534.
- 17 F. W. McLafferty and D. B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, Vol. 1, John Wiley & Sons. Inc., New York 1989.
- 18 L. Häußler, U. Wienhold, V. Albrecht and St. Zschoche, *Thermochim. Acta*, 277 (1996) 17.