

DIE ANWENDUNG THERMOANALYTISCHER METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG FASERBILDENDER ORGANISCHER HOCHPOLYMERER

I. THERMOGRAVIMETRIE UND DERIVATIVE THERMOGRAVIMETRIE

H. ZIMMERMANN und J. BAUDISCH

*Institut für Faserstoff-Forschung, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Teltow-Seehof, DDR*

(Eingegangen am 12. Februar 1969)

A review on the application of thermogravimetry (TG) in the field of fiber-forming organic high polymers is given by examples from the literature and from the work of the author. The investigation of the relative thermostability, their changes by modification of the polymers or by addition of stabilizers and the calculation of kinetic values are particularly stressed. The advantage of derivative thermogravimetry and the necessity for isothermal thermogravimetric investigation to characterize the long-time behaviour of polymers are explained. Finally, general limitations of, and recommendations for, the application of TG, e.g. the combination with other methods of investigation, are mentioned.

Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DTA) sind zwei seit langer Zeit angewandte Analysenmethoden. Ihre gemeinsame Behandlung im Rahmen dieser Arbeit ist insofern berechtigt, als beiden die Veränderungen in der zu untersuchenden Probe in Abhängigkeit von der linear ansteigenden Temperatur zugrunde liegen. Im Falle der Thermogravimetrie ergibt sich die Veränderung des Probengewichts, im Falle der Differentialthermoanalyse die Veränderung der Enthalpie der Probe als abhängige Versuchsvariable. Ihre gemeinsame Abhängigkeit von der linear ansteigenden Temperatur führt in neuerer Zeit mehr und mehr zur Konstruktion von Geräten, die die genannten abhängigen Parameter gleichzeitig registrieren. Die Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse waren ursprünglich für die Untersuchung von Mineralien, Erzen, Tonen, analytischen Niederschläge usw. entwickelt worden. Ihr Einsatz in der Polymerforschung ist neueren Datums und man kann sagen, daß sie seit etwa 1960 zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für die Charakterisierung von Polymeren in nahezu allen Forschungslaboratorien geworden sind. Die Zahl der Publikationen ist in den vergangenen 6–8 Jahren stark angestiegen [1] und es gibt heute wohl kaum ein organisches Polymeres, über das nicht thermogravimetrische oder differentialthermoanalytische Daten vorliegen. Inzwischen sind auch eine Reihe bemerkenswerter Monographien und Übersichtsarbeiten erschienen [2–11] und die Thematik mehrerer Symposien und Tagungen wurde thermoanalytischen Problemen organischer hochmolekularer Verbindungen gewidmet [12, 13].

Hatte man zunächst von einer Vielzahl von Polymeren in zumeist empirischer Arbeitsweise die Möglichkeiten der thermoanalytischen Charakterisierung abge-

schätzt, so ist die moderne Entwicklungsrichtung folgendermaßen zu charakterisieren:

1) Weiterentwicklung der TG- und der DTA-Geräte, vor allem ihre Kombination mit anderen physikalischen Charakterisierungsmethoden.

2) Theoretische Durchdringung der TG und DTA, vor allem im Hinblick auf die Auswertung der Meßergebnisse, wobei in neuester Zeit immer häufiger theoretische Beiträge zur Gewinnung kinetischer Daten aus den Meßkurven erschienen sind.

3) Systematische Untersuchung der Einflußgrößen auf die Meßergebnisse unter dem besonderen Aspekt der Standardisierung der Methoden.

4) Umfassende Anwendung der TG und DTA für die Untersuchung thermostabiler organischer Polymerer.

Thermogravimetrie organischer faserbildender Hochpolymerer

Die unter dieser Überschrift zu behandelnde Thematik soll sich in der Hauptsache mit thermogravimetrischen Ergebnissen befassen, die mit kommerziellen registrierenden Thermowaagen in sog. "dynamischer" Arbeitsweise (Registrierung der Gewichtsveränderungen in Abhängigkeit von konstant ansteigender Temperatur) erhalten wurden. Isotherme thermogravimetrische Untersuchungen werden nur kurz behandelt und nur, wenn sie mit den oben genannten Geräten ausgeführt wurden.

Tabelle 1

Anwendungen der Thermogravimetrie bei der Untersuchung faserbildender, organischer Hochpolymerer

	Poly- ester	Poly- amid	Poly- acryl- nitril	Poly- vinyl- chlorid	Cellu- lose	Wolle
Relative Thermostabilität und Abbaumechanismus	+	+	+	+	+	+
Kinetische Daten (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien)	+	+	+	+	+	+
Analytische Identifizierung	+	+	+	+	+	+
Chemische Modifizierung (z. B. Grafting, polymeranaloge Umsetzung, Flammfestausrüstung, Oxydation, Acidolyse)	+	+		+	+	+
Einfluß von Cokomponenten (relative Stabilität)	+	+	+	+		
Polymermischungen (analytische Identifizierung, Stabilität)	+	+	+		+	+
Einfluß von Zusätzen (Stabilisatoren, Füllstoffe, Salze, Oxyde u. a. m.)	+	+	+	+	+	
Sorptions- und Desorptionsvorgänge		+			+	+

Tabelle 1 gibt für einige faserbildende organische Hochpolymere einen Überblick über die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der TG, wobei darauf hinzuweisen ist, daß es sich hier sowohl bezüglich der angegebenen Polymeren als auch der Versuchsvariablen nur um eine kleine Auswahl der gegebenen zahlreichen Möglichkeiten handelt.

Das wohl wichtigste Anwendungsgebiet ist die Untersuchung der relativen Thermostabilität und der Abbaumechanismen der verschiedensten Polymeren, da man mit nur einer einzigen Messung sehr rasch einen Überblick über die thermische Charakteristik einer Probe erhalten kann [2, 3]. Von relativer Thermo-

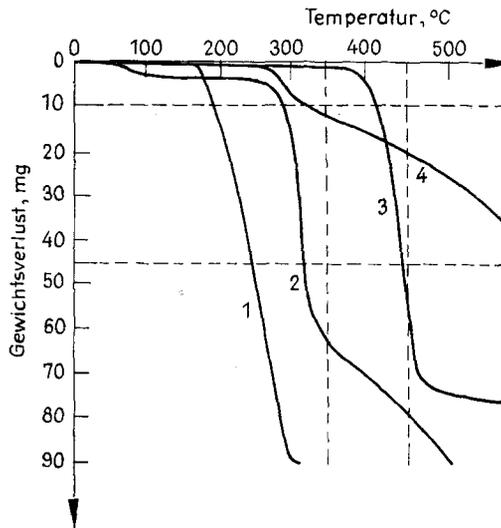


Bild 1. Thermogravimetrische Kurven für Polyoxymethylendiacetat (1), Cellulose (2), Polyäthylenterephthalat (3) und Polyacrylnitril (4)
(Gerät: Derivatograph; Einwaage 90 mg; Atmosphäre: N_2 ; Aufheizgeschwindigkeit: $2.5^\circ/\text{min}$)

stabilität des Polymeren muß man im Zusammenhang mit den "dynamischen" TG-Kurven deshalb sprechen, weil a) eine Reihe von experimentellen Faktoren den qualitativen und quantitativen Verlauf einer TG-Kurve mitbestimmen und b) jede Temperaturstufe beim Aufheizen relativ schnell durchlaufen wird und somit über das thermische Langzeitverhalten bei dieser Verfahrensweise nur begrenzte Aussagen möglich sind.

Bild 1 zeigt für 4 verschiedene Polymere den unterschiedlichen Zersetzungsverlauf bzw. die relative Stabilität anhand der TG-Kurven. Die Stabilitätsangabe erfolgt dann zumeist so, daß man die verschiedenen Temperaturen angibt, bei denen die Polymeren einen bestimmten Gewichtsverlust erlitten haben oder umgekehrt, daß man die Gewichtsverluste der verschiedenen Polymeren bei einer bestimmten Temperatur registriert. Tabelle 2 gibt beispielsweise für die in Bild 1

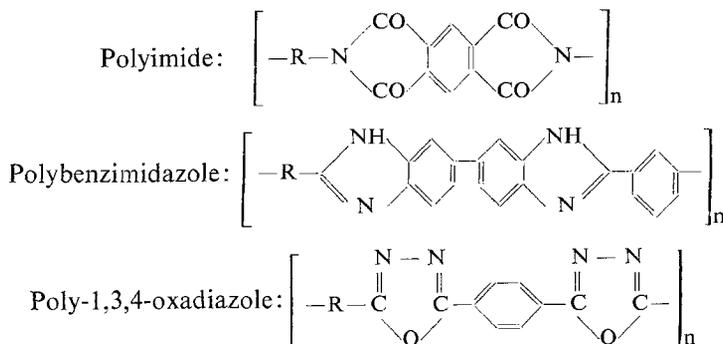
Tabelle 2

Charakteristische Temperaturen verschiedener Polymerer aus TG-Messungen

Polymeres		Charakteristische Temperaturen [°C]				Gewichtsverlust [%]	
		T_{ZB}	T_{10}	T_{50}	T_{ZE}	bei 350 °C	bei 450 °C
Polyformaldehyd	$[-CH_2O-]_n$	165	200	245	285		
Cellulose	$[-C_6H_{10}O_5-]_n$	250	300	330	510	66	88
Polyäthylenterephthalat	$[-CO-C_6H_4-CO-CH_2CH_2O-]_n$	330	400	430	>550	~1	66
Polyacrylnitril	$[-CH_2-\underset{\substack{ \\ CN}}{CH}-]_n$	260	315	>550	>550	12	23

gezeigten Polymeren die Temperatur des Zersetzungsbeginns (T_{ZB}), bei 10% Gewichtsverlust (T_{10}), 50% Gewichtsverlust (T_{50}) und bei Zersetzungsende (T_{ZE}) wieder, die wir als "charakteristische Temperaturen" bezeichnen. Weiterhin enthält die Tabelle die bei 350 u. 450° ermittelten Gewichtsverluste, die in Abhängigkeit von der thermischen Resistenz des Polymeren sehr unterschiedlich ausfallen.

Diese Art der Stabilitätsuntersuchung mit Hilfe der Thermowaage dürfte wohl das Hauptanwendungsgebiet im Bereich organischer Hochpolymerer sein. Besonderen Auftrieb hat die Anwendung dieser Methode aber vor allem in den letzten Jahren durch die Bearbeitung von Problemen thermostabiler faserbildender organischer Hochpolymerer erhalten, für die im folgenden einige Beispiele angegeben seien:

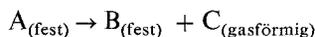


Eine detailliertere Übersicht zu diesem Problem wurde von Chiu [14] gegeben. Im Zusammenhang mit der Untersuchung von organischen Hochpolymeren wies Doyle [15] bereits darauf hin, daß der qualitative und quantitative Verlauf

der TG-Kurven in erheblichem Maße von den Versuchsparametern abhängt. Seine thermischen Charakteristika bezeichnete er daher als "procedural decomposition temperatures". Um Stabilitätsuntersuchungen in inerte Atmosphäre für die verschiedensten Polymeren vergleichbar zu machen, definierte Doyle als halbquantitative Größen die sog. "differential procedural decomposition temperatures" (dpdt) und "integral procedural decomposition temperatures" (ipdt). Schwenker u.a. [16] ermittelten auf dieser Basis ipdt-Werte für eine Reihe von faserbildenden Polymeren u.a. für Polyester, Polycapramid, Nylon 66, Polypropylen, Polyacrylnitril und Baumwolle.

Eine Kombination einer "dynamischen" TG-Kurve mit einer einzigen isothermen Untersuchung bei einer bestimmten Temperatur hat Reich [17] verwendet, um unabhängig von der Reaktionsordnung die Aktivierungsenergie E eines Abbauvorganges zu ermitteln. Bei bekanntem E ist es nun andererseits möglich, die isotherme Beständigkeit eines Hochpolymeren für andere Temperaturen quantitativ abzuschätzen.

Bei der Bestimmung kinetischer Größen wie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergie u.a. geht man in üblicher Weise so vor, daß man für eine bzw. mehrere konstante Temperaturen den zeitlichen Verlauf einer Meßgröße — beim thermischen Abbau von Hochpolymeren beispielsweise den Gewichtsverlust — verfolgt und durch anschließende graphische oder rechnerische Auswertung die kinetischen Daten ermittelt. Dieses Verfahren ist aber doch relativ zeitaufwendig und es hat nicht an Versuchen gefehlt, solche kinetischen Kenngrößen aus der "dynamischen" TG-Kurve zu bestimmen. Für den Reaktionstyp



leiteten Freemann u.a. [18, 19] erstmals eine Gleichung ab, die für die kinetische Auswertung bei Hochpolymerenuntersuchungen verwendet wurde; sie lautet:

$$\frac{\Delta \log \frac{dW_t}{dT}}{\Delta \log W_r} = n - \frac{E}{2.3 R} \cdot \frac{\Delta(T)^{-1}}{\Delta \log W_r}$$

worin W_t = Gewichtsabnahme zur Zeit t

$W_r = W_\infty - W_t$ = Differenz aus dem Gewichtsverlust nach der jeweiligen Zersetzungsstufe und dem Gewichtsverlust zur Zeit t

n = Reaktionsordnung

E = Aktivierungsenergie

T = absolute Temperatur darstellen.

Neben einigen "differenziellen Methoden" sind auch einige "integrale Methoden" zur Bestimmung von kinetischen Daten aus thermogravimetrischen Kurven entwickelt worden, deren Beschreibung den Rahmen der vorliegenden Übersicht

überschreiten würde. Es sei hierzu auf die ausgezeichnete Übersicht von Reich und Levi [3], sowie auf die Arbeiten von Coats und Redfern [10], Schneider und Furniča [20], Papkov und Slonimskij [21], Cameron und Fortune [22], Doyle [23], Ozawa [24], Chiu [14] u.a. verwiesen.

Erlaubt seien uns aber einige vergleichende Bemerkungen zur "isothermen" und zur "dynamischen" Methode. Die "dynamische" Methode hat u.a. den Vorteil, daß

1) aus einer einzigen Kurve, die mit relativ geringem experimentellem Aufwand durch Messung einer Probe zu gewinnen ist, die kinetischen Größen abgeleitet werden können und somit erheblich Zeit eingespart wird,

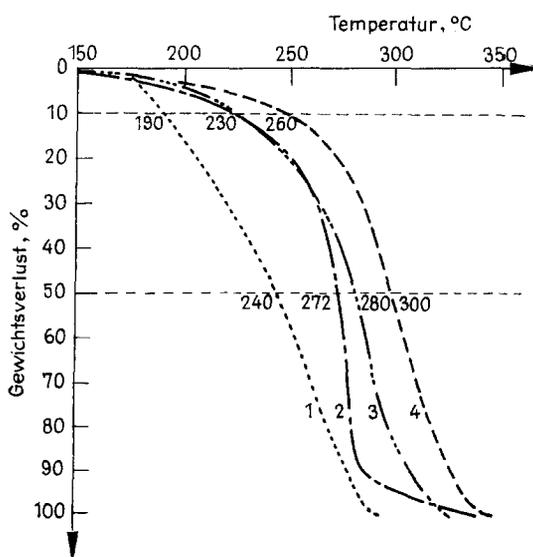


Bild 2. Thermogravimetrische Kurven für Polyoxymethylendiacetat in Gegenwart verschiedener Stabilisatormodelle. 1 Polyoxymethylendiacetat; 2 Polyoxymethylendiacetat + 2% Harnstoff; 3 Polyoxymethylendiacetat + 2% Phenyl- β -naphthylamin; 4 Polyoxymethylendiacetat + 2% Harnstoff + 2% Phenyl- β -naphthylamin (Gerät: Derivatograph, Einwaage 90 mg; Atmosphäre: N_2 ; Aufheizgeschwindigkeit: $2.5^\circ/\text{min}$)

2) aus einer einzigen Meßkurve mehrere Temperaturbereiche ausgewertet werden können, wenn beispielsweise die thermische Zersetzung in mehreren Stufen abläuft, und

3) anhand der "dynamischen" TG-Kurve die Zersetzungsstufen im allgemeinen klar voneinander zu trennen sind.

Ihre Nachteile gegenüber der "isothermen" Methode sind u.a., daß

1) bei "dynamischer" Versuchsführung die Temperaturbestimmung und

-kontrolle nicht so genau vorgenommen werden können, wie es für kinetische Untersuchungen notwendig ist,

2) die experimentellen Bedingungen wesentlichen Einfluß auf den qualitativen und quantitativen Verlauf haben, und

3) bei Überlagerung nacheinander ablaufender Zersetzungsstufen die kinetische Auswertung schwierig oder sogar unmöglich ist.

Vielfach sind die Hochpolymeren gegenüber Wärme, Licht, Strahlung und oxydativen Einflüssen instabil, Zur Erreichung entsprechender technologischer Kennziffern bzw. ausreichender Gebrauchswerteigenschaften ist oft eine Modifizierung der Polymeren durch Zusatz von Stabilisatoren, Füllstoffen, Salzen usw. oder

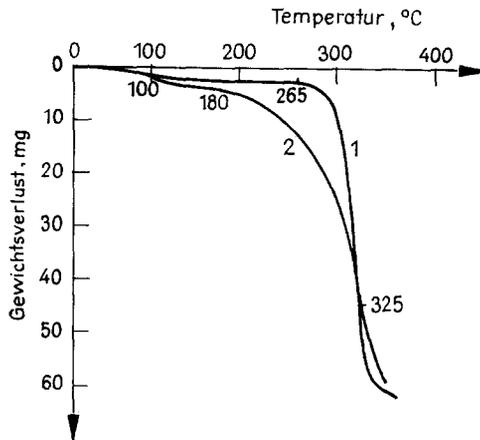


Bild 3. Thermogravimetrische Kurven von nativen Baumwollintens. 1 Nicht oxydiert; COOH-Gehalt 0.008 mMol/g Cellulose; 2 Oxydiert mit Natriumperjodat; COOH-Gehalt 1.9mMol/g Cellulose (Gerät: Derivatograph; Einwaage 90 mg; Atmosphäre: N₂; Aufheizgeschwindigkeit: 2.5°/min)

eine chemische Modifizierung z.B. durch polymeranaloge Umsetzung, Pfropfung, Vernetzung, Oxydation u.a. notwendig. Für die Untersuchung der Eigenschaft solcherart modifizierter Produkte bietet sich die Thermogravimetrie besonders an. So zeigt z.B. Bild 2 anhand der TG-Kurven von acetyliertem Polyformaldehyd die Wirkung eines Zusatzes von Phenyl- β -naphthylamin oder/und Harnstoff als Stabilisatormodelle auf den Kurvenverlauf [25]. Wir wollen hier nicht näher auf die Ursachen der stabilisierenden Wirkung der Zusätze eingehen, man sieht jedoch deutlich, daß sich die charakteristischen Temperaturen für die einzelnen Proben sehr unterscheiden und die Wirksamkeit eines Stabilisators sehr wohl einschätzen läßt. Darüber hinaus kann natürlich mit Hilfe der Thermogravimetrie auch das thermische Verhalten einer stabilisierenden Substanz selbst [25] oder eines beliebigen anderen Zusatzes überprüft werden. Auf diese Weise haben z.B.

Schwenker [16] einige Farbstoffe und Miller [26] das Vernetzungsreagens Trimethylolamin auf ihr thermisches Verhalten hin thermogravimetrisch untersucht.

Zu dieser Gruppe von Anwendungsbeispielen gehören auch die sehr eingehenden Untersuchungen über den Einfluß von Salzzusätzen auf die Entzündungstemperatur, die Verbrennung und die thermische Zersetzung von Cellulose (z.B. [27]).

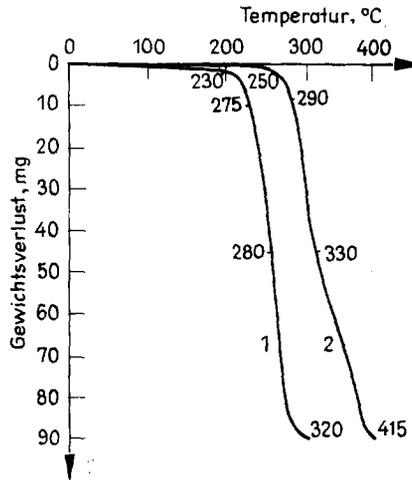


Bild 4. Thermogravimetrische Kurven von kommerziellen Polyformaldehydproben. 1 Delrin (Homopolymerisat); 2 Hostaform C (Copolymerisat) (Gerät: Derivatograph; Einwaage 90 mg; Atmosphäre: N₂; Aufheizgeschwindigkeit: 2.5°/min)

Wie bereits erwähnt, ist die Thermogravimetrie für die Untersuchung chemischer Modifizierungsreaktionen und die Charakterisierung chemisch modifizierter Produkte mit Erfolg herangezogen worden. So haben beispielsweise Conrad u.a. [28] den Einfluß der Cyanäthylierung auf Baumwolle, Schwenker [16] die Wirkung der Pfropfung von Acrylnitril, der Tosylierung und anderer Umsetzungen mit Cellulose, und Miller [26] den Vernetzungsvorgang der Cellulosegrundeinheit mit Trimethylolamin thermogravimetrisch untersucht. Bild 3 demonstriert anhand einer mit Natriumperjodat oxydierten Baumwollprobe die Verminderung der thermischen Beständigkeit [34].

Der Einbau einer Cokomponente in ein Polymeres verändert ebenfalls dessen thermische Charakteristik, so daß unterschiedliche TG-Kurven resultieren. Bild 4 zeigt ein Beispiel dafür. Der statistische Einbau von 2–5% eines Alkylenoxides in die Polyoxymethylenkette beim Hostaform C führt nicht nur zur Erhöhung der Thermostabilität des Polymeren. Die – wenn auch nur geringfügig – veränderte Form der TG-Kurven weist auch auf einen anderen Abbaumechanismus hin.

Die Auswertung und Deutung thermogravimetrischer Kurven, im besonderen bei ihrer kinetischen Behandlung, wird wesentlich erleichtert durch Gewinnung ihrer 1. Ableitung, die ein Maß für die Geschwindigkeit des Abbauvorganges darstellt. Aus der derivierten thermogravimetrischen (DTG-) Kurve kann sowohl

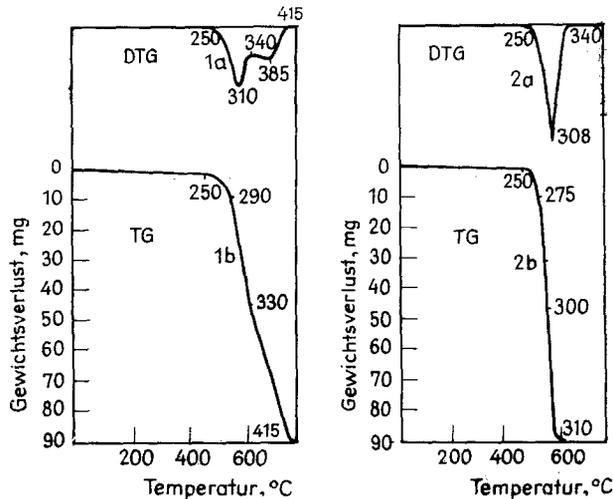


Bild 5. Thermogravimetrische (TG-) und derivative thermogravimetrische (DTG-)Kurven von Hostaform C nach Aufnahme in Stickstoff (1a und 1b) und in Luft (2a und 2b) (Gerät: Derivatograph; Einwaage 90 mg; Aufheizgeschwindigkeit: 2.5 °/min)

die Reaktionsordnung n als auch die Aktivierungsenergie E ermittelt werden (vgl. [29]). Geht man von der Gleichung

$$\frac{dW_t}{dT} = \frac{A}{a} \cdot e^{-E/RT} W_r^n$$

aus, so erhält man die Reaktionsordnung n durch Differentiation

$$\frac{d\left(\frac{dW_t}{dT}\right)}{dT} = 0,$$

daraus folgt:

$$n = \left(\frac{E}{R}\right) \cdot \frac{W_M}{T_M^2 \left(\frac{dW_t}{dT}\right)_M}$$

W_M und T_M sind das Restgewicht bzw. die Temperatur im Maximum. Die DTG-Kurve hat auch in anderer Hinsicht für die qualitative und quantitative Auswertung der TG-Kurve große Bedeutung. Mit ihrer Hilfe ist die definierte Zuordnung

von Temperaturen auf der TG-Kurve wesentlich leichter möglich, vor allem dann, wenn eine Zersetzung in mehreren Stufen abläuft, die unmittelbar aufeinander folgen. Kleine, kaum wahrnehmbare Deflektionen der TG-Kurve werden in der DTG-Kurve deutlich sichtbar. So ist auf Bild 5 eindeutig zu erkennen, daß der thermische Abbau des Hostaform C in 2 Stufen, der thermoxydative kontinuierlich in einer Stufe verläuft.

Die Ableitung der DTG-Kurven wurde in der Vergangenheit vor allem auf graphischem Wege vorgenommen (z. B. [30]). Dieses Verfahren ist nicht nur zeitraubend, sondern birgt auch die Gefahr in sich, bei Wahl zu großer Differentiations-

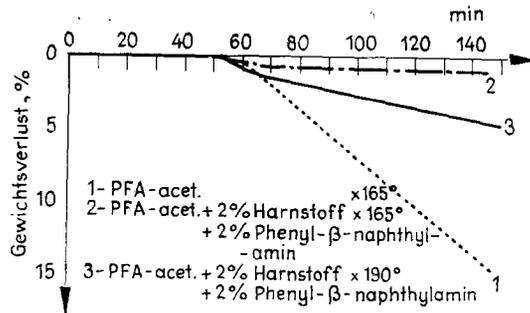


Bild 6. Isotherme thermogravimetrische Kurven für Polyoxymethylendiacetat nach Zusatz von Stabilisatormodellen

(Gerät: Derivatograph; Einwaage 1000 mg; Atmosphäre: N_2 ; Pfeile auf den Kurven geben den Zeitpunkt des Erreichens der konstanten Temperatur an, Aufheizgeschwindigkeit bis zu diesem Zeitpunkt: $2.8^\circ/\text{min}$)

	Versuchstemperatur	Gewichtsverlust bis 165° bzw. 190°	Gewichtsverlust ab 165° bzw. 190°	Gewichtsverlust insgesamt
PFA-acet.	165°	0.11 %	13.9 %	14.01 %
PFA-acet. + 2% Harnstoff + 2% Phenyl- β -naphthylamin	165°	0.25 %	0.63 %	0.88 %
PFA-acet. + 2% Harnstoff + 2% Phenyl- β -naphthylamin	190°	1.0 %	3.4 %	4.4 %

schritte kleine Deflektionen der TG-Kurve zu übergehen. Neuere Thermowaagen — dazu gehört auch der am Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der TU Budapest entwickelte Derivatograph — besitzen Einrichtungen, mit deren Hilfe das Gerät die TG-Kurve schon bei der Messung differenziert und die DTG-Kurve mit aufzeichnet. Da auf diese Weise auch kleinste Deflektionen der TG-Kurve wiedergegeben werden, haben derartige derivierende Einrichtungen erheblich zur Erhöhung der Aussagekraft von TG-Kurven beigetragen.

Aus dem bisher Dargelegten geht hervor, daß aus einer "dynamischen" TG-Kurve durchaus quantitative Angaben über das thermische Verhalten eines Poly-

meren gewonnen werden können. Allerdings werden alle Temperaturstufen relativ schnell durchlaufen und man erhält somit kaum ein reales Bild von dem gerade für praktische Belange wichtigen thermischen Langzeitverhalten bei einer Temperatur. Neben der Auswertung kinetischer Daten sind besonders isotherme Untersuchungen von Nutzen, um sich diesen Einblick in die thermische Belastbarkeit eines Polymeren zu verschaffen. Da die Thermowaagen eine konstante Temperatureinstellung über längere Zeit gestatten, sind sie auch für solche Untersuchungen geeignet. In Bild 6 wird anhand von stabilisierten und unstabilisierten Polyformaldehydproben ein Beispiel für dieses Charakterisierungsverfahren gegeben. Der Wert solcher Untersuchungen erfährt nur insofern eine Einschränkung, als das Polymere bereits vor Beginn der isothermen Behandlung infolge der notwendigen Aufheizperiode einer thermischen Beanspruchung unterliegt, die zu mehr oder weniger starken Abbau führen kann. Auch bei optimaler Arbeitsweise wird sich dies nie ganz vermeiden lassen. Inwieweit die Aussagekraft der Versuche dadurch begrenzt wird, muß von Fall zu Fall entschieden werden. Das Verhalten der Polyoxy-methylenproben in Bild 6 zeigt, daß hier der Abbau während der Aufheizperiode noch relativ klein bleibt gegenüber der Zersetzung während der isothermen Behandlung.

Schlußbetrachtung

Die Anwendungsmöglichkeiten der Thermogravimetrie auf dem Gebiet der Polymerenforschung sind mit den diskutierten Beispielen bei weitem nicht erschöpft, die Vielfalt der Probleme, zu deren Lösung sie beitragen kann, wurde jedoch skizziert. Abschließend müssen noch einige kritische und einschränkende Bemerkungen gemacht werden.

Im Vergleich zur Thermolyse anorganischer oder niedermolekularer organischer Verbindungen ist die von organischen Hochpolymeren weitaus komplexer und komplizierter. Zur sicheren Deutung der TG-Kurven sind daher zusätzliche Maßnahmen erforderlich:

- a) Genaues Studium der bereits bekannten Daten über das thermische Verhalten des zu untersuchenden Polymeren.
- b) Untersuchung von entsprechenden Modellverbindungen.
- c) Im Bereich abgeschlossener Zersetzungsstufen werden flüchtige Pyrolyseprodukte gesammelt und zur weiteren Charakterisierung einer separaten chemischen oder physikalisch-chemischen Analyse zugeführt.
- d) Bei bestimmten Temperaturen oder nach bestimmter Zeit wird die thermische Behandlung abgebrochen und der Rückstand mit chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Analysemethoden untersucht.
- e) Während der thermogravimetrischen Analyse selbst werden simultan weitere Untersuchungsmethoden eingesetzt, z.B. Röntgenographie oder Messung der thermischen Leitfähigkeit der Probe, UR-spektroskopische, massenspektroskopische oder gaschromatographische Analyse der abgespaltenen Pyrolyseprodukte.

Eine gewisse allgemeine Einschränkung für die Anwendung der Thermogravimetrie ist auch darin zu sehen, daß mehr als bei manchen anderen Methoden apparative und meßtechnische Versuchsvariable Einfluß auf Form und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nehmen [31]. Systematische Untersuchungen zu dieser Problematik liegen bisher für Hochpolymere kaum vor. Es wird daher erforderlich sein, jeweils für Gerät und Polymeres den Einfluß der einzelnen Versuchsparameter abzuschätzen und die Untersuchung innerhalb einer Versuchsreihe unter streng konstanten Bedingungen auszuführen, um die Ergebnisse vergleichen zu können.

Der Einfluß dieser Geräte- und Versuchsparameter ist auch der Grund dafür, daß die Angaben über thermogravimetrische Untersuchungen an einem gegebenen Polymeren in der Literatur z.T. sehr weit auseinandergehen. Aus diesem Grunde wurde während der "Ersten internationalen Konferenz über Thermoanalyse" 1965 in Aberdeen ein Standardisierungskomitee gegründet, dem international anerkannte Fachleute angehören. Eines der ersten, unserer Auffassung nach sehr wichtigen und nützlichen Anliegen des Komitees bestand darin, Empfehlungen zur Vereinheitlichung der Angaben zu den Versuchsdaten zu erarbeiten [32, 33]. Sie sollten die Grundlage für weitere Bemühungen um eine zumindest teilweise Standardisierung der Thermogravimetrie sein.

Literatur

1. H. WILSKI, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 210 (1966) 37.
2. W. W. WENDLANDT, *Thermal Methods of Analysis*, Interscience Publishers, John Wiley, New York, 1964.
3. L. REICH and D. W. LEVI, *Dynamic Thermogravimetric Analysis in Polymer Degradation*. In: *Macromolecular Reviews*, Interscience Publishers, John Wiley, New York, Vol. 1, 1967, p. 173.
4. L. REICH, *Polymer Degradation by Differential Thermal Analysis Techniques*. In *Macromolecular Reviews*, Interscience Publishers, John Wiley, New York, Vol. 3, 1968, p. 49.
5. H. E. KISSINGER and S. B. NEWMAN, *Differential Thermal Analysis*. In: *Analytical Chemistry of Polymers, Part II*, Interscience Publishers, John Wiley, New York, 1962, p. 159.
6. B. KE, *Application of Differential Thermal Analysis to High Polymers*. *Organic Analysis* 4, (1960) 361.
7. B. KE, *Differential Thermal Analysis. Newer Methods of Polymer Charact.*, 6 (1964) 347.
8. B. KE, *Differential Thermal Analysis*. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers, John Wiley, New York, Vol. 5, 1966, p. 37.
9. T. R. MANLEY, *Differential Thermal Analysis and Its Application to Polymer Science*. *Techn. Polymer Sci.*, 17 (1963) 175.
10. A. W. COATS and J. P. REDFERN, *Thermogravimetric Analysis*. *The Analyst*, 88 (1963) 906.
11. B. YA. TEJTEL'BAUM und N. P. ANOŠINA, *Thermographie der Polymeren*. *Usp. Chimii (Fortschr. der Chemie)*, 35 (1967) 142.
12. B. KE, *Thermal Analysis of High Polymers*. *J. Polymer Sci., Part C, Polymer Symposia*, Nr. 6 (1964)
13. R. F. SCHWENKER JR., *Thermoanalysis of Fibers and Fiber-Forming Polymers*. *J. Appl. Polymer Sci., Part C, Appl. Polymer Symposia*, Nr. 2 (1965)
14. J. CHIU, *Appl. Polymer Symposia*, Nr. 2 (1966) 25.

15. C. D. DOYLE, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 77.
16. R. F. SCHWENKER JR., L. R. BECK JR. u. R. K. ZUCCARELLO, *Amer. Dyest. Rep.*, 53 (1964) 30.
17. L. REICH, *J. Polymer Sci.*, B 2 (1964) 621.
18. E. S. FREEMAN and B. CARROLL, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
19. D. A. ANDERSON and E. FREEMAN, *J. Polymer Sci.*, 54 (1961) 253.
20. D. FURNIČA und I. A. SCHNEIDER, *Makromol. Chem.*, 108 (1967) 182.
21. V. S. PAPKOV und G. L. SLONIMSKII, *Vysokomol. Soed.*, (Hochmol. Verb.) 10A (1968) 1204.
22. G. G. CAMERON and J. D. FORTUNE, *European Polymer J.*, 4 (1968) 333.
23. C. D. DOYLE, *Makromol. Chem.*, 80 (1964) 220.
24. T. OZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1881.
25. J. BAUDISCH und H. ZIMMERMANN, *Plaste u. Kautsch.*, 15 (1968) 549.
26. B. MILLER, *Text. Res. J.*, 38 (1968) 1.
27. B. MILLER, *Text. Res. J.*, 38 (1968) 395.
28. P. K. CHATTERJEE und C. M. CONRAD, *J. Polymer Sci.-A 1*, 4 (1966) 233.
29. L. REICH, H. T. LEE und D. W. LEVI, *J. Polymer Sci.-B 1* (1963) 535.
30. S. IGARASHI, I. MITA und H. KAMBE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37 (1964) 1160.
31. C. DUVAL, *Anal. chim. Acta*, 31 (1964) 301.
32. H. G. MCADIE, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 543.
33. H. G. WIEDEMANN, *Fres. Z. anal. Chem.*, 231 (1967) 36.
34. B. PHILIPP und J. BAUDISCH, unveröffentlicht.

ZUSAMMENFASSUNG — An Hand von Literaturbeispielen und eigenen Arbeiten wird eine Übersicht über Anwendungsmöglichkeiten der Thermogravimetrie (TG) auf dem Gebiete der faserbildenden organischen Hochpolymeren gegeben. Die Untersuchung der relativen Thermostabilität, deren Veränderung durch Modifizierung der Polymeren oder den Zusatz von Stabilisatoren und die Ableitung kinetischer Daten werden besonders herausgestellt. Die Vorteile der Differentialthermogravimetrie sowie die Notwendigkeit isothermer thermogravimetrischer Untersuchungen zur Charakterisierung des thermischen Langzeitverhaltens werden erläutert. Abschließend werden allgemeine Einschränkungen und Empfehlungen für die Anwendung der TG, z. B. die Kombination mit anderen Charakterisierungsmethoden, genannt.

RÉSUMÉ. — On donne une vue d'ensemble sur les possibilités d'application de la thermogravimétrie (TG) dans le domaine des hauts polymères organiques fibriformes, en se servant d'exemples pris dans la littérature et de travaux personnels. On dégage les données relatives à la stabilité thermique et aux changements qui s'y rapportent si l'on modifie le polymère ou si on le traite par des stabilisateurs; on présente également le calcul des paramètres cinétiques. On montre les avantages de la thermogravimétrie différentielle ainsi que la nécessité d'effectuer des essais thermogravimétriques isothermes pour caractériser le comportement thermique de longue durée. Enfin, on mentionne les limites et les avantages dans l'emploi de la TG, par exemple, l'emploi combiné avec d'autres méthodes de caractérisation.

Резюме. — На основании литературных данных и работ автора приведены некоторые примеры возможности применения термогравиметрии (ТГ) в области изучения высокомолекулярных органических полимеров волокнистого типа. С помощью термического метода можно исследовать относительную термоустойчивость, изменяемую либо модификацией полимеров, либо добавлением стабилизирующих веществ, и рассчитывать значение кинетических факторов. В связи с характеристикой процесса старения полимеров большое значение имеет термический анализ, проведенный при изотермических и неизотермических условиях. Автор указал на некоторые возможности применения термогравиметрии (ТГ) путем сочетания термического метода с другими методами анализа.