

## Der Zahn der Zeit

### Untersuchung der Alterung einer Polymertüte mittels IR-Spektroskopie

Marion Egelkraut-Holtus

Shimadzu Europa GmbH



15 Jahre diente sie im Haushalt als Umhüllung von Gegenständen – zuverlässig und anspruchlos. Sie hatte ein Plätzchen an der Sonne an einem Fenster mit Aussicht. Doch dann, von einem Tag zum anderen, zerfiel die Plastiktüte zu Staub. Zuerst in einzelne Teile, die dann bei weiterer Berührung in noch kleinere Stücke brachen. Diese Tüte hat ein „fraktales“ Leben entwickelt.

#### Was ist passiert?

Durch die Sonneneinstrahlung hat eine Oxidation des Polymers eingesetzt, wie dies in der Literatur vielfältig dargestellt wurde. Um diese Behauptung zu verifizieren, wurden die Fragmente der gealterten Plastiktüte mit Infrarotspektroskopie (IR) untersucht – zerstörungsfrei mit der ATR-Messtechnik (Abbildung 1).

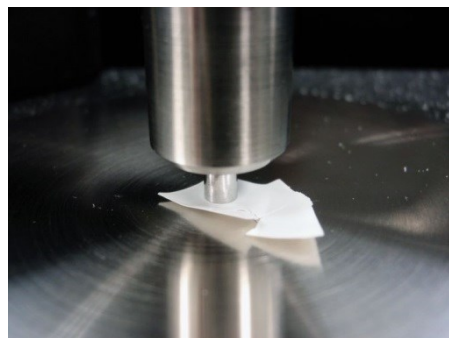


Abb. 1: Der Stempel der Anpressereinheit des DuraSAMPLIR drückt ein Zerfallsstück der Plastiktüte gegen das Diamantfenster.

In diesem Fall wurde eine Diamant-ATR-Einheit gewählt. Da die Oxidation ein Oberflächenphänomen ist, eignet sich die ATR-Technik hierfür gut. Sie dringt je nach Wellenzahl, optischen Element und Fenster um 2 µm (bei 1.000 cm<sup>-1</sup>) in die Oberfläche ein.

#### Theorie

Bei der Oxidation von Polyethylen entstehen aus den langkettigen  $[-CH_2-CH_2-]_n$ -Hydroxyl, Carbonyl- und Vinylgruppen. Das Polymer wird kurzkettiger, spröder, so dass das Material nach genügender Umsetzung oder fortgeschrittener Oxidation bricht.

Polyethylen liefert von Natur aus ein bandenarmes Infrarotspektrum. Drei signifikante Schwingungsbereiche lassen Raum für IR-Fenster, wovon eines im so genannten

„Fingerprint“-Bereich liegt. Daher wird Polyethylen auch als Trägermaterial für andere hochviskose Substanzen (z.B. Öle) eingesetzt, um deren infrarote Spektren zu messen.

Wie schon zuvor erwähnt, weist das Polyethylen ein einfach strukturiertes Spektrum auf. Das Spektrum vom Polyethylen wird interessant, wenn Zuschlagstoffe seine Zieleigenschaften beeinflussen sollen. Dann werden die Absorptionen in den IR-Fenstern durch Schwingungsbanden belebt. Bei der Oxidation von Polyethylen entstehen Carbonsäurederivate. Gerade diese CO-Schwingungen sind stark infrarot aktiv. Schon kleine Mengen generieren starke Absorptionen im Infrarotspektrum bei 1.700 - 1.750 cm<sup>-1</sup>.

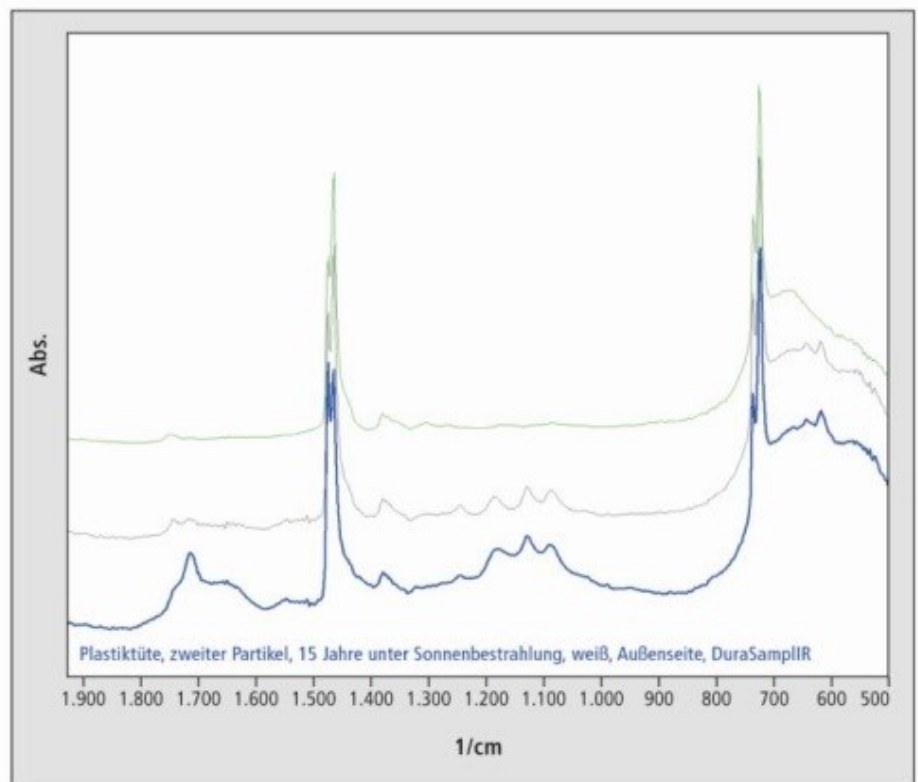


Abb. 2: Infrarotspektren von verschiedenen Polyethylenproben. Die grüne Linienfarbe repräsentiert das „frische“ Polyethylen und grau (Innenseite) und blau (Außenseite) das gealterte Material

## Messungen

Um ein Vergleichsspektrum zu generieren, wurde eine handelsübliche Polyethylen (PE) basierende Plastiktüte weißer Farbe ohne Aufdruck gemessen. Dies dient als „frisches“ Polyethylen zur definierten Zeit „Null“. Das Spektrum ist frei von CO-Schwingungen aus der Gruppe der Carbonsäuren.

Die Proben der gealterten Plastiktüte wurden jeweils von beiden Seiten untersucht (Abbildung 2). Sie stammen aus dem weißen Bereich der Tüte, der der Sonne ausgesetzt war. So wurde die Vergleichbarkeit zur frischen Folie hergestellt, ohne dass Farbaufdrucke und Polymerschichten mit anderen Inhaltsstoffen die Ergebnisse verzerren würden.

In Abbildung 2 sind die Infrarotspektren zum Vergleich zwischen frischer und alter Folie dargestellt. Im Fingerprint-Bereich ( $1.000 - 1.400 \text{ cm}^{-1}$ ) unterscheiden sich die Folien grundsätzlich durch unterschiedliche Beimischungen oder Füllstoffe. Polycarbonat als auch Acrylat passen nicht mit ihren Infrarotschwingungen zu der Tripletstruktur, die im Bereich  $1.200 - 1.050 \text{ cm}^{-1}$  vorliegen.

Im Detail wäre zu klären, welche der Schwingungen in dem Fingerprint-Bereich der Alterung geschuldet sind. Einen einfachen Bereich zum Nachweis der Alterung findet man bei den Carbonsäureschwingungen. Dazu nun der Vergleich der Außenseite der gealterten Folie mit deren Innenseite (Abbildung 3). Deutlich zu erkennen ist das Signal bei  $1.710 \text{ cm}^{-1}$ , das ein Signal der Carbonsäuregruppe ist. Das Vorhandensein dieser Schwingung weist auf den Alterungsprozess hin.

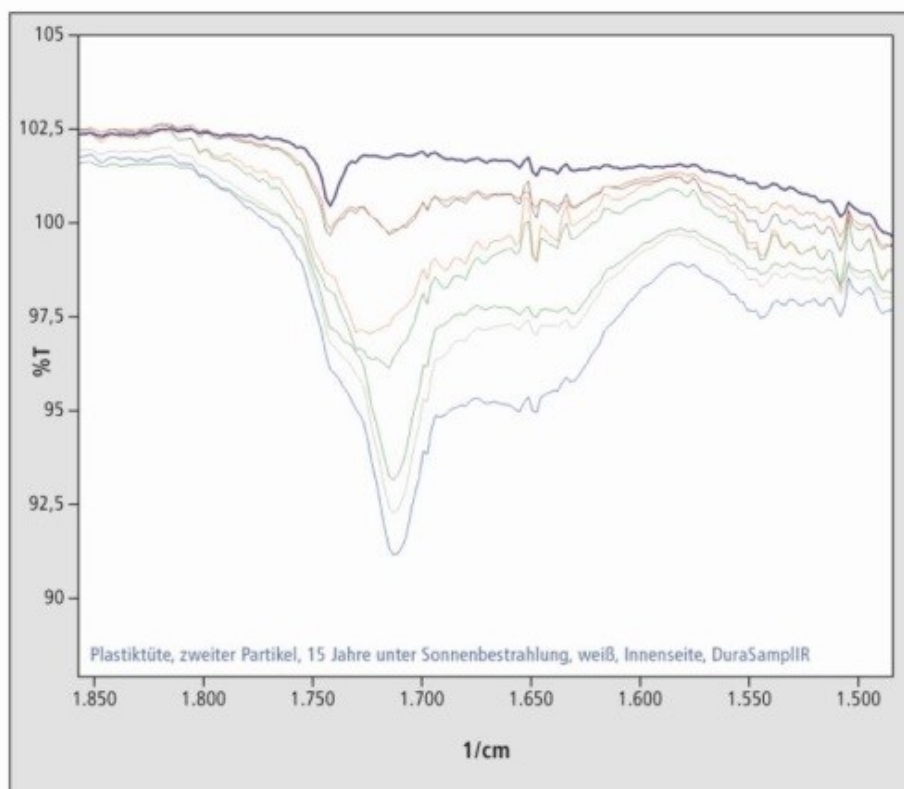


Abb. 3: Darstellung von 8 Infrarotspektren aus 4 Proben. Die Spektren mit der Farbe dunkelblau bis hellrot stehen für die Innenseite und von grün bis blau für die Außenseite.

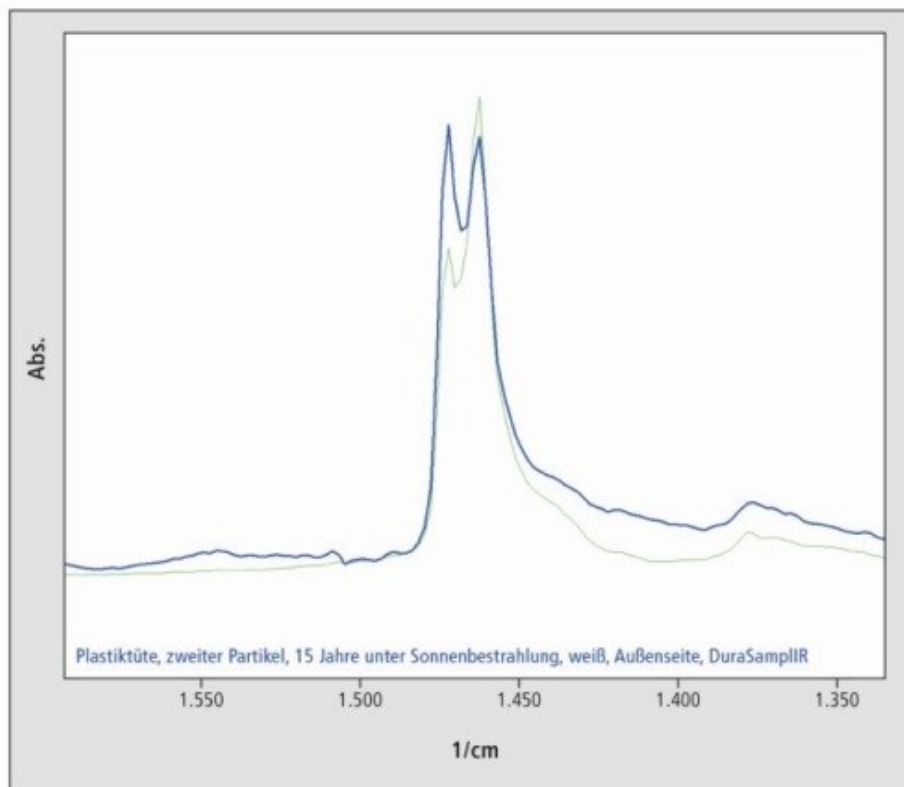


Abb. 4:  $\text{CH}_2$ -Schwingungen im Bereich von  $1.400 - 1.500 \text{ cm}^{-1}$ . Grün stellt die „frische“ Folie dar und blau die gealterte Folie (Außenseite).