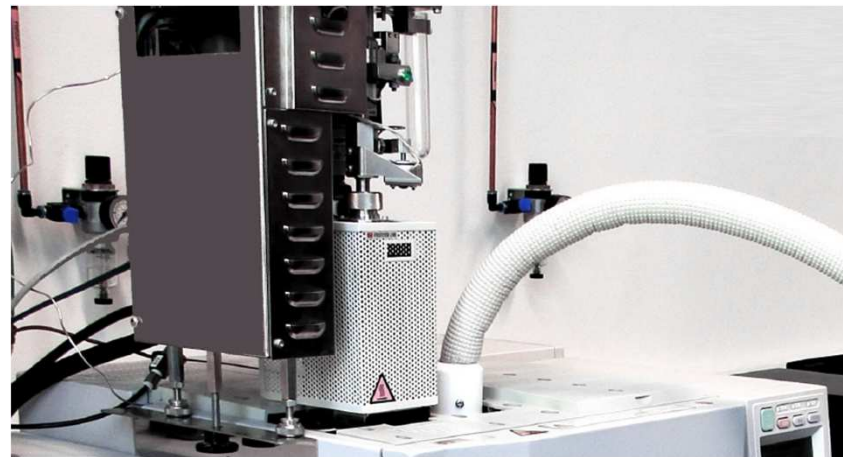

SCHADENSANALYTIK – SPEKTROSKOPISCHE/ METRISCHE TECHNIKEN



Dr. Frank Malz
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF
www.lbf.fraunhofer.de

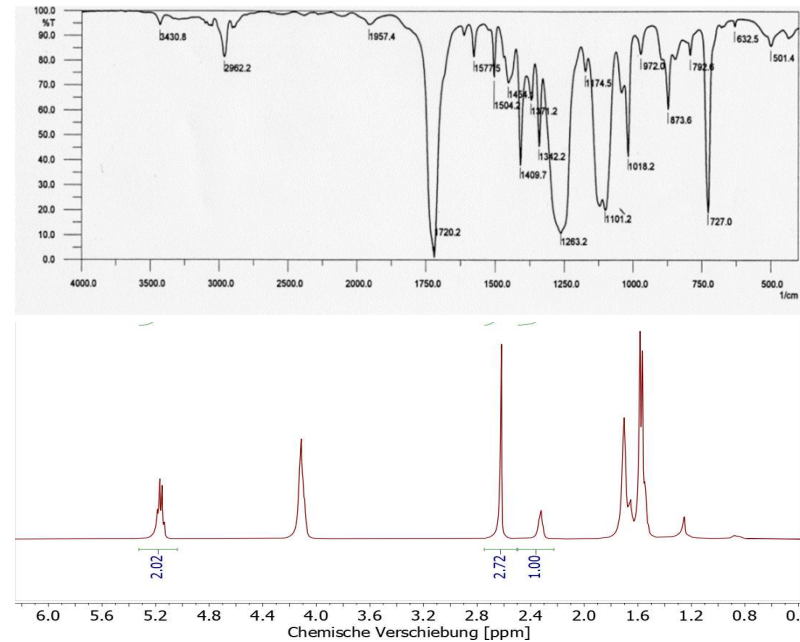
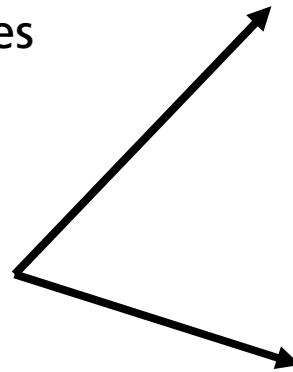
Spektroskopische/-metrische Techniken - Überblick

- IR-Spektroskopie: fest (ATR) und flüssig (Transmission)
- NMR-Spektroskopie: Probe muss löslich sein, oder bereits in flüssiger Form vorliegen
- Pyrolyse-GCMS: Analyse von Kleinstmengen (300 µg), fest und flüssig



Allgemeine Anwendungsmöglichkeiten spektroskopischer/-metrischer Techniken in der Schadensanalytik

- Charakterisierung von Kunststoffen → Bestimmung von:
 - Bestimmung der chem. Zusammensetzung (qualitativ, quantitativ)
 - Mikrostrukturen
 - Entgasung (z.B. VOC, Gerüche)
- Erlaubt Rückschlüsse auf:
 - Fehlerhafte Batches
 - Alterungseffekte



Seite 3

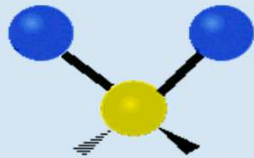
Chemische Zusammensetzung von Kunststoffen

- Chemische Zusammensetzung =
 - Copolymer: Relativer Anteil der Comonomere
 - Bauteil: Anteile an Additiven oder anderen Zusatzstoffen
 - Mikrostrukturen (isotaktisch, ataktisch, syndiotaktisch)
- Schadensanalytische Bedeutung: primär Batchvariationen

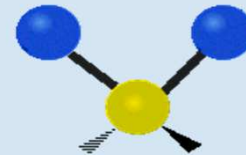
Funktionsweise der einzelnen Techniken – IR

(Schwingungsspektroskopie)

Valenzschwingungen (Streckschwingungen, Veränderung der Bindungslänge)

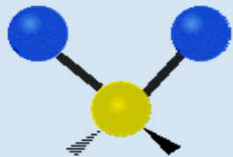


Symmetrisch (s)

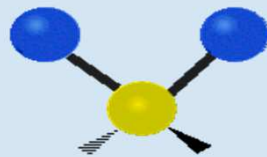


Asymmetrisch (as)

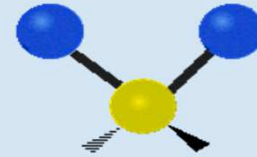
Deformationsschwingungen (Biegeschwingungen, Veränderung des Bindungswinkels)



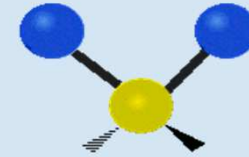
Scherend (bending)



Schaukelnd (rocking)



Wackelnd (wagging)



Verdreht (twist)

- Beruht auf Wechselwirkung zwischen Elektromagnetischer Strahlung und dem Molekül → IR-Strahl verstärkt Eigenschwingung von Molekül
- Bei gleicher Schwingungsfrequenz von Strahl und Molekül kommt es zur Adsorption → Adsorptionsspektrum
- Typischer IR-Wellenzahlbereich: 400 – 4000 cm^{-1}

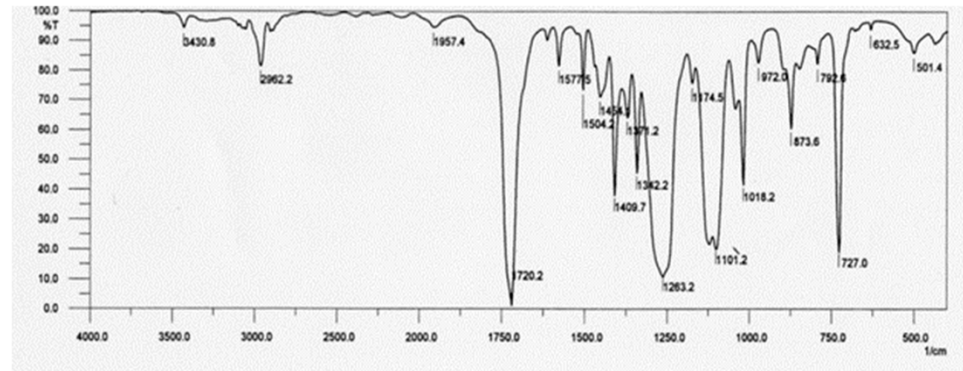
Funktionsweise der einzelnen Techniken – IR

(Schwingungsspektroskopie)



■ Vorteile der IR:

- Schnell
- Preiswert
- Niedrige Nachweisgrenze
- Strukturelle Informationen (funktionelle Gruppen)
- Mit Handheld-Geräten auch mobil einsetzbar

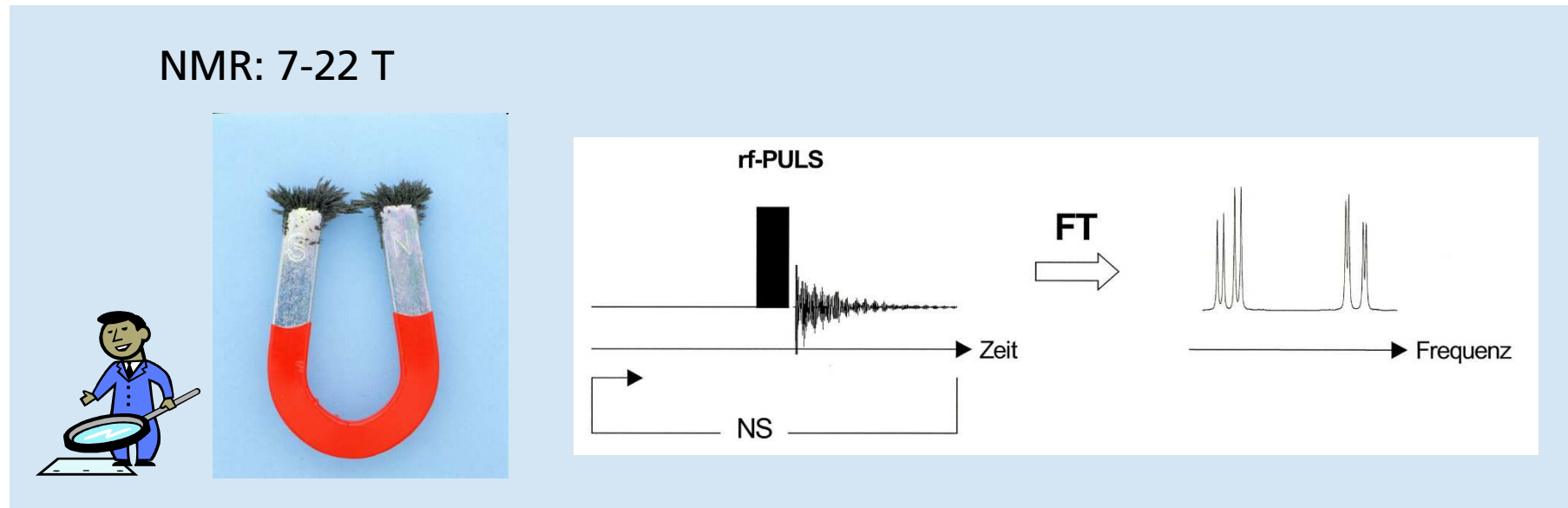


■ Nachteile der IR

- Relativmethode, benötigt Kalibration mit Standards gleicher chemischer Struktur oder Referenzmethode (NMR)
- Liefert Mittelwerte, keine Verteilungen



Funktionsweise der einzelnen Techniken - NMR

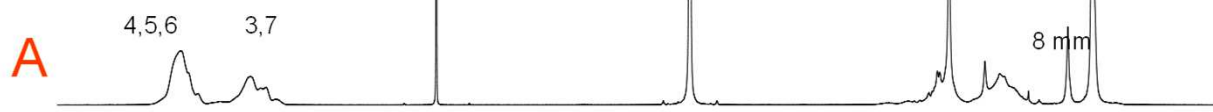
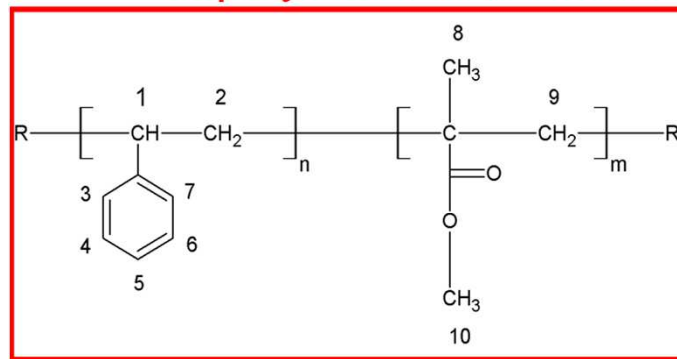


- Selektive Messung von Kernen mit Dipolmoment: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ...
- Kerne werden in einem statischen Magnetfeld ausgerichtet (z-Achse)
- Radiofrequenzpuls ausgelenkt, zeitlich abfallendes Magnetfeld gemessen (y-Achse)
- Chemische Umgebung definiert Lage im Spektrum (chemische Verschiebung)

Funktionsweise der einzelnen Techniken - NMR

- Chemische Umgebung definiert Lage im Spektrum (chemische Verschiebung) → geringste Unterschiede in chemischer Struktur, auch räumlich werden sichtbar
- Signalfläche (integrale Intensität) ist proportional zur Anzahl der Kerne des korrespondierenden Signals → quantitative Auswertung ohne Kalibration

Copolymer PS-b-PMMA



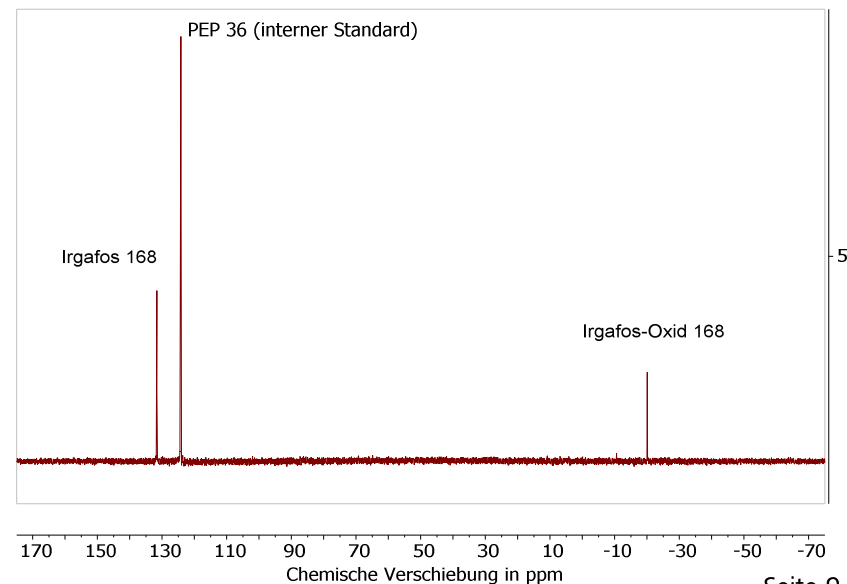
$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{N_B}{N_A}$$

$$\frac{m_A}{m} = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{\frac{I_A}{N_A} \cdot M_A}{\frac{I_A}{N_A} \cdot M_A + \frac{I_B}{N_B} \cdot M_B}$$

Einschränkungen (und Lösungen) - NMR

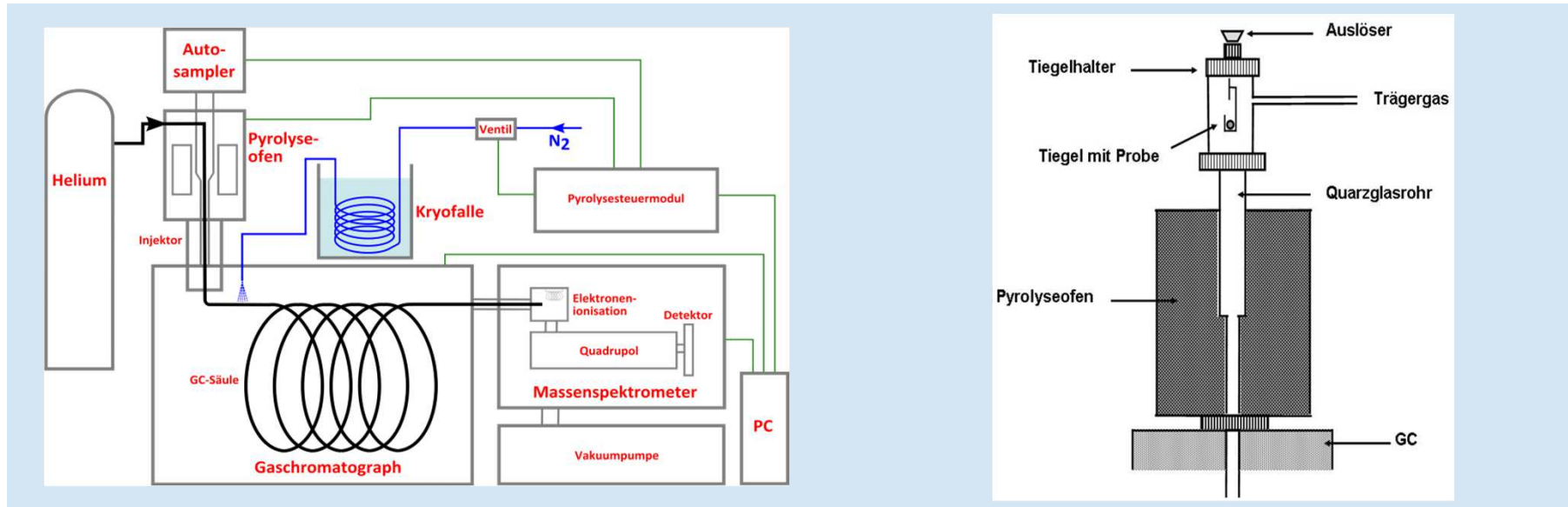
- Geringe Empfindlichkeit, vor allem ^{13}C -NMR:
 - Lange Messzeiten über mehrere Tage (zerstörungsfreie Analyse)
 - Spezial-NMR-Röhrchen/-Probenköpfe: Shigemi-Röhrchen, 10 mm Probenkopf, Cryo-Probenkopf
 - Separation mittels Soxhlet-Extraktion (Additiv-Analytik) oder Chromatographie (Aufkonzentrierung)
 - Schmelz-NMR

- Beispiel:
Nachweis von Irganox 168
im ppm-Bereich:
 ^{31}P -NMR nach Soxhlet-Extraktion



Seite 9

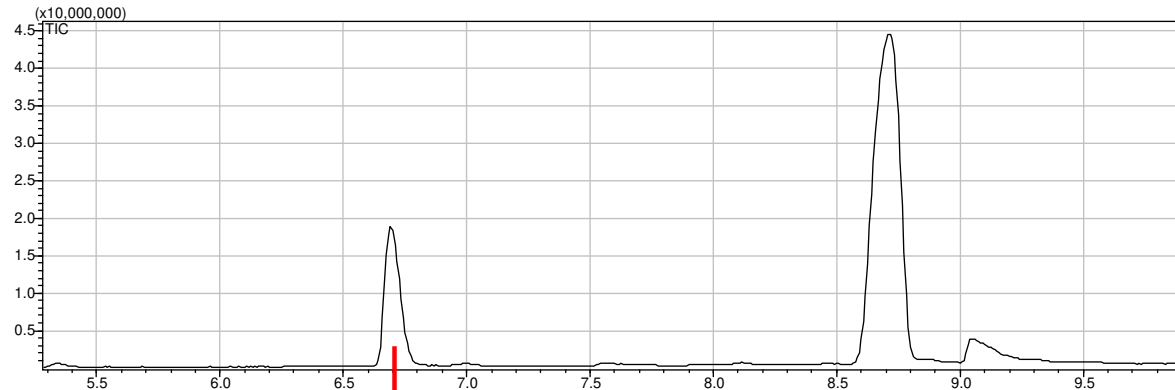
Funktionsweise der einzelnen Techniken – Pyrolyse-GCMS



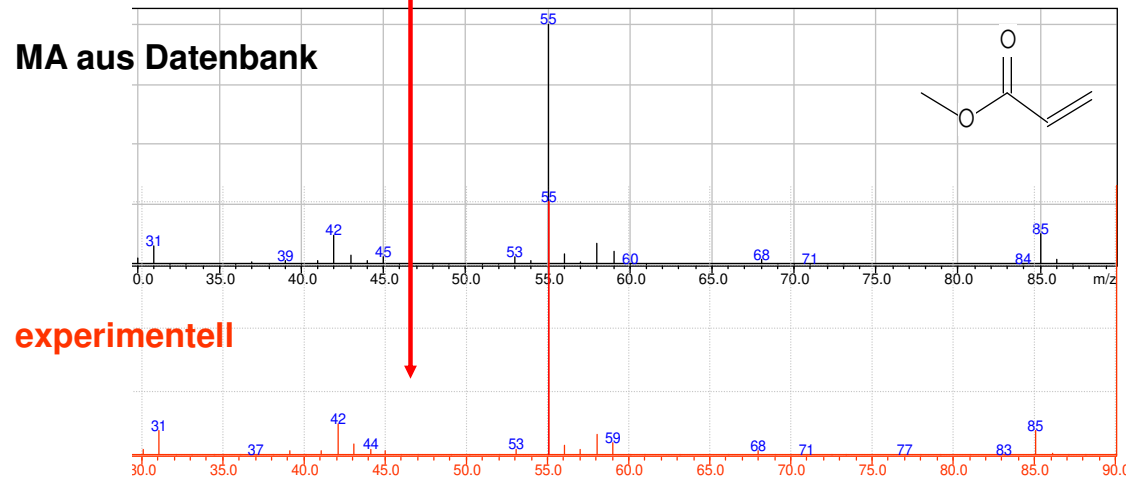
- Kombination aus einem Ofen, Gas-Chromatografie und Massenspektrometrie (Erwärmen → Trennen → Detektieren)
- Zwei Modi: Pyrolyse und Thermodesorption
- Vernetzte Polymere analysieren (Elastomere, Duromere)
- Strukturvorschläge basieren auf Abgleich mit Datenbanken oder Referenzmessungen

Funktionsweise der einzelnen Techniken – Pyrolyse-GCMS

- Beispiel:
Copolymer MMA-MA:



MA aus Datenbank



- Pyrolyse GC-MS erlaubt Bestimmung der Komponenten eines
Polymersystems, selbst bei unlöslichen Proben (vernetzte Systeme)

Zusammenfassung

- Spektroskopische/-metrische Methoden können Unterschiede in chemischer Zusammensetzung nachweisen
 - ➔ **Gesicherte Rückschlüsse auf fehlerhafte Batches oder Veränderungen durch Alterung (oxidativ, Verringerung des Additivanteils)**
- Nichtlösliche Proben können mittels IR und Pyrolyse-GCMS analysiert werden
 - ➔ **Zugang zur Schadensanalytik an Elastomeren und Duromeren**