

---

# SCHADENSANALYTIK – SPEKTROSKOPISCHE/ METRISCHE TECHNIKEN

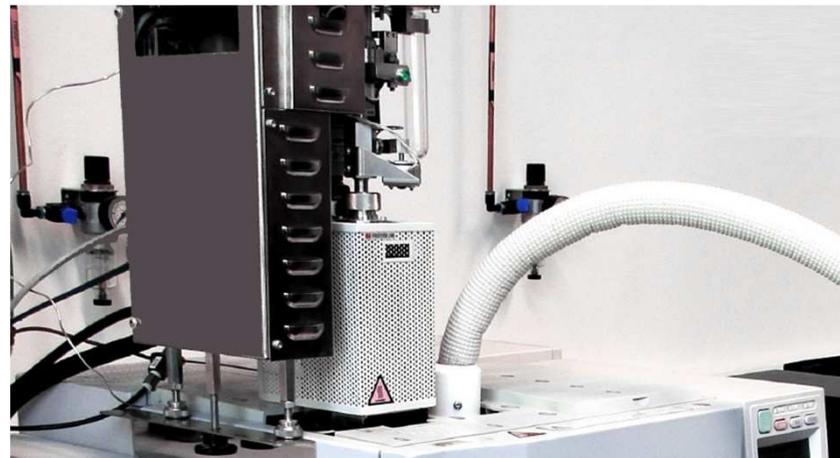
---



Dr. Frank Malz  
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF  
[www.lbf.fraunhofer.de](http://www.lbf.fraunhofer.de)

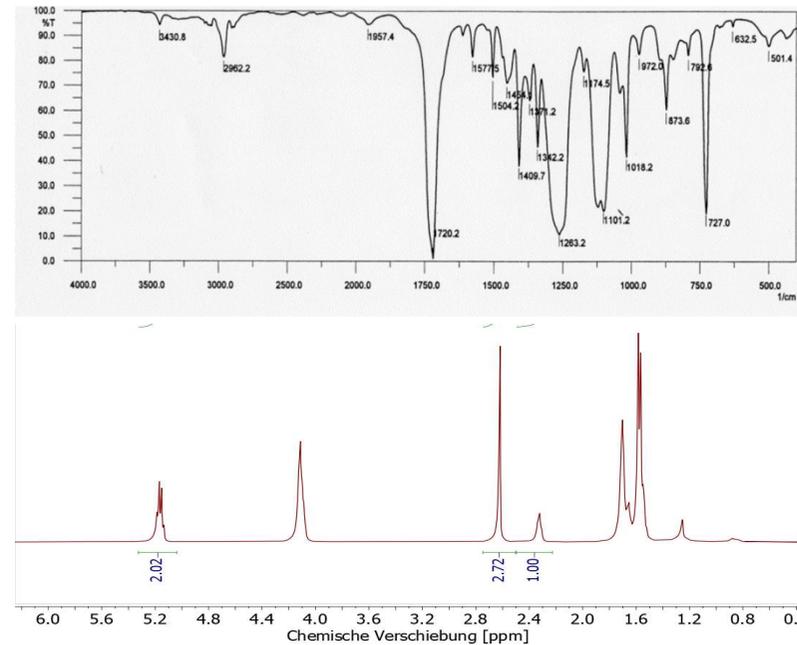
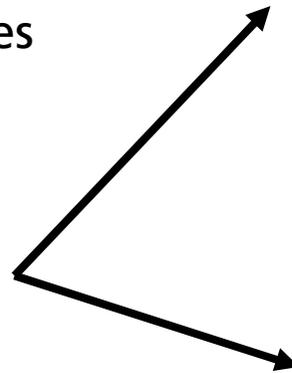
# Spektroskopische/-metrische Techniken - Überblick

- 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

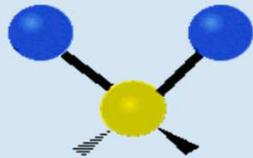
# Chemische Zusammensetzung von Kunststoffen

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

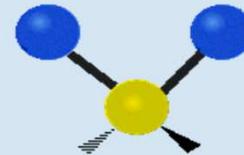
# Funktionsweise der einzelnen Techniken – IR

(Schwingungsspektroskopie)

Valenzschwingungen (Streckschwingungen, Veränderung der Bindungslänge)

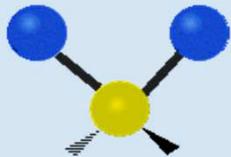


Symmetrisch (s)

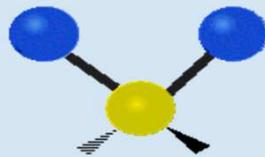


Asymmetrisch (as)

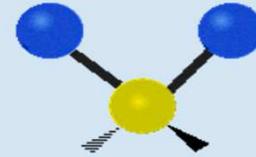
Deformationsschwingungen (Biegeschwingungen, Veränderung des Bindungswinkels)



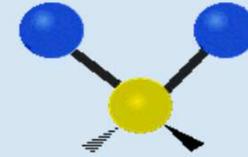
Scherend (bending)



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  $\text{cm}^{-1}$

Seite 5

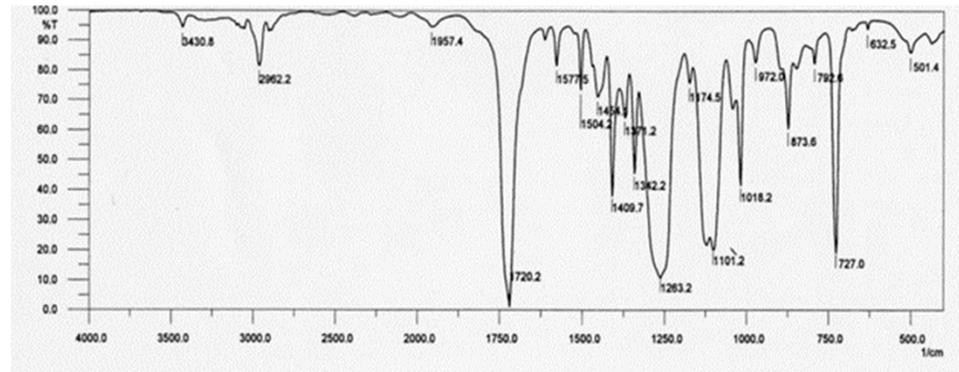
# Funktionsweise der einzelnen Techniken – IR

(Schwingungsspektroskopie)



## ■ Vorteile der IR:

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

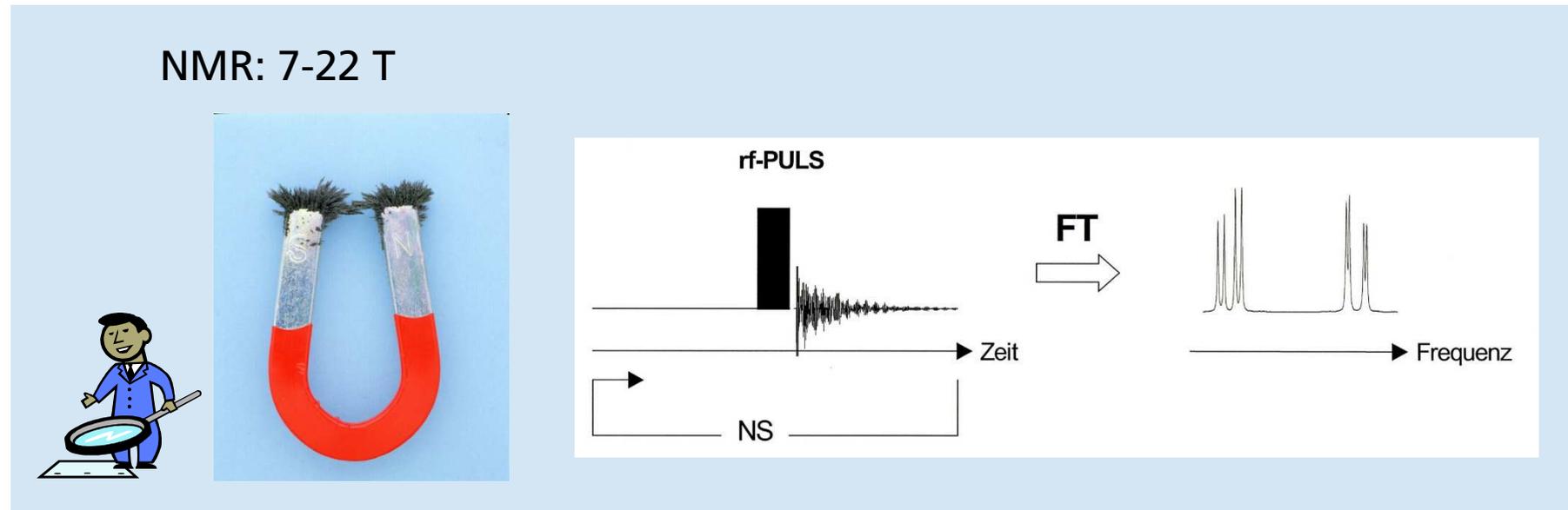


## ■ Nachteile der IR

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



# Funktionsweise der einzelnen Techniken - NMR



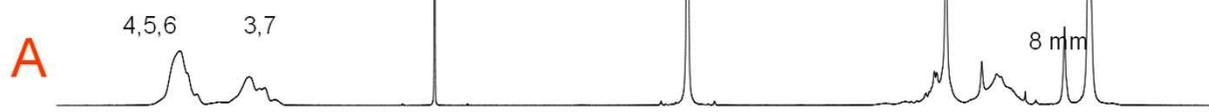
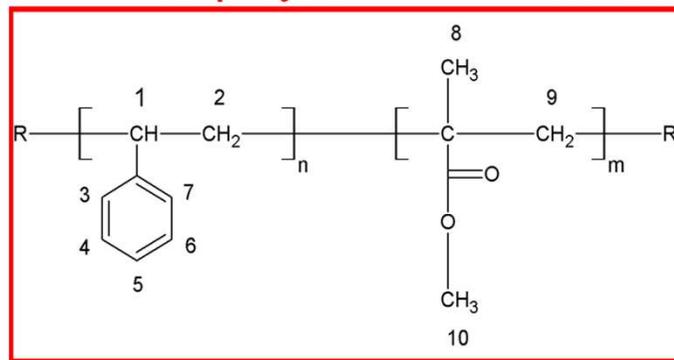
- Selektive Messung von Kernen mit Dipolmoment:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ...
- Kerne werden in einem statischen Magnetfeld ausgerichtet (z-Achse)
- Radiofrequenzpuls ausgelenkt, zeitlich abfallendes Magnetfeld gemessen (y-Achse)
- Chemische Umgebung definiert Lage im Spektrum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

Seite 7

# 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



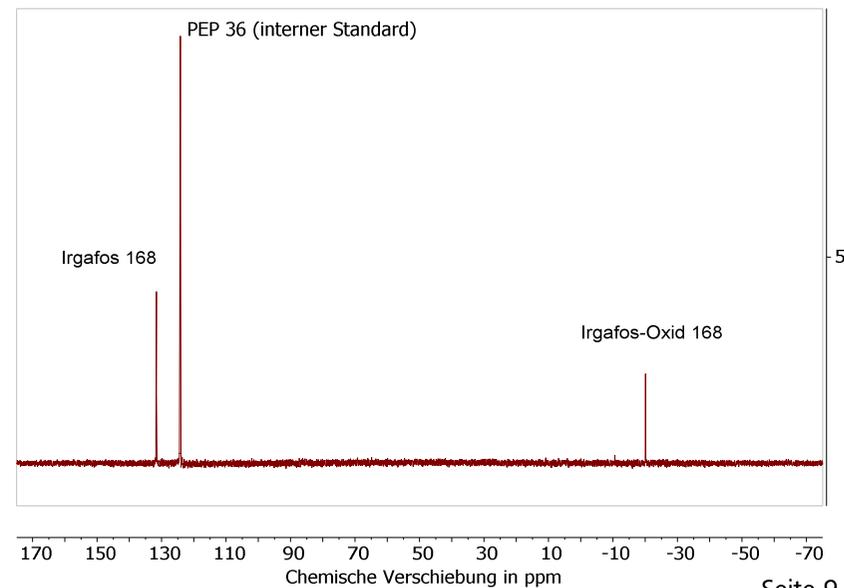
$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{N_B}{N_A}$$

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

# Einschränkungen (und Lösungen) - NMR

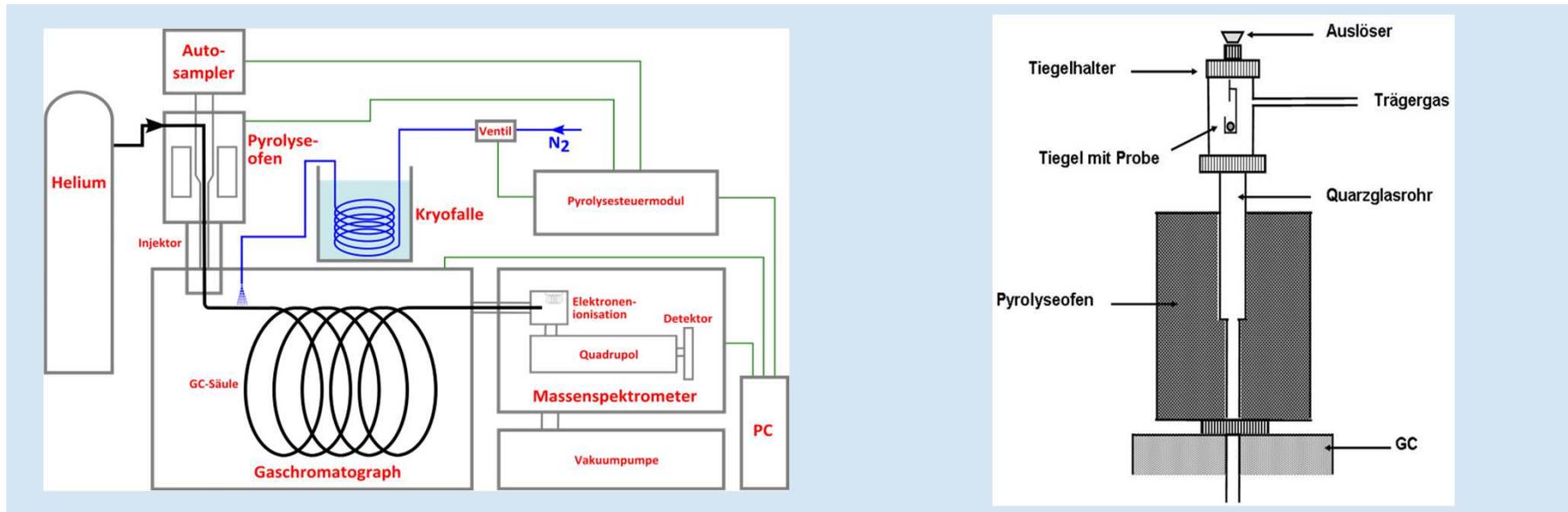
- Geringe Empfindlichkeit, vor allem  $^{13}\text{C}$ -NMR:
  - Lange Messzeiten über mehrere Tage (zerstörungsfreie Analyse)
  - Spezial-NMR-Röhrchen/-Probenköpfe: Shigemi-Röhrchen, 10 mm Probenkopf, Cryo-Probenkopf
  - Separation mittels Soxhlet-Extraktion (Additiv-Analytik) oder Chromatographie (Aufkonzentrierung)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

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



Seite 9

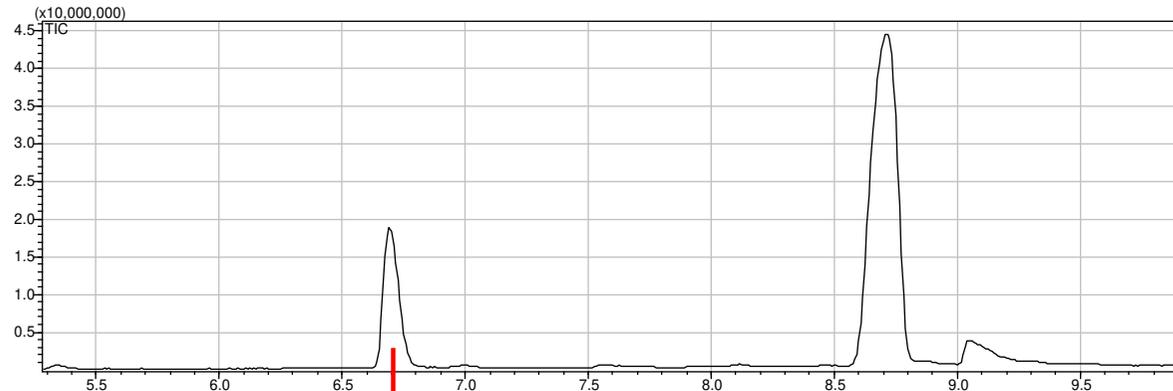
# Funktionsweise der einzelnen Techniken – Pyrolyse-GCMS



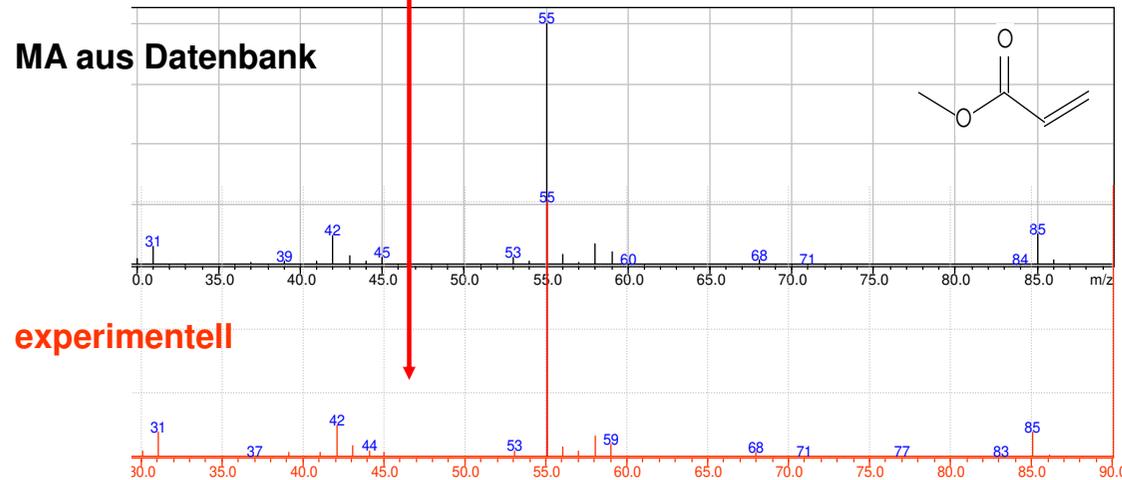
- Kombination aus einem Ofen, Gas-Chromatografie und Massenspektrometrie (Erwärmen → Trennen → Detektieren)
- Zwei Modi: Pyrolyse und Thermodesorption
- Vernetzte Polymere analysieren (Elastomere, Duromere)
- Strukturvorschläge basieren auf Abgleich mit Datenbanken oder Referenzmessungen

# 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**