

Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)
in Abgeschwächter Totalreflexion (ATR)
und Externer Reflexion (ER)
an Kunststoffen

Aufbau einer Spektren-Datenbank,
Identifikation der Zusammensetzung und
Alterungserscheinungen mittels FTIR

Betreuer:

Dr. rer. nat. Thorsten Allscher, Institut für Bestandserhaltung und Restaurierung (IBR), München
Prof. Erwin Emmerling, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft

Inhalt

1 Einführung	3
1.1 Ziel der Arbeit	3
1.2 Materialkenntnis von Kunststoffen als Voraussetzung für ihre Erhaltung	3
1.3 FTIR als quantitative und qualitative Methode zur Untersuchung von Kunststoffen in der Kunst	4
2 Allgemeines zur FTIR-Spektroskopie	5
2.1 Grundprinzip der FTIR-Messtechnik	5
2.3 Molekülschwingungen	6
2.4 Das IR-Spektrum	8
3 FTIR-Spektrometrie an Kunststoffen im IBR	9
3.1 FTIR-Geräte und Programme	9
3.2 Kunststoffproben	10
3.3 Probennahme und Probenvorbereitung	13
3.4 Identifikation von Kunststoffen mittels FTIR	13
3.5 Detektion von Alterungserscheinungen mittels FTIR	14
4 Ergebnisse	
5 Anhang 1: Spektrenkatalog	
6 Anhang 2: Probenkatalog	

1 Einführung

1.1 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die Erstellung einer Datenbank von FTIR-Spektren (Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie) an Kunststoffen am Institut für Bestandserhaltung und Restaurierung (IBR) der Bayerischen Staatsbibliothek in München. Die Datenbank soll Kunststoffe verschiedener Stoffklassen und Altersstufen beinhalten und vergleichend zu Analysen herangezogen werden können. Zusätzlich sollen Daten der Infrared- and Raman User Group (IRUG)-Datenbank zur Verfügung gestellt werden.¹ Das Probenmaterial soll viele Kunststoffklassen abdecken, unterschiedlichen Alters und natürlich gealtert sein. Ausgangspunkt der Proben bildet *Die Kunststoffschule*, eine Kunststoffmustersammlung aus den 1950er/60er Jahre aus dem Besitz des Deutschen Museums München, sowie ihre Nachfolger von 1985 und 2002 aus dem Besitz des IBR und von 2015 im Besitz des Lehrstuhls für Restaurierung an der Technischen Universität München (TUM). Ergänzend sollen ausgewählte Materialien unterschiedlichen Alters hinzugezogen und die eingemessenen Kunststoffe auf ihre Zusammensetzung analysiert werden. Hierzu sollte die Messtechnik erlernt werden, sowie der Umgang mit Hard- und Softwares und das Interpretieren der FTIR-Spektren. Weitergehend wurde die Frage beleuchtet, ob sich FTIR (Abgeschwächte Totalreflexion, ATR und Externe Reflexion, ER) zur Detektion alterungsbedingten natürlichen Abbaus von Polymeren eignet. Zielsetzung ist es, den Fortschritt von Alterung und Zersetzung an Proben von Sammlungstücken einschätzen zu können.

1.2 Materialkenntnis von Kunststoffen als Voraussetzung für deren Erhaltung

Handhabung, Aufbewahrung und Erhaltungsmaßnahmen von Museumsobjekten aus Kunststoff sowie Fragen des Leihverkehrs werden immer in Abhängigkeit vom Zustand des Kunststoffs entschieden. Mit naturwissenschaftlichen Untersuchungen kann die Kunststoffzusammensetzung weitestgehend geklärt und der Zustand detektiert werden. Schnelle Untersuchungsmethoden wie Ritzprobe, Brennpfrobe, Versuche zur Dichte, etc., helfen bei der Bestimmung der Stoffklasse². Mit optischen Methoden (Makroskopie oder Mikroskopie) können Alterserscheinung wie Risse, Verfärbungen und oberflächlich angelagerte Altersprodukte entdeckt und dokumentiert werden. Chemische Methoden wie pH-Wert-Messungen helfen, angelagerte Altersprodukte zu erkennen. Der genaue molekulare Aufbau ist jedoch bisher nicht einfach zu analysieren.

In den letzten Jahren häufen sich Studien über die genauere Zusammensetzung von Kunststoffen. Alternde Kunst- und Designobjekte aus Kunststoff werfen restauratorisch komplexe Fragen auf. Die Kunststofftechnologie ist seit ihrem Beginn Anfang des 20. Jahrhunderts teilweise schwer überblickbar geworden. In der Folge wurden Fragen nach einer genauen Zusammensetzung der Kunststoffe laut, nach quantitativen Analysemethoden und nach der Identifikation von Stoffen mit geringem Anteil. Diese sogenannten Additive rücken ins Interesse der Konservierung, da sie die Eigenschaften des Kunststoffs und seine Alterung beeinflussen und

1 Sofern das wieder möglich ist, da zur Zeit das Hochladen von Daten nicht möglich ist. Zum Verfahren s. WESTEBBE, PHILIPP: *FTIR-Spektroskopie und Organisation der IRUG-Datenbank Bayerische Staatsgemäldesammlungen*, Hausarbeit TUM Restaurierung 2002 (MS).

2 s. BRAUN 2012; WAENTIG 2004, S. 377ff; SHASHOUA 2008, S. 113 ff.

mit häufig geringem Masseanteil von unter 5 % schwierig zu detektieren sind. Es handelt sich um Weichmacher, Antioxidationsmittel und andere Zusatzstoffe, die den Kunststoff stabilisieren und für die Verarbeitung in Maschinen gebrauchsfähiger machen.

Es stellt sich im ersten Schritt die Frage, ob es möglich ist, herauszufinden, aus welchen Masseanteilen, Comonomeren und Additiven ein Polymer besteht. Zweitens folgt die Frage, ob herauszufinden ist, inwiefern sich diese Zusammensetzung mit der Zeit ändert. Weitergehend kann die Frage nach dem Grad der Zersetzung des Kunststoffs gestellt werden. Vielleicht kann eine Methode gefunden werden, mit der ein Kunststoff identifiziert und eingeschätzt werden kann, wie weit sein Alterungsprozess fortgeschritten ist. Die Kenntnis darüber, welche Zersetzungsprozesse noch zu erwarten bzw. aufzuhalten sind oder ob die Zersetzungsprozesse abgeschlossen sind, hilft bei der Erhaltung von Kunststoffen. Objekte aus Kunststoff korrekt zu behandeln und aufzubewahren und dabei Platz und Ressourcen zu sparen sowie die richtige Wahl bei Erhaltungsmaßnahmen zu treffen, ist eine wachsende Aufgabe für Sammlungen.

1.3 FTIR als quantitative und qualitative Methode zur Untersuchung von Kunststoffen in der Kunst

Zu unterscheiden ist der Zweck, für den Untersuchungsmethoden an Kunststoffen eingesetzt werden: Zum einen zur Identifikation der Stoffgruppe, zum anderen zur Unterscheidung und Identifikation innerhalb einer Stoffgruppe. Des Weiteren zur qualitativen Detektion von Zusatzstoffen, zur quantitativen Bestimmung von Massenanteilen und zur Detektion des Abbaus in physikalischer und chemischer Hinsicht.

Für diese Arbeit ist eine Untersuchungsmethode gesucht, mit der Kunststoffe identifiziert und innerhalb einer Stoffgruppe unterschieden werden können. Ebenso soll der Abbau auf molekularer Ebene detektiert werden. Spektroskopische und chromatographische Methoden sind hilfreich bei der Identifikation von Kunststoffen. Neben dem Einsatz von Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py/GC-MS) und Raman-Spektrometrie hat sich als häufigste Identifikationsmethode FTIR durchgesetzt.³

FTIR ist eine zerstörungsfreie, schnelle Untersuchungsmethode, die mittlerweile vielerorts verfügbar ist. Die Geräte sind klein und transportabel und es gibt zur Interpretation der Spektren Hilfen in Form von Software und Datenbanken. Üblicherweise werden mit FTIR-Untersuchungen Stoffe identifiziert (Qualitative Untersuchung), wobei Masseanteile unter 3 % nicht ermittelt werden können. Das heißt, viele Additive werden nicht erkannt. Dies liegt unter anderem an der punktförmigen Messmethode und der Inhomogenität des Kunststoffs. Erkannt werden jedoch Füllstoffe, Weichmacher und Additive über 3 % Massenanteil in homogener Verteilung.

Die Identifikation von an Kunstwerken verwendeten Kunststoffen mittels FTIR dient häufig als Grundlage für den technischen Befund. Meist werden polymere Bindemittel und moderne Pigmente bestimmt, zunehmend auch mittels in-situ-Untersuchungen in berührungsfreier Reflexion.⁴ Mehr und mehr erfolgt eine Auseinandersetzung zur Identifikation der Kunststoffe mittels FTIR⁵. Schwierig ist weiterhin die Unterscheidung inner-

3 FOURNIER, LAVÉDRINE, MARTIN 2012, S. 31 f; s. auch Übersicht analytischer Methoden zur Identifikation von Kunststoffen, S. 105.

4 VETTER, WILFRIED; SCHREINER, MANFRED: Characterization of pigment-binding media systems, Comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission FTIR microscopy, 9th IRUG conference in Buenos Aires, March 2010.

5 Bspw. Differenzierung Polyetherurethan/Polyesterurethan und genaue Komponentenanalyse für jede Kunststoffgruppe,

halb einer Stoffklasse bei unbekanntem Polymeren. In der gesichteten Literatur finden sich Unterscheidungen von Polyether/-ester-urethanen oder Polyethylenen (HD/LD/biodegradable/recycled).

Neben qualitativen Bestimmungen sind bedingt auch quantitative Aussagen möglich. Aktuelle Kunststoff-FTIR-Analysen im quantitativen Bereich beschäftigen sich beispielsweise mit der Unterscheidung, ob derselbe Kunststoffschaum mit Hitze oder Licht gealtert wurde.⁶

Hinsichtlich der Detektion von Alterung an Kunststoffen besteht Forschungsbedarf. Einzelne Studien beschäftigen sich mit Emissions-FTIR⁷, TGA/FTIR⁸ oder optischen Methoden wie der Micro-FTIR-Spektroskopie; diese Methoden stehen jedoch nicht überall zur Verfügung und sind nur bedingt vergleichbar mit Transmission und ATR.⁹ Ein Forschungsprojekt an der Hochschule für Gestaltung, Kunst und Konservierung (HGKK) Bern beschäftigt sich mit der „Charakterisierung von Strukturveränderungen degradierter organischer Polymere und Möglichkeiten ihrer Stabilisierung“ (Titel)¹⁰. Am Beispiel von Duromeren werden Zerfallszustände qualitativ und quantitativ mit geeigneten analytischen Untersuchungsmethoden charakterisiert, u. a. mit FTIR. Jedoch werden nicht alle gängigen Kunststoffgruppen in die Studien eingebunden und wenig vergleichend analysiert. Erste Ansätze zum Messen von Degradierung an Polymeren wurden mit verschiedenen analytischen Methoden erreicht.¹¹

Die vorliegende Arbeit befasst sich grundlegend mit der Identifikation von Kunststoffgruppen unterschiedlichen Alters mittels FTIR-ATR und -ER mit dem Ziel, unbekannte Kunststoffe innerhalb der Stoffgruppe zu identifizieren und durch vergleichende Untersuchungen Aussagen zur Alterung zu treffen.

2 Allgemeines zur FTIR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie hat eine unkomplizierte Aufnahmetechnik und ist ein schnelles und zuverlässiges Mittel, um eine Substanz einer Verbindungsklasse zuzuordnen.

2.1 Grundprinzip der FTIR-Messtechnik

Eine IR-Quelle emittiert Strahlung, diese trifft auf einen Strahlteiler. Ein Teil der Strahlung wird auf einen fest angebrachten Spiegel abgelenkt, der andere Teil trifft auf einen beweglichen Spiegel, dessen Abstand

s. SHASHOUA 2008; oder Identifikation von Celluloseacetat, Cellulosenitrat, Polycarbonat, Polyurethan mittels FTIR-PCA (Principal Component Analysis), MITCHELL et al. 2013.

6 MITCHELL et al. 2013.

7 CELINA, M; CLOUGH, R.L. et al.: *FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation*; In: *Polymer Degradation and Stability*, Volume 58, Issues 1–2, 1997, Pages 15–31.

8 WILKIE C: *TGA/FTIR: An extremely useful technique for studying polymer degradation*; In: *Polymer Degradation and Stability*, 1999.

9 Transmission war die erste breit angewandte FTIR-Methode, die mit der Entwicklung von ATR in den Hintergrund rückte. Ihre Spektren sind unterschiedlich: Horizontal gespiegelt und leicht versetzt können die Spektren ohne Hilfsmittel miteinander verglichen werden. In Datenbanken und Literatur sind beide Spektrentypen häufig, in jüngster Zeit vorherrschend ATR. ER ist relativ jung und zeigt ein stark unterschiedliches Spektrum, das nicht ohne Hilfsmittel verglichen werden kann. Die Rohdaten aller Spektren können digital umgerechnet werden.

10 *Zerfall organischer Polymere*, In: RESTAURO 2003, H. 8, S. 543.

11 LATTUATI-DERIEUX et al.: *Measurement of polymer degradation by CL, TGA, DSC, Py-GCMS and SPME-GCMS*, In: FOURNIER ET AL. 2005, S. 177–202.

zur Interferometerplatte variiert werden kann. Beide Spiegel reflektieren die Strahlung zu einer Platte, auf der Interferenz eintritt (konstruktiv oder destruktiv je nach Spiegelposition). Nun wird die modulierte Strahlung durch die Probe geführt, wobei sie frequenzabhängig abgeschwächt wird (entsprechend der angeregten Molekülschwingungen, bei denen IR-Strahlung absorbiert wird). Der Detektor registriert die ankommende IR-Strahlung als Interferogramm, wandelt die optischen Signale in elektrische um und leitet sie an den Datenspeicher weiter. Ein Computer zerlegt mittels Fourier-Transformation die in den Interferogrammen aufsummierte Frequenzinformation wieder in Einzelfrequenzen und erzeugt so ein interpretierbares Bandenspektrum.

2.2 Verfahren der FTIR-Spektroskopie

Jede elektromagnetische Strahlung hat Einfluss auf Molekülbindungen. Bei der Absorption von Infrarot-Strahlung (0,8–500 μm) werden die Bindungen zu Schwingungen (durch nahes, mittleres und fernes IR) und Rotationen (Fernes IR) angeregt. Die Molekülschwingungen werden vom FTIR-Gerät als Absorption der Strahlung im Infrarotspektrum gemessen; das Gerät detektiert nach dem Durchgang des IR-Strahls durch die Probe einen schwächeren Strahl. Der Grad der Abschwächung jeder Frequenz wird als Absorptionsbande im Spektrum festgehalten. Je stärker absorbiert wird, desto intensiver sind die Banden. Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum kann über die Wellenlänge α [μm] des absorbierten Lichts ausgedrückt werden. Die für die Strukturaufklärung organischer Moleküle nützlichen Absorptionsbanden liegen im Bereich zwischen 2,5 und 25 μm . Heute hat sich die Angabe der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ durchgesetzt, welche die reziproke Wellenlänge beschreibt: $\tilde{\nu} = 1/\alpha$ (Einheit cm^{-1}).¹² Je nach Absorption kann ausgesagt werden, um welche Art von Schwingung es sich handelt. Da die Schwingungen charakteristisch für Molekülbindungen sind, können folglich die Molekülbindungen bestimmt werden.

2.3 Molekülschwingungen

Infrarotstrahlung liefert Energie, die im Bereich der Rotationsniveaus von kleinen Molekülen und den Schwingungen von Molekülbindungen liegt. Deren Absorption führt zu einer Schwingungsanregung der Molekülbindungen in der Probe. Die dazu notwendigen Energien bzw. Frequenzen sind charakteristisch für die jeweiligen Bindungen. Daher können so auch Materialien identifiziert werden: Die IR-Spektroskopie ist strukturaufklärend.

Die Anregung einer Schwingung kann folgendermaßen veranschaulicht werden: das Molekül geht unter Absorption eines Lichtquants vom Schwingungszustand mit der Quantenzahl n in einen höheren über, z. B. mit $n + 1$. Die Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht dabei der Energie des Lichtquants (Resonanzbedingung). Der Übergang von $n = 0$ nach $n = 1$ ist die Grundschiwingung, beim Übergang von $n = 0$ nach $n = 2$ handelt es sich um die erste Oberschiwingung, die ungefähr die doppelte Frequenz aufweist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge und damit die Intensität der Absorptionsbanden nimmt mit zunehmender Größe

¹² Für die Umrechnung der Wellenzahlen in Wellenlänge gilt: $\tilde{\nu}$ (Einheit cm^{-1}) = $1 : \alpha$ (Einheit μm). Die Wellenzahlen haben den Vorteil, dass sie proportional zur Frequenz der absorbierten Strahlung und damit zur absorbierten Energie sind.

des Quantensprunges stark ab.

Außer von Quantenbedingungen hängen Auftreten und Intensität von Absorptionsbanden noch vom Dipolmoment eines Moleküls ab. Infrarotstrahlung wird nur dann absorbiert, wenn das Dipolmoment mit dem elektrischen Vektor des Lichtes in Wechselwirkung tritt. Eine einfache Regel erlaubt es zu unterscheiden, wann diese Wechselwirkung auftreten kann: Das Dipolmoment des Moleküls muss in einem Extrem der Schwingung verschieden sein von dem im anderen Extrem der Schwingung.

Als wichtigste Konsequenz dieser Auswahlregeln folgt, dass in einem Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR- inaktiv (d. h. verboten) sind, da sich dabei das Dipolmoment nicht ändert. Diese Schwingungen sind jedoch Raman-aktiv, weil sich dabei die Polarisierbarkeit ändert. Umgekehrt sind jene Schwingungen, die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, Raman-inaktiv und aktiv im IR. Raman- und IR-Spektrum können sich also ergänzen. Das leichter erhältliche IR-Spektrum liefert dem Analytiker jedoch mehr Information, da die meisten funktionellen Gruppen kein Symmetriezentrum besitzen. Daher besitzt die IR-Spektroskopie bei der Strukturbestimmung eine deutlich größere Bedeutung als die Raman-Spektroskopie.

Ein komplexes Molekül besitzt viele Schwingungsmöglichkeiten. Diese lassen sich mit einer einfachen Beziehung bestimmen: Ein Molekül aus n Atomen hat wegen der drei unabhängigen Raumkoordinaten jedes Atoms $3 \cdot n$ Freiheitsgrade. Davon entfallen drei Freiheitsgrade auf die Translationsbewegung des Moleküls längs der x , y - und z - Richtung und drei weitere auf Rotationen um die drei Hauptträgheitsachsen. Bei linearen Molekülen entfällt ein Freiheitsgrad, da das Trägheitsmoment der Molekülachse 0 ist.

Je nach Schwingform unterscheidet man Valenz- oder Deformationsschwingungen, je nach Symmetrieverhalten symmetrische, antisymmetrische und entartete Schwingungen¹³. Einige Schwingungsmöglichkeiten zeigen sich anhand der lokalisierten Schwingungen¹⁴ der Methylengruppe H-C-H (Abb. 1):

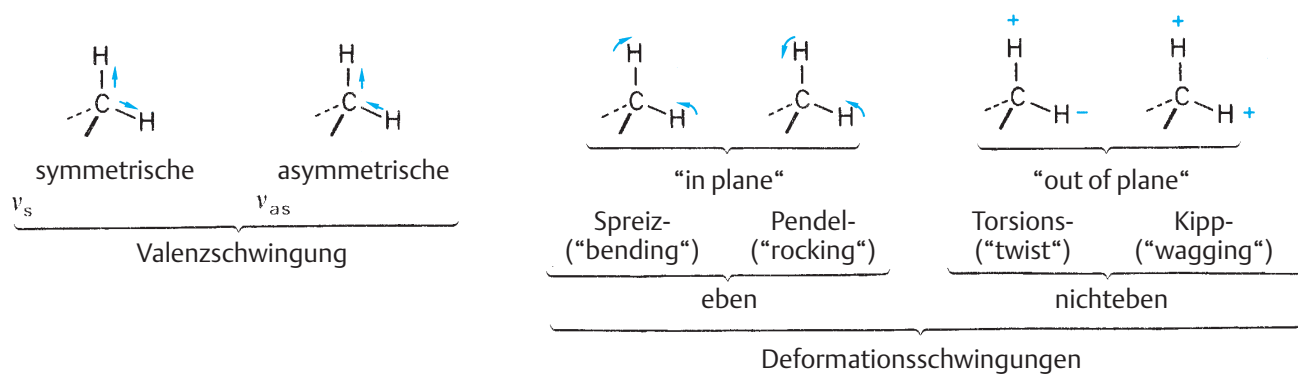


Abb 1: Lokalisierte Molekülschwingungen der Methylgruppe, aus: HESSE, MEIER, ZEH 2005, S. 41.

$+$ = Schwingung vor der Papierebene
 $-$ = Schwingung hinter die Papierebene

Valenzschwingungen (= Streckschwingungen; links) sind Schwingungen entlang der Bindungsachse zweier Atome oder Molekülteile und zeigen sich durch eine Dehnung oder Stauchung der Bindung. Während symmetrische Schwingungen unter vollständigem Erhalt der Molekülsymmetrie verlaufen, zeigen antisymmetrische Schwingungen einen Verlust von ein oder mehreren Symmetrieelementen (engl. symmetrical / asym-

13 Bei entarteten Schwingungen handelt es sich um unterschiedliche Schwingungen, die wegen gleichen Energieinhaltes bei der gleichen Frequenz absorbieren und daher nur zu einer Absorptionsbande führen, d. h. es kommt zu einer Überlagerung.

14 Solche Schwingungen, die Einzelbindungen oder funktionellen Molekülgruppen zugeordnet werden können.

metrical stretching).

Deformationsschwingungen (= Beugeschwingungen) können in der Ebene schwingen, d. h. unter Deformation des Bindungswinkels. Es wird unterschieden zwischen Scher- (= Spreiz-)schwingung (engl. scissoring oder bending) und Pendel- (= Schaukel-) schwingung (engl. rocking). Deformationsschwingungen außerhalb der Ebene schwingen unter Deformation des Bindungswinkels senkrecht zur Bindungsebene: Dreh- (= Torsions-)schwingung (engl. twisting oder torsing) und Kipp- (= Wipp-) schwingung (engl. wagging).

Anhand ihrer charakteristischen Schwingungen können funktionelle Gruppen einer Verbindung identifiziert werden, das sind bei organischen Verbindungen z. B. Carbonyl-, Hydroxy- oder Aminogruppen, Doppelbindungen oder Aromaten. Die Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen diesen Schwingungen. Wird die Lage und Intensität einer Bande und andere Bereiche des Spektrums berücksichtigt, lassen sich detailliertere Zuordnungen treffen, z. B. ob es sich um einen primären, sekundären oder tertiären Alkohol handelt. Zusätzlich zur Bestimmung von funktionellen Gruppen lassen sich an Hand der Lage und Intensität der Banden auch Reinsubstanzen eindeutig identifizieren. Hierzu dienen als Referenz Datenbanken. Anfängern dieser Analytik stehen geeignete Interpretationshilfen in Form von PC-Programmen zur Verfügung¹⁵.

2.4 Das IR-Spektrum

Ein IR-Spektrum besteht aus zwei großen Bereichen: Oberhalb 1500 cm^{-1} befinden sich Absorptionsbanden, die einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet werden können, während der Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} viele Banden enthält und das Molekül als Ganzes charakterisiert. Dieser Bereich wird deshalb als „fingerprint“-Region bezeichnet. Im Unterschied zu den Normalschwingungen im oberen Frequenzbereich, also einzeln identifizierbaren Valenz- und Deformationsschwingungen, enthält der Fingerprintbereich zusätzlich Ober- und Kombinationsschwingungen.¹⁶ Gelegentlich haben diese Banden diagnostischen Wert, im Allgemeinen sind sie jedoch von geringem Nutzen. Die Banden im Fingerprintbereich sind also zwar charakteristisch für eine jeweilige Substanz, können bei der Interpretation jedoch nur ergänzend hinzugezogen werden.

Ein Sonderfall ist die sog. Fermi-Resonanz: Wenn eine Ober- oder Kombinationsschwingung zufällig die gleiche Frequenz wie eine Normalschwingung hat, so rücken beide Frequenzen auseinander. Man beobachtet zwei Banden ähnlicher Intensität. Die Zuordnung dieser Banden zu einer Schwingung ist dann nicht mehr möglich.

Die Intensität der Absorptionsbanden ist je nach Menge der absorbierten IR-Strahlung unterschiedlich intensiv: s = stark (engl.: strong), m = mittel (engl.: middle) oder w = schwach (engl.: weak). Die Intensität der

¹⁵ Beispielsweise das geräteunabhängige Programm „Know-it-all“ von BioRad. Die *Academic Edition* kann von Studenten, Universitäten und Forschungseinrichtungen nach Anfrage und Anmeldung frei bezogen werden. Die *Expert Edition* kostet jährlich ca. 6.000 €. Jedes FTIR-Gerät hat eine dazugehörige Software, mit der Spektren gemessen, manipuliert, verglichen und gedruckt werden können. Sie enthält meist ein Standardpaket mit einer Datenbank von Vergleichsspektren. Spezifische Zusatzpakete können ergänzend erworben werden. In geringem Umfang können strukturaufklärende Interpretationshilfen enthalten sein.

¹⁶ Oberschwingungen treten beim doppelten, dreifachen usw. Frequenzwert der entsprechenden Normalschwingung auf. Kombinationsschwingungen treten bei Frequenzen auf, die einer Kombination von zwei oder mehreren Normalschwingungen entsprechen. Die von den Ober- und Kombinationsschwingungen herrührenden Banden sind meist wesentlich intensitätsschwächer als die von Normalschwingungen.

Banden ist charakteristisch innerhalb eines Moleküls. Das Verhältnis der Intensitäten kann sich mit der Veränderung der Anzahl der Molekülbindungen ändern, z. B. bei Alterung.

3 FTIR-Spektroskopie an Kunststoffen im IBR

3.1 FTIR-Geräte und Programme

Die Messungen wurden mit dem FTIR-Gerät des IBR durchgeführt: Fa. Bruker, Modell Alpha.

Details:

Strahlteiler: Diamantzelle mit Einfachreflexion

Spektralbereich: 375 bis 7500 cm^{-1}

Auflösung: $< 0,9 \text{ cm}^{-1}$

Wellenzahlgenauigkeit: $0,01 \text{ cm}^{-1}$

Strahlungsquelle: luftgekühlter Globar aus Siliciumkarbid mit 1500 K (mittlere bis ferne IR-Strahlung)

Interferometer: RockSolid, goldbeschichtete Spiegel, elektromagnetischer Antrieb, verschleißfreie Federlagerung, permanent justiert

Detektor: DigiTect Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat (DTGS) mit integriertem 24-bit A/D-Konverter

Das Modell Alpha hat verschiedene Module für unterschiedliche Messmethoden. In der vorliegenden Arbeit wurden Module für Abgeschwächte Totalreflexion (Platinum ATR-Modul, Abb. 2) und Externe Reflexion (Einheit für externe Reflexion, Abb. 3) verwendet.



Abb. 2: Bruker Modell Alpha, Platinum ATR-Modul (Abb. Fa. Bruker)



Abb. 3: Bruker Modell Alpha, Einheit für externe Reflexion, Rechts im berührungslosen Einsatz an einem Gemälde (Abb. Fa. Bruker)



ATR ist eine schnelle und präzise Messmethode, die heute allgemein üblich ist. Pro Messung wurden 16 Scans vorgenommen. ER wurde hinzugezogen, um Kunststoffe messen zu können, die nicht entfernt, bewegt oder gequetscht werden durften. Messungen in ER wurden bei Cellulosederivaten sowie zur Identifikation der Aufbewahrungsröhrchen mit Deckel vorgenommen. Bei den Ergebnissen und im Probenkatalog ist vermerkt, welche Messmethode angewandt wurde. Bei der ER-Messung wurde ein Foto der gemessenen Stelle gemacht. Dieses ist im Datensatz auf der DVD gespeichert.

Tabelle 1 beschreibt die Methoden von ATR und ER und nennt Vor- und Nachteile.

Messtechnik	Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)	Externe Reflexion (ER)
Beschreibung	Einheit mit Messfeld auf einer Diamantzelle, Maße 5 x 5 mm. Die Probe wird mit einer Hebelvorrichtung festgeklemmt. Angewandt für Festkörper oder Flüssigkeiten. Gemessen wird die absorbierte Strahlung.	Einheit mit Frontöffnung, Durchmesser 30 mm, die vor die Probe gehalten wird. Gemessen wird die gerichtete und diffus reflektierte Strahlung.
Vorteile	Sehr genau, da keine Reflexionsstrahlung verloren geht.	Berührungsfreie Messung möglich. Gemessene Stelle wird fotografiert. Videomessung ist möglich. Keine Einschränkungen im Messbereich aufgrund direkter Messung ohne Messfeld.
Nachteile	Nicht berührungsfrei: Spröde Proben brechen, weiche Proben können dauerhaft verformt werden.	Messung ist ungenauer; da Messfeld und Abstand zum Objekt größer sind, kann reflektierte Strahlung verloren gehen. Vergleichbarkeit erst nach Umrechnung in ATR-Spektrum mit Software; nicht immer verlustfrei und eindeutig; wenige Vergleichsspektren.

Tab 1: Methoden der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) und externen Reflexion (ER) im Vergleich.

ER-Spektren können mit entsprechender Transformation vergleichend zu ATR-Spektren herangezogen werden, vorausgesetzt, der Anteil an externer Streuung ist gering¹⁷.

3.2 Kunststoffproben

Der Probenpool aus 173 neu eingemessenen Proben ist hauptsächlich aus vier Werken der ARBEITSGEMEINSCHAFT DEUTSCHE KUNSTSTOFFINDUSTRIE und ihrer Nachfolger entnommen. Sie enthalten Kunststoffe in Form von gleichförmigen Stäbchen, Folien, Schäumen, Granulaten oder Pulver für Guss- oder Pressverfahren, aber auch Produkte unterschiedlicher Formgebung. Die Werke sind konzipiert für Bibliotheken und Schulen und dienen als Nachschlagewerke und Referenzproben für Kunststoffe (s. BRUNNER 2012).

Sie wurden als Proben für die vorliegenden Messungen gewählt, da die Kunststoffklasse und das Alter weitestgehend bekannt sind. Es handelt sich um einen großen und leicht zugänglichen Probenpool mit stabilen, in ATR messbaren Proben. Es sind die relevantesten Kunststoffklassen vertreten und eine große Altersspanne wird umfasst, so dass sich eine gute Vergleichbarkeit bietet. Zum Zweck, nicht spezifizierte Proben aus der Kunststoffschule zu identifizieren und Vergleiche bezüglich der Alterung zu erreichen, wurden zusätzliche Produkte bekannter Materialien und Datierungen zu den Messungen hinzugezogen.

Bezeichnet werden die Kunststoffe nach den allgemein üblichen chemischen Bezeichnungen nach IUPAC-Re-

¹⁷ Die Umrechnung von ER-Spektren in Spektren proportional der Absorbanzspektren ist mittels der Kraners-Kronig-Transformation möglich (OPUS-Software). Die Funktion $\log(1/R)$ zeigt bei nahem Infrarot für eine quantitative Auswertungen sogar eine bessere Proportionalität. Jedoch zeigen sich bei unterschiedlichen Messtechniken spezifische Unterschiede im Spektrum: Die Position der Peaks verschiebt sich um ca. $+27\text{cm}^{-1}$ von ATR zu ER, die Intensitäten der Peaks zueinander verändert sich. So sind direkte Vergleiche erschwert und eine quantitative Auswertung wird erheblich eingeschränkt, s. GREMLICH, GÜNZLER 1996, S. 127 ff.

geln. Als Abkürzungen der Stoffnamen dienen die Kurzzeichen der Kunststoffe in Großbuchstaben nach DIN EN ISO 1043-1 und DIN ISO 1629. Sie beziehen sich hauptsächlich auf das Basispolymer. Beispiel: Ein Stück *Styropor* (ugs.) wird als *Polystyrol* bezeichnet (Stoffklasse nach IUPAC-Regeln) mit Kurzzeichen *EPS* (engl. evaporated Polystyrene).

3.2.1 AG Dt. KUNSTSTOFF-INDUSTRIE (Hrsg.): *Kunststoffschule*, 1. u. 2. Aufl., Frankfurt a. M., 1955 u. vermutl. Anfang der 1960er Jahre



Abb. 4: Kunststoffschele, 1. Aufl., 1955

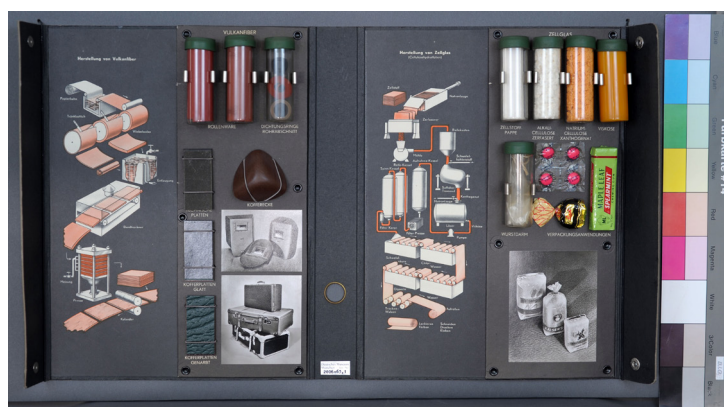


Abb. 5: Geöffneter Band I, Vulkanfieber und Cellulosehydrat, Kunststoffschele, 1. Aufl., 1955

In den acht Bänden der *Kunststoffschule* befinden sich acht Bände mit insgesamt 12 Kunststoffgruppen (Abb. 4). In jedem Band werden ein bis drei Kunststoffgruppen vorgestellt. Jede Kunststoffgruppe wird mit Ausgangsstoffen, Proben aus dem Herstellungsprozess und typischen Produkten vorgestellt. Bei den gemessenen Proben handelt es sich um Ausgangs- oder Zwischenprodukte des jeweiligen Kunststoffs, bspw. Granulate von Spritzguss- oder Strangpressmassen, die in transparenten Röhrchen mit grünem elastischem Deckel verwahrt werden (s. Abb. 5). Bei der Probenform handelt es sich um Granulate, Pulver, Krümel, Fasern oder Produkte. Zum Vergleich wurden entsprechende Proben aus beiden Auflagen entnommen. Die Proben aus der ersten und zweiten Auflage sind nahezu identisch. In der zweiten Auflage waren viele Röhrchen mit Kork fest verschlossen, daher konnten manche entsprechende Proben nicht entnommen werden.

3.2.2 AG Dt. Kunststoff-Industrie (Hrsg.): *Probensammlung zur Kunststoffkunde*, 7. Auflage, Frankfurt a. M., 1985



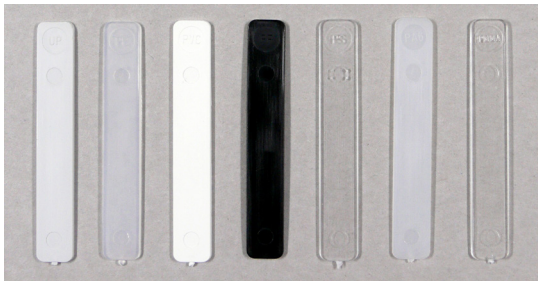
Abb. 6: Probensammlung zur Kunststoffkunde, 7. Aufl., 1985.



Abb. 7: Geöffnete Probensammlung.

Die Probensammlung umfasst zehn Kunststoffgruppen: Polyethylen (PE HD/LD), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polystyrolschaum (EPS), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyvinylchlorid (PVC weich/hart), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polymethylmethacrylat (PMMA), Celluloseacetat (CA), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA), Phenolharz (PF), Schichtstoff: Phenolharz mit Melamin (PF u. MF), Polyesterharz (UP), glasfaserverstärktes Polyesterharz (GF-UP), Polyurethan (PUR elastisch/ Weichschaum/ Hartschaum), Silicon (SI). In der Box enthalten ist ein Heft „Anleitung für den Lehrer“ sowie Kunststoffproben in Stäbchen-, Folien-, Stab- oder Tafelform. Stäbchen gibt es jeweils ca. 30 identische Stück, von den übrigen Proben jeweils ein Stück.

3.2.3 VERBAND KUNSTSTOFFERZEUGENDE INDUSTRIE E. V. (Hrsg.): *Kunststoff-Probensammlung*, Frankfurt a. M., 2004



Die Kunststoff-Probensammlung enthält ein Begleitheft sowie sieben unterschiedliche Kunststoffproben in Stäbchenform, jeweils 30 Stück in einer Tüte. Von links nach rechts: Polyesterharz (UP), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Phenolharz (PF), Polystyrol (PS), Polyamid 6 (PA6), Polymethylmethacrylat (PMMA).

Abb. 8: Proben-Stäbchen, Kunststoff-Probensammlung 2004

3.2.4 PLASTICS EUROPE DEUTSCHLAND E. V. (Hrsg.): *Kunststoff-Probensammlung*, Frankfurt a. M., 2015



Die Kunststoffgruppen stimmen mit der vorherigen Auflage überein, jedoch gibt es hier jeweils zehn Stäbchen. Die Stäbchen für die Kunststoff-Probensammlungen werden von der Universität Erlangen aus jeweils aktuell angekauften Kunststoffgranulaten gespritzt.¹⁸ Vermutlich handelt es sich bei dieser Charge um (Abb.9, links unten beginnend im Uhrzeigersinn): Plexiglas (PMMA), Bakelite 31-9005-S1 (PF), Styrolution PS 124N (PS), Lupolen 1800 S (PE), G49.0.1.1263.A. (PVC), Ralupol UP 804 (UP), Ultramid B27E oder Ultramid B3L (PA6).¹⁹

Abb. 9: Kunststoff-Probensammlung 2015

18 Die Proben werden aktuell für *Plastics Europe* angefertigt von der Uni Erlangen, Lehrstuhl für Kunststofftechnik. Die Projektbetreuung erfolgt durch Promotionsstudenten, die das Projekt jeweils für 5-6 Jahre betreuen. Das Granulat für den Spritzguß der Stäbchen wird bei verschiedenen Firmen angefragt. Kriterium ist dabei ausschließlich die Verarbeitbarkeit in den Lehrstuhleigenen Maschinen. Über frühere Probensammlungen existieren keine Aufzeichnungen. Die Zusammensetzung der aktuellen Probensammlung ist weitestgehend bekannt. Freundliche Auskunft von Christopher Fischer, M.Sc., Universität Erlangen, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, 21.4.2015.

19 Da dies die Angaben der neuesten Stäbchenproduktion sind, zum Zeitpunkt der Produktionsumstellung jedoch noch 50 % der zuletzt produzierten Stäbchen unbekannter Zusammensetzung vorrätig waren, kann es sich bei PF, UP und PVC auch um andere Produkte handeln.

3.2.5 Weitere Proben

Weitere Proben dienen ergänzend als Vergleichsbeispiel, z. B. für einen jüngst hergestellten Kunststoff ohne Alterungserscheinungen einer bestimmten Stoffklasse. Es handelt sich um Produkte aus Privatbesitz oder aus dem Bestand des IBR. Beispielsweise ein Spülschwamm aus PUR von 2013, Harnstoff aus der Apotheke oder eine PP-Dose aus dem Labor. Zum anderen wurden Referenzen für die Identifikation herangezogen, z. B. um die Anwesenheit von Harnstoff im Urea-formaldehyd nachzuweisen, zur Spektrensubtraktion oder um kampferspezifische Peaks in Polyurethanspektren zu identifizieren.

3.3 Probennahme und Probenvorbereitung

Ausgehend von der *Kunststoffschule* beschränken sich die Proben auf den Zeitraum der 1950/60er Jahre bis heute. Ab den 1950er Jahren begann die serienmäßige Kunststoffproduktion vieler Gebrauchsgüter. Viele der damals hergestellten Kunststoffe finden bis heute Verwendung. Allgemein wurden in dieser Arbeit Proben gemessen, die auf drei Jahre genau datiert werden können. Der Altersunterschied aller Proben zueinander beträgt damit höchstens ca. 50 Jahre. Eine Liste aller Proben befindet sich in Anhang 2. Die Proben der Kunststoffschulen für die ATR-Messungen bestehen aus Pulvern, Krümeln, Splitter oder Granulaten. Für die Messungen sind Proben von ca. 1-3 mm³ nötig, je nach Materialdichte.

Für eine Messung muss nach dem Anpressen das gesamte Messfeld der Diamantzelle (25 mm²) bedeckt sein. Dem hohen Anpressdruck halten nicht alle Proben unbeschadet stand: Sehr harte, spröde Proben (wie z. B. Novolak) wurden bei der Messung durch das Andrücken an die Diamantzelle zerdrückt. Weiche Proben (wie z. B. PVC-Granulat) erhielten einen Abdruck des Andrückstempels. Insgesamt waren davon 5 % der Proben betroffen.

Die Messungen in externer Reflexion wurden bei Cellulosederivaten-Plättchen, -Produkten und den Röhren selbst mittels Front-Reflexions-Einheit gemessen. Diese durften auf Grund von starker Alterung und Fragilität nicht beprobt oder bewegt werden. Das Messgerät wurde vor die Produkte gehalten oder auf Stative gestellt. Per Videoaufnahme wurde die richtige Entfernung zum Messkörper eingestellt. Wenn nicht scharf gestellt werden konnte, weil bspw. die Probe zu klein war, konnte die vordere Abdeckung der Reflexionseinheit abgenommen werden.

3.4 Identifikation von Kunststoffen mittels FTIR

Ziel der Spektreninterpretation ist, die Proben eindeutig einer Stoffklasse zuzuordnen. Zusätzlich soll eine nähere Unterscheidung erfolgen. Nach dem Einmessen der Probe wird die Verwertbarkeit an Hand der Schärfe der Peaks überprüft und ggf. neu eingemessen. Mit der OPUS-Software der Fa. Bruker werden die Peaks mittels automatischer Erkennung, ergänzt durch manuelle Auswahl, die entsprechenden Wellenzahlen aus zwei Nachkommastellen zugeordnet. Dies wird manuell für jedes Spektrum vorgenommen. Das so erhaltene Einzelspektrum mit Peakangaben jeder Probe findet sich auf beiliegender DVD als einzelne pdf-Dokumente. Da die Messung punktförmig ist (12,5 mm²) kann nur einen Ausschnitt der Probe gemessen werden. Bei re-

lativ inhomogenen Zusammensetzungen (von Mischpolymerisaten, Stoffen mit Zuschlag o. ä.) wird das Massenverhältnis im Spektrum u. U. verfälscht dargestellt. Die für eine nähere Unterscheidung relevanten Peaks können zu schwach sein oder durch andere Peaks überlagert werden und deshalb eine Unterscheidung nicht eindeutig oder unmöglich machen.

Hilfestellung für die Spektreninterpretation bietet die Software *KnowItAll*[®] der Fa. BioRad. Sie bietet aus einer umfassenden Datenbank Vorschläge an und hat eine gesonderte Datenbank für Polymere. Angezeigt werden Spektren mit dazugehörigen Bezeichnungen, Strukturformeln und die Zuordnung von Absorptionsbanden zu den entsprechenden Molekülbindungen. Vergleichsspektren finden sich in der Literatur wie Poucherts Aldrich (Transmissions-Spektren) und in einschlägiger Literatur und Fachartikeln; sowie online in der IRUG-Datenbank (bislang mit beschränktem Zugang²⁰) oder der Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), allerdings sind nicht alle Kunststoffe vertreten. Es gibt selten Hinweise zur Unterscheidung innerhalb einer Stoffklasse.

Anhang 2 enthält Interpretationshilfen und Spektren für jede Kunststoffklasse. Es wird herausgestellt, welche Banden typisch für einen Kunststoff sind und welchen Molekülbindungen sie zugeordnet werden.

ER-Spektren werden mit OPUS logarithmiert oder Kramer-Kronig-transformiert. ER-Spektren können untereinander einwandfrei verglichen werden. Da die Peaks jedoch im Vergleich zu ATR-Spektren trotz Manipulationen unterschiedliche Intensitäten und Wellenzahlen zeigen können, ist ein Vergleich nur bedingt möglich.

3.5 Detektion von Alterungserscheinungen mittels FTIR

3.5.1 Allgemeines zur Alterung von Kunststoffen

Die Alterung von Kunststoffen findet meist im makromolekularen Bereich statt. Bei natürlicher Alterung spielen Fotolyse und Oxidation eine Rolle. Additive wie Stabilisatoren sind oftmals Inhibitoren solcher fotooxidativer Prozesse, da ihre Bindungen weniger fest sind; sie sind instabiler und damit leichter angreifbar. Meist werden durch Lichteinfluss Radikale im Molekül gebildet, die in Reaktion mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit aus der Luft zu Produkten synthetisieren. Diese wandern entweder ab oder verbleiben auf der Oberfläche und können autokatalytische Prozesse in Gang bringen. Nach einer relativ langen Anfangszeit, in der der Kunststoff intakt bleibt, zersetzt er sich nach zunächst wenigen Alterungserscheinungen exponentiell fortwährend schneller. Auf Grund von Oxidation findet Einlagerung von Sauerstoff statt. Bei Radikalbildungen im Molekül kann es zur Quervernetzung in der Polymerstruktur und damit zu einer Erhärtung des Kunststoffs kommen. Ebenso führen Bindungstrennungen zur Brüchigkeit. Verfärbungen, durch Licht induziert, können von gehäuften Doppelbindungen im Molekül herrühren. Enthalten Kunststoffe innere oder äußere Weichmacher, können diese mit der Zeit auswandern und als klebriger Rückstand auf der Oberfläche verbleiben. Zurück bleibt ein relativ harter, spröder Kunststoff. An klebrigen Oberflächen kann leicht Staub anhaften, der Luftfeuchtigkeit bindet, welche den Kunststoff hydrolytisch angreift. Durch Hydrolyse werden Polymerbindungen gespalten und Wasserstoffe eingebaut, welche meist endständig im Molekül sind und zum Kettenabbruch führen.

²⁰ Eingeschränkter Zugang ermöglicht Abbildungen von Spektren einzusehen. Uneingeschränkter Zugang ermöglicht das Abrufen der Rohdaten von Spektren zur weiteren Bearbeitung, bspw. mit OPUS.

3.5.2 FTIR-Untersuchung zur Alterung

Untersucht wurden die Proben einer Stoffklasse. Mehrere Proben unterschiedlichen Alters können bei ähnlicher Zusammensetzung miteinander verglichen werden. Drei bis vier Proben ergeben ein übersichtliches Gruppenspektrum. Die zu vergleichenden Proben wurden mit der OPUS-Software normiert. Es wurde die Vektornormierung²¹ gewählt²². Dabei findet die Normierung des Spektrums über die gesamte Summe im Mittel statt. Ausgewählt wurde der gesamte Frequenzbereich. Durch gleichzeitige Anwendung der Normierung auf alle Spektren werden die normierten Spektren an den Minima überlagert und somit spezifische Unterschiede der Spektren offensichtlich und vergleichbar.²³

Im Unterschied zu bspw. künstlich gealterten Proben einer bekannten Zusammensetzung handelt es sich hier zum größten Teil um Proben unterschiedlicher Zusammensetzung. Eine eindeutige Identifikation aller Basispolymere ist meist möglich. Eine nähere Unterscheidung von Dichte, Kristallinität und Bestimmung von Substituenten oder Zusatzstoffen kann nicht immer eindeutig getroffen werden. Daraus resultiert, dass Unterschiede in den Spektren unterschiedlich fortgeschrittenen Alterserscheinungen oder unterschiedlichen Stoffzusammensetzungen zugeschrieben werden kann.

Allgemein kann sich der Abbau von Polymeren im FTIR-Spektrum auf folgende Arten zeigen:

- 1) Es zeigt sich eine veränderte Intensitätenverteilung der Absorptionsbanden im Spektrum. Dies ist zurückzuführen auf eine veränderte prozentuale Verteilung der entsprechenden Bindungen im Molekül. Die Peaks der Absorptionsbanden liegen unverändert an denselben Wellenzahlen, jedoch nimmt ihre Intensität gegenüber anderen Absorptionsbanden im Spektrum zu oder ab. Dahinter steckt als Alterungsreaktion, dass manche Bindungen gelöst werden und daher einen weniger großen Anteil der Gesamtstrahlung absorbieren. Dadurch nimmt die Intensität der übrigen, unverändert gebliebenen Bindungen im Vergleich zu und deren Peaks erscheinen im Verhältnis höher.
- 2) Es erscheinen zusätzliche Peaks im Spektrum, da neue Bindungen (bspw. Bestandteile der Luft) in das Molekül eingebaut werden oder Substituenten ausgetauscht werden. Diese müssen prozentual relativ hoch sein, damit sie sich im Spektrum deutlich zeigen (> 3 %) und identifiziert werden können.
- 3) Absorptionsbanden können sich im Spektrum hin zu höheren oder niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Aufgrund von kleinen Strukturänderungen im Molekül bei Alterung absorbieren die Molekülbindungen einen geringfügig veränderten Frequenzbereich, der sich in einer Verschiebung im Wellenzahlenbereich zeigt.

21 Vektornormierung: Zunächst wird der mittlere y -Wert des Spektrums im ausgewählten Frequenzbereich berechnet. Der Mittelwert wird vom Spektrum abgezogen, so dass die Mitte des Spektrums auf $y = 0$ heruntergezogen wird. Danach wird die Summe der Quadrate aller y -Werte berechnet und anschließend das Spektrum durch die Wurzel dieser Summe dividiert. Die Vektornorm des Ergebnisspektrums ist 1.

22 Zur Auswahl stehen neben der Vektornormierung noch Min-Max-Normierung und Offsetkorrektur. Diese richten das Spektrum nach den Minimal- oder Maximalwerten aus oder das Minimum wird an Null angeglichen.

23 Zur weiteren Spektrenbearbeitung mittels EDV, s. GOTTWALD, WACHTER 1997, S. 59 – 71.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind geordnet nach Kunststoffklassen. Bei der Beschreibung der Synthese des jeweiligen Kunststoffs wird unterschieden zwischen der Synthese in den 1950er Jahren und heute. Handelsnamen, die in der *Kunststoffschule* genannt sind, werden aufgeführt, sofern sie Aufschluss über den jeweiligen Kunststoff geben. Die beschriebenen Alterungsprozesse beziehen sich auf die Aufbewahrung der Kunststoffe in Innenräumen, unter weitestgehendem Ausschluss von UV-Bestrahlung und Bewitterung, jedoch unter normalen Luft- und Temperaturbedingungen: 20 – 50 % schwankender relativer Luftfeuchtigkeit und Temperaturen zwischen 18 und 25 °C.

Inhalt

4.1 Cellulosederivate	2
4.1.1 Cellulose, Alkalizellulose, Cellulosehydrat, Natriumzellulosexanthogenat	2
4.1.2 Celluloseacetat	4
4.1.3 Celluloseacetobutyrat	5
4.2 Aminoplaste, Phenoplaste	10
4.2.1 Harnstoffharze	9
4.2.2 Melaminformaldehyd	10
4.2.3 Phenoplaste	11
4.3 Polyacrylate	13
4.4 Polyamide und lineare Polyurethane	14
4.5 Polyester	17
4.5.1 Polycarbonate	17
4.5.2 Ungesättigtes Polyesterharz	18
4.5.3 Polyethylenterephthalat (gesättigter Polyester)	19
4.6 Polyolefine	20
4.6.1 Polyethylen	20
4.6.2 Polypropylen	21
4.7 Polystyrol	22
4.8 Vernetztes Polyurethan	24
4.9 Polyvinylchlorid	26
4.10 Polytetrafluorethylen	28
4.11 Silicon	29
4.12 Zusammenfassung und Ausblick	30
Literatur	31

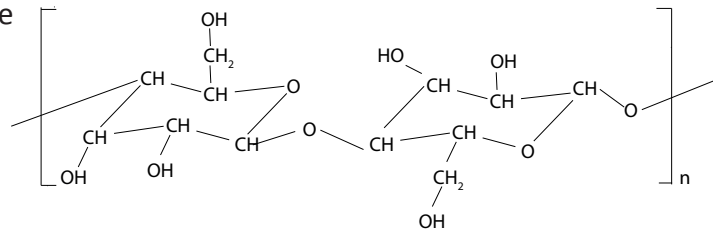
4.1 Cellulosederivate

4.1.1 Cellulose, Alkalizellulose, Cellulosehydrat (CH), Natriumzellulosexanthogenat

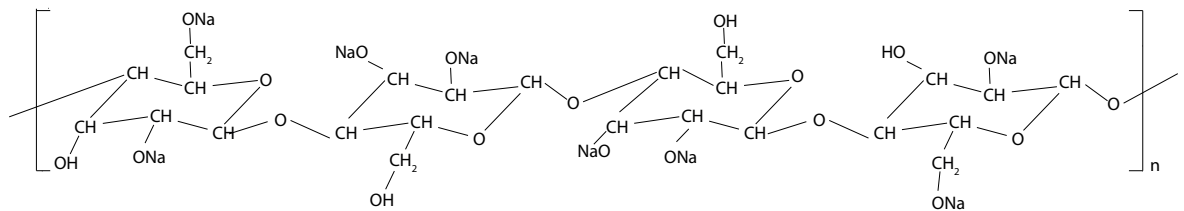
Proben

IB-1-R2	Alkalizellulose, Fasern, weiß	1955	ATR
IB-2-R2	Alkalizellulose, Fasern, weiß	1960er	ATR
IB-1-R3	Natriumcellulose-Xanthogenat, Fasern, orange	1955	ATR
IB-2-R3	Natriumcellulose-Xanthogenat, Fasern, orange	1960er	ATR
Cellofan	Folie, farblos, verbräunt	-	ATR
Unbekannt_Folie	Cellulosehydrat-Tüte, transparent, farblos	2014	ATR
Zellstoff	dm, Küchenrolle, Recycling, weiß, geprägt	2013	ATR
Viskose	Weste, Innenfutter, gewebt, grau	2009	ATR
Vulkanfiber_rot	Vulkanfiberplatte, Fa. Hornex, rot	2014	ATR
Vulkanfiber_grau	Vulkanfiberplatte, Fa. Hornex, grau	2014	ATR

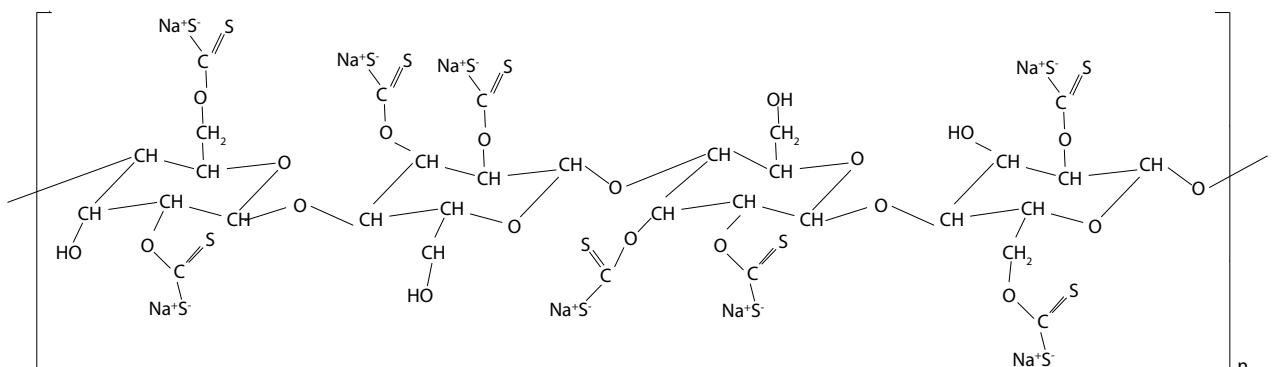
Strukturformel Cellulose



Alkalicellulose



Natriumcellulosexanthogenat



Synthese

Die Cellulosefasern werden zu einem Faserbrei zerkleinert und mit Natronlauge (NaOH aq.) versetzt. Dabei wird die Cellulose hydriert, es entsteht Alkalizellulose. Wird Alkalizellulose zusätzlich mit Schwefelkohlenstoff (CS₂) versetzt, entsteht (Natrium-)Cellulosexanthogenat (Viskoselösung). In Fällbädern aus verdünnter Schwefelsäure fällt Natriumsulfat aus, der Ester ist wieder hydrolysiert und zu einer transparenten Folie versponnen. Dieses 1908 von Jacques Edwin Brandenberger (1872–1954) erfundene sog. Zellglas ist eine Cellulosehydratfolie und unter dem Markennamen *Cellophan* (Hoechst AG)¹ bekannt geworden.² Die Molekülstruktur von Cellulose und Cellulosehydrat ist identisch, jedoch hat Cellulose eine kristalline Struktur, Cellulosehydrat eine amorphe.

Alterung

Es ist zu vermuten, dass sich bei den genannten Cellulosederivaten mit fortschreitender Alterung am ehesten die Cellulose abbaut, da sich hier die schwächsten Bindungen des Moleküls befinden. Der Abbau der Cellulose geht mit einer Kettenspaltung der C-O-C-Bindung auf Grund von Luftschadstoffen oder saurerer Umgebung einher, wodurch sich an den offenen Enden Hydroxyl-Gruppen (-OH) bilden. Die Hydroxylgruppen können sich modifizieren und es können Ketone (Bestandteil -C=O) und Carbonsäuren (C-O-OH) entstehen. Daraufhin finden saure Hydrolyse und autokatalytisch bedingter weiterer Abbau der Cellulose statt.

Identifikation mittels FTIR

Grundsätzlich zeigen die Spektren aller Cellulosederivate (die oben genannten inkl. Cellulosenitrat, -acetobutyrat und -acetat) ein ähnliches Erscheinungsbild, nämlich das der vorherrschenden Cellulose. Die substituierten Gruppen an der Cellulose machen nur einen geringen Teil des Gesamtmoleküls aus. Die Unterscheidung der verschiedenen an der Cellulose substituierten Gruppen gelingt lediglich bei Cellulosenitrat, Celluloseacetaten und -acetobutyraten (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 2 f).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Der Abbau der Cellulose könnte zu sehen sein an einer Abnahme der C-O-C-Absorptionsbanden bei 1170-1130 cm⁻¹. Dies ist bei den Viskose-Proben *IB-1-R3*, *IB-2-R3*, *Viskose* zu sehen (s. Spektrenkatalog S. 3). Dort kann ebenso eine Zunahme der Hydroxyl-Gruppen bei 3200-3400, 1380-1300 und 750-650 cm⁻¹ erkannt werden, wie sie bei Oxidation im Molekül erfolgt. Es zeigt sich bei den Spektren der Viskoseproben ebenfalls eine alterungsbedingte Zunahme von Ketonen (Bestandteil -C=O) bei 1100-1000 cm⁻¹. Eine Zunahme von Carbonsäuren (C-O-OH) bei 1700-1725 cm⁻¹, welche bei fortschreitender Alterung zu erwarten wäre, zeigt sich bei den Proben nicht.

In Bezug auf die Alterung der Natriumcellulosexanthogenat-Proben zeigt sich ein unterschiedliches Bild: Generell zeigen alle Peaks gleichmäßige schwache Höhenunterschiede. Es fällt auf, dass die Bande der OH-Gruppen bei den jüngeren Proben intensiver ist, während die Banden der Ketone um 1100-1000 cm⁻¹ bei den älteren intensiver ist. Es könnte sein, dass die ca. 10 Jahre unterschiedlich alten Proben auf verschiedene Weisen gealtert sind - die jüngeren haben verstärkt OH-Gruppen gebildet, die älteren CO-Gruppen.

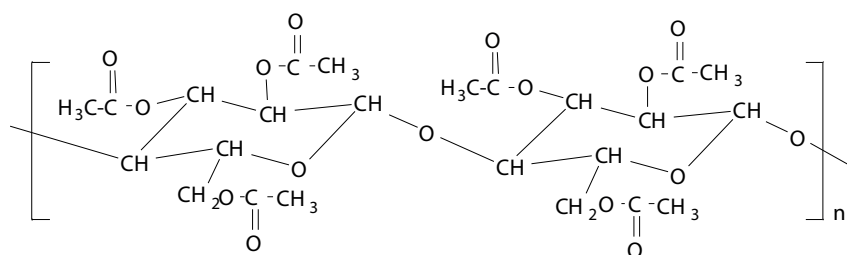
1 Die Marke wurde 1925 eingetragen und 2005 gelöscht, s. Deutsches Patent- und Markenamt, Registernummer: 341160. Der Name Cellophan hat sich etabliert und wird ab 2005 unabhängig vom verwendeten Kunststoff als Name für jegliche transparente Folie vermarktet.

2 BRAUN 2013, S. 171; BRUNNER 2012, S. 63

4.1.2 Celluloseacetat (CA)

Proben

IIB-1-R1, IIB-2-R1	<i>Spritzgussmasse</i> , Granulat, rot, transparent	1955, 1960er	ATR
IIB-1-P2 u. IIB-2-P2	<i>Weidezaunisolator gespritzt</i> , gelb transparent	1955, 1960er	ER
IIB-1-P3 u. IIB-2-P3	<i>Autowinker gespritzt</i> , orange, opak	1955, 1960er	ER
IIB-1-P4 u. IIB-2-P4	Güterwagenaufsatz, Märklin, je Dach u. braune Wand	1955, 1960er	ER
IIB-2-P5	<i>Spritzgussteil</i> , Schraubendrehergriff, rot, transparent	1955, 1960er	ER
IIB-1-R2c	<i>Celluloseacetat Spritzgussteile, stranggepresstes Rohr</i> , Tastenköpfe opak: c grün	1955	ER
IIB-1-R2d	<i>S.o.</i> , Tastenköpfe opak: d grau	1955	ER
IIB-1-R2e	<i>S.o.</i> , Tastenköpfe opak: e weiß	1955	ER
IIB-2-R2d	<i>S.o.</i> , Tastenköpfe grün, opak: Belegung d D .	1960	ER
IIB-2-R2e	<i>S.o.</i> , Tastenköpfe grün, opak: Belegung e +-_	1960	ER
5.1_CA	Stäbchen, schwarz, opak	1985	ATR
Schnuersenkelende	<i>Esprit</i> , farblos, transparent	ca. 2005	ATR
Zigarettenfilter	Fasern, gepresst, weiß, opak	ca. 2013	ATR

Strukturformel Cellulosetriacetat¹

Synthese

Cellulose wird mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure oder Zinkchlorid als Katalysator verestert. Zunächst werden sämtliche Hydroxylgruppen der Cellulose mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in Gegenwart des Katalysators entfernt und Cellulose-triacetat gebildet. Dieses wird partiell verestert, wobei die Hydroxylgruppen teilweise wieder rückgebildet werden und Acetate von verschiedenem, jeweils gewünschtem Acetatgehalt entstehen.² Der Acetatgehalt kann zwischen 36,5 - 44 % betragen, je nach gewünschter Viskosität des Endprodukts. Es werden zusätzlich 20 - 40 % Weichmacher hinzugesetzt, wie Triphenylphosphat oder Dimethylphtalat.

Alterung

Die Acetylgruppen ($-O=C-CH_3$) werden von den Celluloseketten abgespalten, es bildet sich mit Wasser aus der Luft Essigsäure (CH_3COOH). Weichmacher wandern aus. Durch die Entstehung von Schwefelsäure (H_2SO_4) können sich Sulfate an der Oberfläche anreichern. Die Salze sind als weißliche Kristalle zu sehen.³ Parallel zur Deacetylisierung findet Celluloseabbau statt, die dabei entstehenden Carbonylgruppen in Ketonen und Aldehyden werden für das Gelben verantwortlich gemacht.⁴

Identifikation mittels FTIR

Vermutlich handelt es sich bei den oben stehenden in ATR gemessenen Proben um Celluloseacetat (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 4 f).

1 Cellulose kann acetyliert werden zu Mono-, Di- oder Triacetat, je nachdem, wie viele Wasserstoffatome im Cellulosemolekül durch Acetylgruppen ersetzt werden. Triacetate dienen zur Herstellung von Filmmaterial, als Formmassen sind sie nicht einsetzbar, s. WAENTIG 2004, S. 218.

2 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter zu Band II B.

3 WAENTIG 2004, S. 216 f.

4 SHASHOUA 2008, S. 180 ff

Alterungsdetektion mittels FTIR

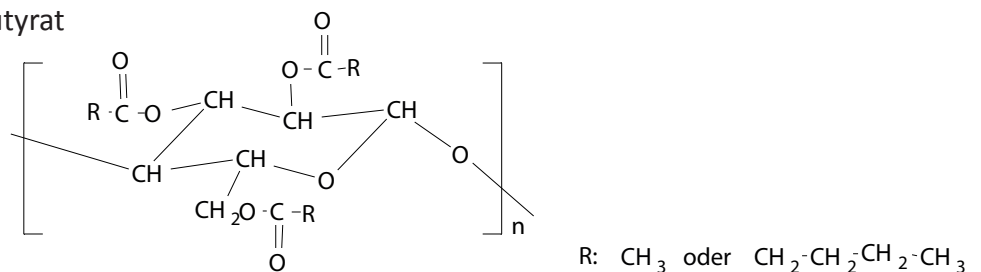
Die Konzentration der CH_3 -Gruppen nimmt mit steigendem Alter ab. Die betreffenden Peaks bei 2885-2865 (weak), 1465-1440 (weak) und $1380\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ (medium) werden mit zunehmendem Alter im Vergleich zu den übrigen Peaks niedriger. Der Zuckerring ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$) bei $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ sollte bei zunehmender Alterung konstant bleiben. Dies zeigt sich in den Spektren bestätigt (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 4 f).

4.1.3 Celluloseacetobutyrat (CAB)

Proben

IIB-2-P5	<i>Spritzgussteil</i> , Schraubendrehergriff, rot, transparent	1955, 1960er	ER
IIB-1-R3c u. IIB-2-R3b	<i>Celluloseacetobutyrat, Spritzgussteil und Folienanwendung</i> , Folienkondensator, Hülle, rosa, transparent	1955, 1960er	ER
IIB-1-R3d u. IIB-2-R3c	<i>Celluloseacetobutyrat, S.o.</i> , Pinne, grau, opak	1955, 1960er	ER

Strukturformel Celluloseacetobutyrat



Synthese

Zunächst wie Celluloseacetat: Cellulose wird mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure oder Zinkchlorid als Katalysator verestert. Zuerst werden sämtliche Hydroxylgruppen der Cellulose mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in Gegenwart des Katalysators entfernt und Cellulose-triacetat gebildet. Dieses wird partiell verestert, wobei die Hydroxylgruppen teilweise wieder rückgebildet werden und Acetate von verschiedenem, jeweils gewünschtem Acetatgehalt entstehen. Durch Einsatz von Buttersäure neben Essigsäure bei der Veresterung lassen sich Celluloseacetobutyrat-Mischester herstellen.⁵

Alterung

Die Acetylgruppen ($-\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$) werden von den Celluloseketten abgespalten, es bildet sich mit Wasser aus der Luft Essigsäure (CH_3COOH). Durch Weichmacher, wie z. B. Triphenylphosphat, die an die Oberfläche gelagert, bilden sich dort Acetate. Durch die Entstehung von Schwefelsäure (H_2SO_4) können sich Sulfate an der Oberfläche anreichern. Die Salze sind als weißliche Kristalle zu sehen.⁶

Identifikation mittels FTIR

Externe Reflexion: Bei den Folienkondensatoren handelt es sich bei der Außenfolie weder um Celluloseacetat, noch um Celluloseacetobutyrat. Folglich besteht wohl die innenliegende isolierende Folienrolle aus Celluloseacetat/-butyrat. Die als Celluloseacetobutyrat bezeichneten Proben zeigen eindeutig, dass die Anzahl von Butylresten ähnlich hoch ist wie die Anzahl von Acetatresten: Absorptionsbande um 1170 cm^{-1} (Butylester) mit ähnlicher Intensität wie die Absorptionsbande von Acetat um 1230 cm^{-1} (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 4 f).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Die Konzentration der CH_3 -Gruppen nimmt mit steigendem Alter ab. Die betreffenden Peaks bei 2885-2865

5 s. AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter zu Band II B.

6 WAENTIG 2004, S. 216 f.

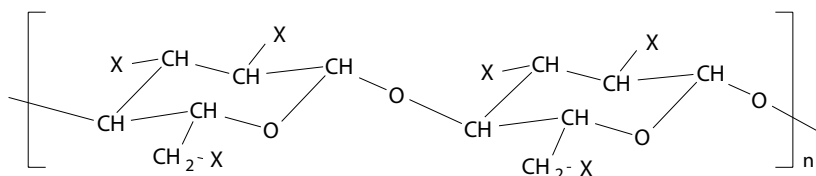
(schwach), 1465-1440 (schwach) und 1380-1360 cm^{-1} (medium) werden mit zunehmendem Alter im Vergleich zu den übrigen Peaks niedriger. Der Zuckerring (CO) bei 1100-1000 cm^{-1} sollte bei zunehmender Alterung konstant bleiben.

4.1.4 Collodiumwolle, Celluloid, Cellulosenitrat (CN)

Proben

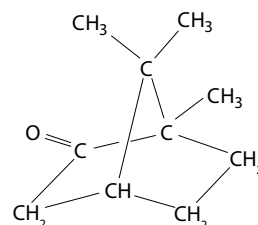
IIA-1-R1, IIA-2-R1	Collodiumwolle, Fasern, weiß, gegilbt	1955, 1960er	ATR
IIA-1-R4c, IIA-2-R4c	Stababschnitt Füllhalter, grau, opak	1955, 1960er	ATR
IA-1-R4d, IIA-2-R4d	Stababschnitt Füllhalter, schwarz, opak	1955, 1960er	ATR
IIA-1-R4e, IIA-2-R4e	Stababschnitt Füllhalter, farblos, transparent, gegilbt	1955, 1960er	ATR
IIA-2-P4	Celluloiderzeugnisse, Brillengestell Hornimitat, Nasenauflagefläche	1960er	ER
IIA-2-P4	Celluloiderzeugnisse, Brillengestell Hornimitat, gelbe gealterte Stelle am Außenbereich (rissig, brüchig)	1960er	ER
IIA-1-P5 u. IIB-2-P5	Celluloiderzeugnisse, Puppe, Arm (1) u. Bein (2)	1955, 1960er	ER
IIA-1-P6 u. IIA-2-P6	Celluloiderzeugnisse, Kamm, Hornimitat	1955, 1960er	ER
IIA-1-P3 u. IIA-2-P3	Celluloiderzeugnisse, Tischtennisball	1955, 1960er	ER
IIA-1-P1a, IIA-2-P1e	Celluloid, Plättchen: gelb	1955, 1960er	ER
IIA-1-P1b, IIA-2-P1b	Celluloid, Plättchen: grün	1955, 1960er	ER
IIA-1-P1c	Celluloid, Plättchen: rosa	1955	ER
IIA-1-P1d	Celluloid, Plättchen: blau	1955	ER
IIA-1-P1e	Celluloid, Plättchen: grün transparent	1955	ER
IIA-1-P1f	Celluloid, Plättchen: gestreift	1955	ER
IIA-2-P1a	Celluloid, Plättchen: gefleckt	1960er	ER
IIA-2-P1b	Celluloid, Plättchen: rot	1960er	ER
IIA-2-P1d	Celluloid, Plättchen: weiß	1960er	ER
Tischtennisball	Joola Training Super, weiß	ca. 2013	ATR
Cellulose-Nitrat-Negativ	Fotonegativ, Motiv: Nazi-Offizier	ca. 1940er	ATR
Kampfer	Kampfer, echt, kristallin, weiß	ca. 2006	ATR
Zellstoff	dm, Küchenrolle, Recycling, weiß, geprägt	ca. 2013	ATR

Strukturformel Cellulosenitrat



X= ONO_2 oder OH, je nach Nitratgehalt

Kampfer



Synthese

Cellulosenitrat (früher Kollodiumwolle/Nitrocellulose genannt) entsteht durch die Veresterung der Cellulose mit einem Salpeter-/Schwefelsäuregemisch. Dabei werden aus allen oder manchen der Hydroxylgruppen der Cellulose Nitratestergruppen (ONO_2 -R). Das Cellulosenitrat wird mit Weichmachern (Kampfer) und Lösemitteln (Ethanol) zu weichplastischen Massen gelatiniert.⁷ Die Massen werden mit beheizten Walzen in

7 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter Bd. IIA. Jedoch wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass Kampfer (ein bicyclisches Monoterpen-Keton: 1,7,7-trimethylbicyclo(2,2,1) hepta-2-one) bis in die 1930er Jahre verwendet und anschl. durch Triphenyl und Tricresylphosphate und -phthalate ersetzt wurde. Celluloid besteht in aller Regel aus 1 Gewichtsteil (GT) Kampfer zu 2 GT Cellulosenitrat, s. SHASHOUA 2008, S. 177.

Form gebracht, wobei der größte Teil der Lösemittel verdampft.⁸ Der Stickstoffgehalt variiert je nach Produkt (Kollodium/ Klebstoffe/ Filme/ Celluloid) zwischen 10,5 und 13,5 %.⁹

Alterung

Die chemische Zersetzung basiert im Wesentlichen auf der Abspaltung der Nitrogruppe (-NO₂) in der Reaktion mit Wasser (Hydrolyse) und Sauerstoff (Oxidation), was zusammengenommen zur Denitrierung des Materials führt. Bei Photooxidation findet eine Depolimerisation der Cellulosenitrate statt unter Abspaltung der Nitrogruppe. Schwachstelle hierbei ist die O-NO₂-Bindung. Zurück bleiben Aldehyde oder Ketone (mit Carbonylgruppe >C=O), die als Radikale weitere Reaktionen auslösen können. Durch Reaktion des gasförmigen Stickoxids NO₂ mit dem in der Luft befindlichen H₂O kann sich salpetrige Säure oder Salpetersäure (HNO₃) bilden. Diese wiederum spaltet das Material hydrolytisch, womit sich ein autokatalytischer Prozess in Gang setzt.¹⁰ Das Auswandern von Kampfer führt zur Brüchigkeit. Kampfer aus Celluloid verdampft langsam bei Raumtemperatur. Während 30-40 Jahren entweicht ca. die Hälfte. Füllmittel wie Zinkoxid können stabilisierend wirken. Manche Metalle hingegen, bspw. Kupfer, können den Abbau von Cellulosenitrat beschleunigen und werden gleichzeitig selbst durch die entstehende Säure korrodiert.¹¹

Identifikation mittels FTIR

Eine Unterscheidung zwischen Kollodiumwolle, Cellulosenitrat und Celluloid kann eindeutig getroffen werden: Kollodiumwolle enthält keine Weichmacher und zeigt daher drei hauptsächliche Absorptionsbereiche: um 3300 (m; OH) und 950-1100 cm⁻¹ (s; CO) die Cellulose, sowie im Bereich 2950-2865 cm⁻¹ (w; CH₃ und CH₂) Nitratester. Diese absorbieren im Vergleich zu den entsprechenden Banden von Cellulosenitrat und Celluloid stärker, jedoch ist der Nitratanteil im Vergleich geringer (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 6 f).

Weichmacher können generell nur erkannt werden, wenn deren spezifische Absorptionsbanden bekannt sind. Hier kann auf den Weichmacher Kampfer geprüft werden. Die Probe *Tischtennisball* zeigt den C=O Peak von Kampfer um 1723 cm⁻¹, die übrigen ATR-Proben nicht. Dagegen findet er sich in allen ER-Proben wieder. Die Celluloidproben der Kunststoffschule beinhalten folglich aller Wahrscheinlichkeit nach den Weichmacher Kampfer (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 7).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Bei Alterung zeigt sich eine Verschiebung der Intensitäten der Absorptionsbanden. Bei frischem Cellulosenitrat sind die Nitratestergruppenpeaks die intensivsten (drei starke Peaks um 1660, 1280 (NO₂) und 840 cm⁻¹ (ON)), bei gealtertem der CO-Peak um 1000 cm⁻¹. Der Peak um 1723 cm⁻¹ kann auf die Anwesenheit von Kampfer hinweisen oder auf eine alterungsbedingte Erhöhung der C=O-Bindungen.¹² Bei der Beobachtung der Alterung ist die generelle Intensität der Cellulose gegenüber den Nitratestergruppen zu beachten, die vom Nitrationsgrad bestimmt wird. Ein weiteres Indiz für Alterung ist die Absorptionsbande von Nitratsalz um 1340 cm⁻¹, die bei Alterung intensiver wird.¹³

Die Anwesenheit von **Kampfer** zeigt sich in einem starken Peak um 1738 cm⁻¹ (C=O) und in mittleren Absorptionsbanden von CH₃ um 2958-2870 und CH₂ um 2940 cm⁻¹ (s. Spektrum von Kampfer). Bei Alterung werden diese Peaks schwächer. Im Cellulosenitrat-Negativ von 1940 cm⁻¹ ist kein Kampfer mehr enthalten. Ergänzend können pH-Wert-Messungen den Status des Zerfalls einschätzen helfen.¹⁴

8 BRUNNER 2012, S. 46.

9 KESSLER 1999, S. 12.

10 KESSLER 1999, S. 31.

11 SHASHOUA 2008, S. 177 ff.

12 Vgl. Spektrum einer gealterten Cellulosenitrat-Probe von 1920. Peak um 1727 ist relativ hoch, Peak um 1000 cm⁻¹ der intensivste, SHASHOUA 2008, S. 257.

13 Der Vergleich unterschiedlich gealterter Cellulosenitrat-Proben bei DERRICK; ORDONEZ 1993, S. 176 zeigt, dass die Kampfer-spezifische Absorptionsbande um 1735 cm⁻¹ kontinuierlich bis zum Verschwinden abnimmt. Die Nitratsalzbande um 1340 cm⁻¹ nimmt stetig zu.

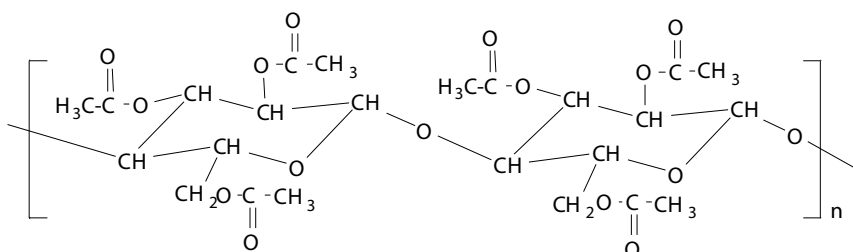
14 Messung der austretenden Sulphat- und Oxalatmenge durch Ermittlung des oberflächlichen pH-Werts, s. LITTLEJOHN; PE-THRICK et al., 1995.

4.1.5 Acetyl-Celluloid

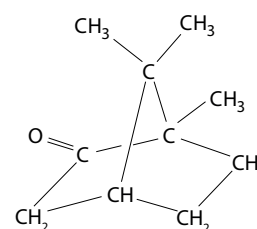
Proben

IIA-1-P2a u. IIA-2-P2a	Acetyl-Celluloid, Plättchen, rot	1955, 1960er	ER
IIA-1-P2b u. IIA-2-P2c	Acetyl-Celluloid, Plättchen, grün	1955, 1960er	ER
IIA-1-P2c u. IIA-2-P2b	Acetyl-Celluloid, Plättchen, hellocker	1955, 1960er	ER
IIA-1-P2d u. IIA-2-P2e	Acetyl-Celluloid, Plättchen, weiß	1955, 1960er	ER
IIA-2-P2d	Acetyl-Celluloid, Plättchen, blau	1960er	ER
Kampfer	Kampfer, echt, kristallin, weiß	ca. 2006	ATR

Strukturformel Cellulose-triacetat



Kampfer



Synthese

Herstellung wie Celluloid, jedoch unter Verwendung von Acetylcellulose (= Celluloseacetat) statt Nitrocellulose. Celluloseacetat wird mit Weichmachern und Lösemitteln gelatiniert und weiterverarbeitet.

Alterung

Gleiche Alterungserscheinungen wie Celluloseacetat. Zusätzlich Auswandern der Weichmacher (s. Cellulose-nitrat).

Identifikation mittels FTIR

Die Probe **Kampfer** zeigt einen starken Peak bei 1738 cm^{-1} (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 7). Celluloseacetat-Spektren haben an der gleichen Stelle eine starke Absorptionsbande der $>\text{C}=\text{O}$ -Bindung ($1750\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$) (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 8). Daher kann keine Unterscheidung zwischen den Spektren von Celluloseacetat und Acetyl-Celluloid getroffen werden. Dennoch gibt es Unterschiede zwischen den Spektren: Deutlich intensiver erscheinen im ER-Spektrum von *1-IIB-R2* (Celluloseacetat) die Peaks um 1157 und 1120 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$) und 1280 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$). Dafür weniger intensiv die Absorptionsbanden bei 1029 und 1220 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}$). Vergleich zu Celluloseacetat und Celluloseacetobutyrat: Das weiße Acetyl-Celluloid-Plättchen hat im Unterschied zu den übrigen Plättchen in den Proben *IIA-1-P2d* und *IIA-2-P2e* intensivere Peaks um 2920 und 2850 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ von Kampfer oder Celluloseacetat). Extrem schwache Absorptionsbanden zeigen sich hingegen im Bereich $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}_3$).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Aufgrund der Überlagerung der Absorptionsbanden von Kampfer und $>\text{C}=\text{O}$ des Acetatrests kann zur Auswanderung des Kampfers bei zunehmender Alterung keine Aussage getroffen werden. Die Alterserscheinungen entsprechen im übrigen denen von Celluloseacetaten. Ein Peak bei 1536 cm^{-1} ist bei Acetyl-Celluloid-Spektren vorhanden. Es könnte sich hierbei um die Absorptionsbande von Amiden handeln ($-\text{NH}$), die aus der Reaktion mit Stickstoff aus der Luft entstanden sein könnten.

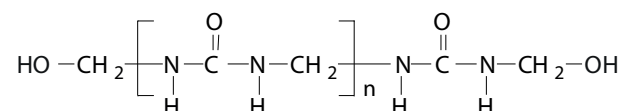
4.2 Aminoplaste, Phenoplaste

4.2.1 Harnstoffharze (UF)

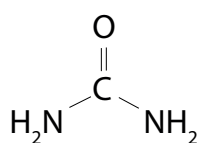
Proben

VII-1-R5	Harnstoffharz-Pressmasse, Pulver, hellblau	1955	ATR
Harnstoff	Feststoff, kristallin	2015	ATR

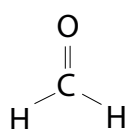
Strukturformel Urea-Formaldehyd ohne Quervernetzung
(aus neutraler bis schwach basischer Vernetzung)



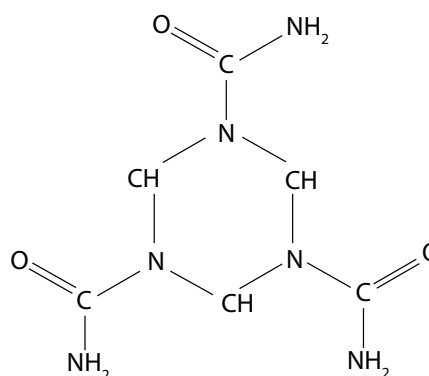
Harnstoff



Formaldehyd



Harnstoffharzvorprodukt
(säurekatalytische Vernetzung)



Synthese

Aminoverbindungen mit NH-Gruppen (hier Harnstoff, auch Urea genannt ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), Melamin ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), heute auch Dicyandiamid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$)) werden einzeln oder gemischt mit Carbonylverbindungen (oft Formaldehyd, CH_2O) zu Vorprodukten kondensiert. Unter Hitzeeinwirkung erhitzen sie zu unlöslichen und unerschmelzbaren Produkten.¹ Die Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff ist pH-abhängig. Im neutralen bis schwach basischen Milieu entstehen wohldefinierte Produkte, im sauren Milieu entstehen schnell vernetzte Strukturen. Außerdem kann das Carbeniumion trimerisieren. Danach können die NH_2 -Gruppen weiterreagieren und vernetzen.

Alterung von Harnstoffformaldehyd

Unter Einwirkung von Sonnenstrahlung und Feuchtigkeit vergraut Harnstoffharz, verliert Glanz, raut auf und bildet oberflächliche Risse. Harnstoffharzformaldehyde gelten allgemein als weniger stabil als Melaminformaldehyde.² Bei der Alterung kommt es zur Kettenspaltung der Peptidbindung ($\text{C}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}$), wobei Ammoniak (NH_3) und Essigsäure (CH_3COOH) entstehen können.

Identifikation mittels FTIR

Die stark ausgeprägte Bande um 1010 sowie die schwach ausgeprägte um 3300 cm^{-1} lassen ein lineares bis wenig vernetztes Harnstoffharz vermuten. Jedoch handelt es sich wahrscheinlich um eine Alterungserscheinung (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 9).³

Alterungsdetektion mittels FTIR

Bei der Spaltung von Peptidbindungen ($-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}$) kommt es zur Weiterreaktion mit Stoffen aus der Luft. Bei der Bildung von Ammoniak verringern sich die $-\text{NH}$ -Absorptionsbanden ($750-680, 3350-3250 \text{ cm}^{-1}$). Bei der Bildung von Essigsäure verringert sich der Anteil von $>\text{C}=\text{O}$ -Bindungen im Molekül ($1680-1630 \text{ cm}^{-1}$), sofern die Essigsäure weder auf der Oberfläche verbleibt noch in erhöhter Konzentration gemessen wird. Die vorliegende Probe ist gealtert. Das Spektrum zeigt schwächere $>\text{C}=\text{O}$ und NH -Peaks zugunsten der intensiv-

1 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter, Band VII.

2 WAENTIG 2004, 237 f.

3 Der Grad der Vernetzung kann eindeutig nur bei ungealterten Harnstoffharzen festgestellt werden. ER-Messungen am Pulver und den Harnstoffharzprodukten können weiteren Aufschluss über den Grad der Quervernetzung geben.

ten CH_2OH -Bande.

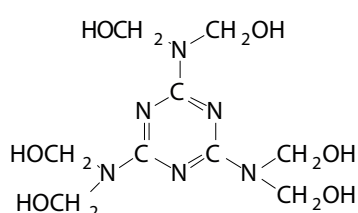
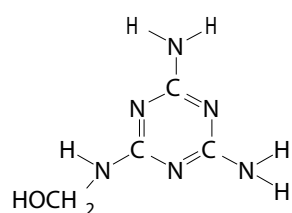
4.2.2 Melaminformaldehyd (MF)

Proben

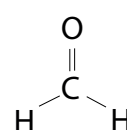
7.1 PF u. MF	Oberseite: Melamin MF, weiß, geprägt	1985	ATR
Tasse_Melamin	<i>PS Melamin</i> , hellblau, opak	ca. 1960er	ATR
Kinderteller	<i>Jour Paris Maisy</i> , weiß, opak	2012	ATR

Strukturformel Melamin-Formaldehyd

(links mit einer, rechts mit sechs Methylolgruppen)



Formaldehyd



Synthese

Die Reaktion zwischen Melamin und Formaldehyd ist komplex. Es kann eine Bandbreite von Methylolmelamin-Derivaten entstehen, mit bis zu sechs Methylolgruppen ($-\text{CH}_2\text{OH}$) pro Melaminmolekül.

Alterung von Melaminformaldehyd

Unter Einwirkung von Sonnenstrahlung und Feuchtigkeit vergraut Melamin und verliert Glanz, raut auf und kann oberflächliche Risse bilden. Melaminformaldehyde sind allgemein stabiler als Harnstoffharzformaldehyde.⁴ Bei der Alterung kommt es zur Kettenspaltung der Peptidbindung ($-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}$), wobei Ammoniak (NH_3) und Essigsäure (CH_3COOH) entstehen können.

Identifikation mittels FTIR

Bei der Unterscheidung des Vernetzungsgrads des Melaminformaldehyds muss die Intensität der CH_2OH -Bande bei $1020\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ im Verhältnis zu den übrigen Absorptionsbanden beachtet werden. Ist dieser stärker als die übrigen, handelt es sich vermutlich um ein stark vernetztes Melaminformaldehyd; Bsp. Probe 7.1: Am stärksten ausgeprägt ist die Ether-Bande bei 1060 cm^{-1} . Bei den anderen Proben sind die Absorptionsbanden zwischen 1000 und 1600 cm^{-1} ähnlich intensiv. Bei diesen handelt es sich wahrscheinlich um weniger stark vernetzte Melaminharze.

Zwischen Urea- und Melaminharzen, die sich optisch stark ähneln, kann im FTIR-Spektrum an mehreren Stellen, jedoch am prominentesten an der Absorptionsbande von $>\text{C}=\text{O}$ bei 1640 cm^{-1} unterschieden werden, die ausschließlich im Urea-Harz vorkommt (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 10).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Bei der Spaltung von Peptidbindungen ($\text{C}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}$) kommt es zur Weiterreaktion mit Stoffen aus der Luft. Bei der Bildung von Ammoniak verringern sich die NH-Absorptionsbanden ($750\text{--}680$, $3350\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$). Der N_3C_3 -Ring bleibt bei Alterung weitestgehend stabil. Das Verhältnis der betreffenden Absorptionsbanden zueinander verschiebt sich bei zunehmender Alterung. Die Probe *Tasse_Melamin* ist gealtert, was zum einen an der Intensitätsabnahme der NH-Bindungen um 1500 cm^{-1} und zum anderen an der Zunahme der OH-Bindungen auf Grund von Oxidation um 3300 cm^{-1} zu sehen ist. Die Absorptionsbanden des Rings dagegen gleichen der Intensität denen der übrigen Proben.

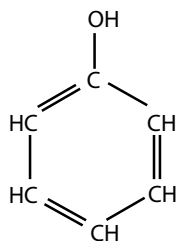
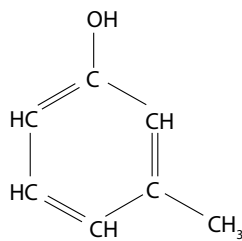
4.2.3 Phenoplaste (PF)

Proben

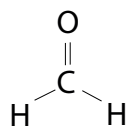
VII-1-R1, VII-2-R1	Phenolharz Novolak, Klumpen, rot, transparent	1955, 1960er	ATR
VII-1-R2	Versch. Phenolharzpressmassen, Krümel, braun	1955	ATR
VII-1-R3	S.o., Krümel, hellbraun m. dunklem Rand	1955	ATR
VII-1-R4, VII-2-R4	S.o., Fasern und Klumpen, schwarz, opak	1955, 1960er	ATR
6.1 PF	Stäbchen, schwarz, opak	1985	ATR
7.1 PF u. MF	Melamin-Schichtpressstoff, Unterseite: Phenoplast PF, braun, gerieft	1985	ATR
PF	Phenolharz-Stäbchen, schwarz, opak	2004	ATR
Pfeifenmundstück	Schwarz, opak	ca. 1960er	ATR
KPS_PF	Phenolharz-Stäbchen, schwarz, opak	2015	ATR

Strukturformeln der Ausgangsstoffe

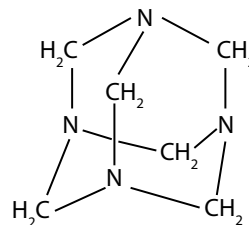
Phenol

*m*-Kresol

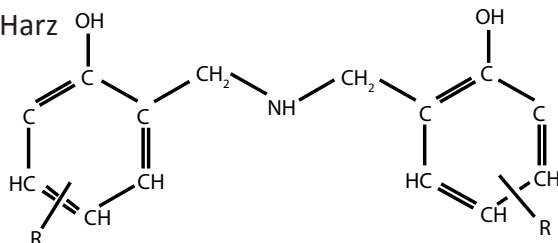
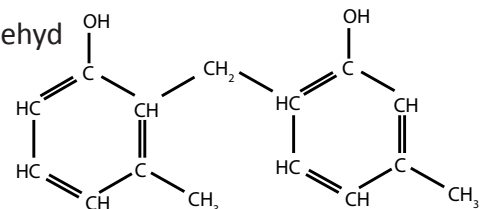
Formaldehyd



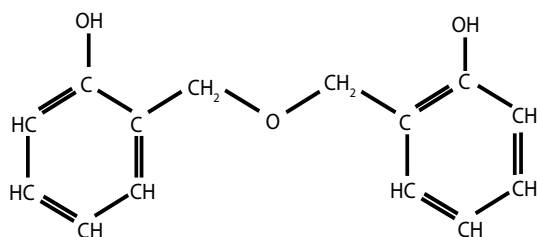
Urotropin (Dimthylolamin)



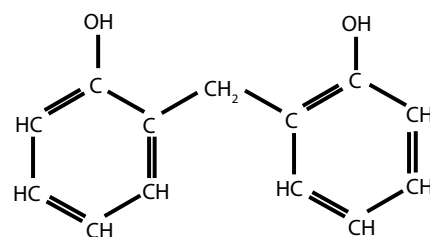
Novolak-Harz

*m*-Kresol-Formaldehyd

Resit a)



b)



Synthese

Bei der Polykondensation von Phenolen (1955 meist Phenol C_6H_6O ; auch *m*-Cresol C_7H_8O ; heute auch 3,5-Xylenol $C_8H_{10}O$ oder Resorcin $C_6H_6O_2$) mit Aldehyden (meist Formaldehyd, CH_2O) entstehen als meist flüssige Zwischenprodukte Präpolymere (Phenylalkohol mit ein bis drei Hydroxymethylgruppen ($-CH_2-OH$)). Die in alkalischem Medium erhaltenen Präpolymere heißen Resole, in saurer Umgebung werden Novolake¹ polymerisiert (als Formaldehydquelle dient bei Novolaken Urotropin). Beide enthalten reaktive Hydroxymethylgruppen ($-CH_2-OH$). An diesen findet bei Wärme unter Kondensation weitere Vernetzung statt. Resol wird dabei zuerst zu Resitol, anschließend zum ausgehärteten Endprodukt Resit weiter vernetzt. Werden Resole bei 130 °C erhitzt, entsteht a) unter Wasserabspaltung. Bei Erhitzung über 150 °C werden unter Abpaltung von Wasser und Formaldehyd Methylengruppen ausgebildet, s. b). Das gleiche gilt für die Bildung von *m*-Kresol-Formaldehyden.

1 Novolake werden mit Hexamethylentetramin ($C_6H_{12}N_4$) als Formaldehydspender vernetzt.

Zur Weiterverarbeitung von Novolaken und Resolen in den 1960ern: Sie werden als Reinstoff, als Pressmassen oder als Schichtstoffe verarbeitet. Für die Pressmassen werden Füllstoffe wie Holzmehl, Zellstoff, Textilien sowie Asbest oder Schiefermehl beigegeben. Für die Schichtstoffe werden Papier- oder Textilbahnen mit in Spiritus gelösten Harzen getränkt und nach dem Übereinanderlegen gehärtet.²

Alterung

Größten Einfluss auf die Alterung haben die Füllstoffe und die Reinheit des Basisstoffs. Die Verwendung hochreiner Harze wirkt sich günstiger auf die Beständigkeit des Endprodukts aus als modifizierte Harze. Novolaktypen gelten beständiger als Resoltypen. Holzmehlhaltige Füllstoffe sind weniger beständig als Produkte mit Glas- oder Asbestfüllung. Produkte mit hohem Harzgehalt und anorganischen Füllstoffen nehmen weniger Feuchte auf. Aufnahme von Luftfeuchtigkeit führt zu rauer, matter Oberfläche. Die gelbbraune Eigenfarbe dunkelt unter Licht und Wärme nach. Reine Gießharze brechen schnell.³ Bei Alterung kommt es zur Kettenspaltung. Als Folge und in Reaktion mit Luftfeuchtigkeit kommt es zu Hydrolyse mit Abgabe von Ammoniak und Essigsäure.

Identifikation mittels FTIR

Füllstoffe: Die Proben *VII-1-* bzw. *VII-2-R1-R4* bestehen aus mit Harz getränkten und gefärbten Füllstoffen, dem Aussehen nach Textilien, Holzmehl oder Zellstoff.⁴ Eine Unterscheidung der cellulosehaltigen Füllstoffe ist mittels FTIR nicht zu treffen.⁵ Bei den Proben *VII-1-R4*, *VII-2-R4* und *7.1 Schichtstoff PF* zeigt das Spektrum fast ein reines Zellstoffspektrum an. Grund dafür ist die geringe Menge an Harz am Füllstoff. An diesen Proben kann kaum Harz erkannt oder identifiziert werden.

Novolak-Harze: Bei den Proben *VII-2-R1* und *VII-1-R1* (Novolak) sowie *Pfeifenmundstück* handelt es sich um Phenolharze auf Basis von Novolaken. Durch die Vernetzung der Novolake mit Dimethylolamin als stickstoffhaltige Formaldehydquelle kann Novolak von Kresol und Phenolen an den Amidgruppen im Spektrum (bei 1500 und 1580 cm^{-1}) unterschieden werden. Tatsächlich sind die Absorptionsbanden um 1502 cm^{-1} deutlich intensiver (mittel) als bei den übrigen Phenolharzen (schwach) (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 11).

Phenol-Formaldehyde / m-Kresol-Formaldehyde: *m*-Kresol-Formaldehyde enthalten mehr CH_2 im Molekül. Bei Phenol-Formaldehyden dürften die Benzolringe stärker zum Tragen kommen. Da bei der Probe *PF* der intensivste Peak der von CH_2 bei 1420 ist, wird vermutet, dass es sich hierbei um ein Formaldehydharz auf *m*-Kresol-Basis handelt. Das Verhältnis der Intensitäten der Absorptionsbanden bei 1200 (Benzolring) und 1430 cm^{-1} (CH_2) sind bei den Proben *6.1_PF* und *VII-1-R2* entgegengesetzt. Bei diesen Proben handelt es sich vermutlich um ein Formaldehydharz auf Phenol-Basis (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 12).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Die C-NO₂-Absorptionsbande um 1360-1320 cm^{-1} der Novolak-Harze kann auf Alterung durch Oxidation zurückzuführen sein. Eine Kettenspaltung würde sich in einer Verbreiterung und Verstärkung der OH-Signale bemerkbar machen. Bei der Bildung von Säuren und Basen würden diese jedoch wieder zurückgehen. Ein Kettenbruch in den Ringen würde sich in einer Intensitätsabnahme der entsprechenden Banden äußern. Vergleicht man die Spektren der Phenoplaste, besteht der größte Unterschied in den Intensitäten der CH_2 - und Benzolring-Banden. Vermutlich werden bei steigender Alterung die Absorptionsbanden des Benzolrings geringer, zu Gunsten von freien -OH- und >C=CH-Banden. Somit könnte es sich bei der Probe *VII-1-R2* um eine stark abgebaute Probe handeln.

2 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter Band VII, s. BRUNNER 2012, S. 59.

3 WAENTIG 2004, 236 f.

4 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter Band VII, s. BRUNNER 2012, S. 59.

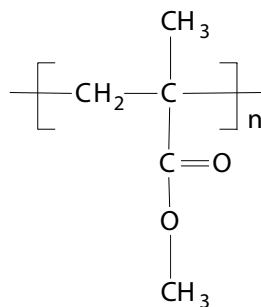
5 Holz enthält einen höheren Ligninanteil als Cellulose und könnte evtl. im Spektrum zu unterscheiden sein.

4.3 Polyacrylate

Proben

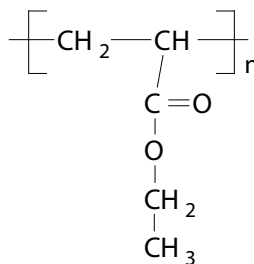
V-1-R1	<i>Perl-Polymerisat</i> , Pulver, weiß	1955	ATR
V-1-R2, V-2-R2	<i>Farbloses Granulat</i> , kl. Stangen, transparent	1955, 1960er	ATR
V-1-R3, V-2-R3	<i>Farbiges Granulat</i> , kl. Stangen, blau, transparent	1955, 1960er	ATR
4.1 PMMA	Stäbchen, farblos, transparent	1985	ATR
PMMA	Stäbchen, farblos, transparent	2004	ATR
Plextol B 500	Ethylacrylat, Methylmethacrylat	-	ATR
Plextol D 306	Styrol, n-Butylacrylat	2013	ATR
Plextol D 498	Methylmethacrylat, Butylacrylat	-	ATR
Plextol K 360	2-Ethylhexylacrylat	-	ATR
Plextol M 630	Methylmethacrylat, Butylacrylat	-	ATR
KPS_PMMA	Stäbchen, farblos, transparent	2015	ATR

Strukturformel PMMA



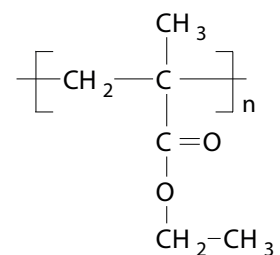
Verhältnis $\text{CH}_3 : \text{CH}_2$
2 : 1

Polyethylacrylat



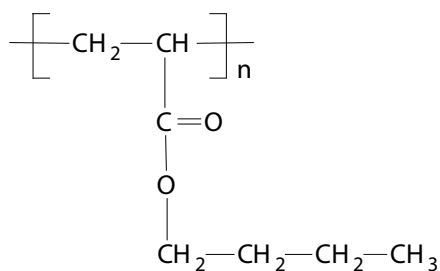
$\text{CH}_3 : \text{CH}_2$
1 : 2

Polyethylmethacrylat



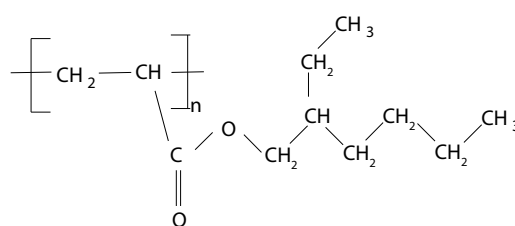
$\text{CH}_3 : \text{CH}_2$
2 : 2

Strukturformel Butylacrylat



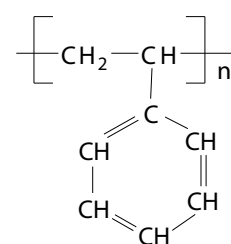
$\text{CH}_3 : \text{CH}_2$
1 : 4

2-Ethylhexylacrylat



$\text{CH}_3 : \text{CH}_2$
2 : 6

Styrol



Synthese

Die Bezeichnung Acrylate beinhaltet eine Vielzahl von Polymeren, die auf der Grundlage von Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Estern gebildet werden. Das älteste und bis heute am weitesten verbreitete ist das Polymethylmethacrylat (PMMA). Andere Polyacrylsäureester und Mischpolimerisate folgten.¹

Grundlage für „Acrylglas“ in den 1950ern war Methacrylsäure-Methylester, der unter Einfluss von Wärme und Katalysatoren wie Benzolperoxyd polymerisiert.²

1 WAENTIG 2004, S. 268.

2 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter, Band V (BRUNNER 2012, S. 57). Band V trägt die Überschrift *Polymethacrylate (Acrylglas)*. Nach der Herstellungsbeschreibung und der Liste der Handelsnamen (Perspex, Plexidur, Rohaglas, etc.) kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Proben um PMMA handelt.

Alterung

Polymethylmethacrylat ist sehr beständig. Sonneneinstrahlung wird nicht absorbiert und schädigt daher nicht, was auf das Vorhandensein der Methylgruppe zurückgeführt wird. Polybutylmethacrylat und Polyethylacrylat haben tertiäre H-Atome und sind anfälliger gegen Sonnenlicht.

Polymethylmethacrylat hat eine hohe Bewitterungsbeständigkeit. Vergilben wurde bisher nicht beobachtet, lediglich die Abnahme der Lichtdurchlässigkeit und Glanzverlust, welche durch mechanische Beanspruchung hervorgerufen werden kann. Gleichzeitige hohe mechanische Beanspruchung, Feuchte, UV-Strahlung und Ozon führt zu Rissen und Bruch. Beim Abbau kommt es zur zufälligen Spaltung von Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen in der Hauptkette. Gleichzeitig entstehen gasförmige Produkte wie Methan (CH_4), Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO) und -dioxid (CO_2), Methylformiat ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), Methylmethacrylat und Methanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$).

Identifikation mittels FTIR

Bei den Proben der Kunststoffschule handelt es sich um einfache Polyalkylmethacrylate, erkennbar an den zwei -C-O Doppelpeaks um 1270 und 1240 sowie bei 1190 und 1150 cm^{-1} . Die Bande bei 1064 ist zu sehen, somit handelt es sich um syndiotaktisches und ataktisches Material, nicht um isotaktisches (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 13 f).

Die Proben R3 haben im Bereich 3000-2800 cm^{-1} einen deutlich höheren Anteil an CH_2 als an CH_3 , was ein Polyethylacrylat vermuten lässt. Bei den Proben R1, R2, 4.1 PMMA und PMMA verhält es sich umgekehrt, was für ein Polymethylmethacrylat spricht. Diese Vermutung kann im geringeren Wellenzahlenbereich nicht verifiziert werden, da dort CH_2 und CH_3 nicht eindeutig getrennt werden können. Die zusätzlichen Peaks der Proben R3 bei 1360 und 1345, sowie bei 1115 cm^{-1} konnten nicht identifiziert werden.

Die Plextole zeigen (außer K360) das Merkmal von Copolymer-Acrylaten: ein einfacher Doppelpeak bei 1210 und 1130 cm^{-1} . Copolymere mit Styrol sind eindeutig an den Ring-Absorptionsbanden zu erkennen. Anhand der Intensitätsverhältnisse der Banden im Bereich 2800-3050 cm^{-1} kann auf die Mengenverteilung an CH_2 - und CH_3 -Bindungen im Molekül geschlossen werden, welche für die entsprechenden Alkyle typisch sind. Acrylate können am besten über den normierten Vergleich mit anderen Acrylaten identifiziert werden. Polymethylmethacrylat-Spektren zeigen in diesem Bereich die Banden mit der geringsten Intensität.

Alterungsdetektion mittels FTIR

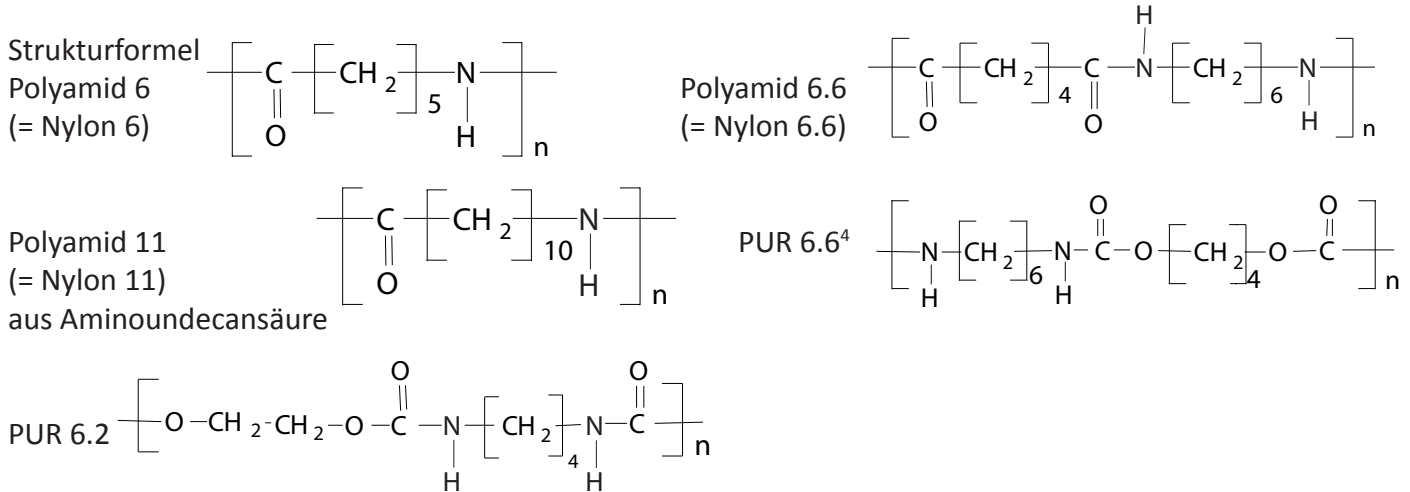
Im Alterungsvergleich kann die hohe Beständigkeit bestätigt werden, da sich die Spektren der Kunststoffschule sehr ähneln. Es zeigen sich dennoch Unterschiede in den Intensitäten bei den -C=O- bei 1730 und -C-O-Absorptionsbanden bei 1150 cm^{-1} . Diese sind höchstwahrscheinlich auf Alterung zurückzuführen. Bei steigender Alterung und Kettenspaltung verringert sich die Anzahl an -C=O- und C=C-Bindungen im Molekül, was sich als Intensitätsabnahme der entsprechenden Absorptionsbanden in den Spektren zeigt. Dagegen werden die CH_2 - und CH_3 -Bindungen im Verhältnis im Molekül mehr, weshalb die entsprechenden Banden bei Alterung im Verhältnis zu jüngeren Proben intensiver sind.

4.4 Polyamide (PA) und lineare Polyurethane (PUR)

Proben

VIIIA-1-R1, VIIIA-2-R1	<i>Polyamid Spritzgussmasse</i> , Granulat, farblos, milchig trüb	1955, 1960er	ATR
VIIIA-1-R3 u. VIIIA-2-R3	Lineare <i>Polyurethan Spritzgussmasse</i> , Granulat, farbl., transp.	1955, 1960er	ATR
5.3 PA	Stäbchen, grün, opak	1985	ATR
PA	Stäbchen, farblos, opak	2004	ATR
Leggins	<i>nurdie</i> , blau, gewebt, 97% Polyamid, 3% Elasthan ³	2013	ATR
Perlonfaden	Fa. Knorr, transparent, farblos	2011	ATR
KPS_PA6PA	Stäbchen, farblos, opak	2015	ATR

3 Elastanfasern bestehen aus Polyurethan (mind. 85 %) und Polyethylenglykol.



4.4.1 Polyamide (PA)

Synthese

Es gibt zwei Polyamid-Typen, den sog. Salztyp (mehrstellige Nummer, z. B. PA 6.6) und den Aminocarbonsäuretyp (einstellige Nummer, z. B. PA 6). Die Nummern geben die Anzahl der Kohlenstoffatome der Komponenten an. Zur Synthese wird 1955 für PA 6 und PA 6.6 beschrieben: AH-Salz (= adipinsäures Hexamethylendiamin, PA 6.6) oder ein Lactam⁵ (PA 6: Synthese durch Ringöffnung von Polycaprolactam) wird bei hohen Temperaturen drucklos zu Polymeren unter Wasserabspaltung kondensiert.⁶ Heutiges Nylon besteht meist aus Copolymeren – z. B. PA 6 oder PA 6.6 jeweils copolymerisiert mit PA 6.10⁷ – oder Cokondensaten und kann viele Zusatzstoffe enthalten.

Alterung

Polyamide haben eine geringe Bewitterungsbeständigkeit. UV-Strahlung bewirkt in Kombination mit Sauerstoff und Feuchte eine rasche Alterung. Es kommt zu Farbveränderungen (Vergilben), Rissbildung und zu einer raschen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Die C-N- und C-C-Bindung wird fotolytisch gespalten, es entstehen Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H₂) sowie Spuren von Ethan (CH₃-CH₃) und Ethen (CH₂=CH₂). Schwefeldioxid aus der Luft führt zur Vernetzung, Stickoxide lösen Kettenspaltung aus. Polyamide geben Feuchtigkeit ab und schrumpfen bis zu 6 %. Die Kristallinität ändert sich. PA aus Polycaprolactam altert bei Verunreinigungen aus der Luft und Staubauflagerung schneller. Am beständigsten gelten PA 6 und PA 6.6.⁸

Identifikation mittels FTIR

Das Erkennen von Polyamiden gelingt mittels FTIR leicht. Die Unterscheidung, um welches Polyamid es sich handelt (z. B. 6, 6.6, 11, 10.1), sollte dagegen laut *KnowItAll*[®] mit anderen Methoden angestrebt werden. Erklärung: Viele Polyamide existieren in mehreren kristallinen Formen. PA 6 existiert in mindestens drei polymorphen Formen. Im IR-Spektrum sehen sich unterschiedliche Nylonsorten oft ähnlicher als die kristallinen und amorphen Formen des gleichen Nylon.⁹ Die genaue Identifikation des Polyamids ist daher nicht möglich (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 15).

4 Es handelt sich hier um die Strukturformeln von aliphatischen PUR 6.2 und 6.6. Mit aliphatisch ist das verwendete Polyisocyanat gemeint, das aliphatisch oder aromatisch sein kann.

5 Lactame sind eine Molekülgruppe, die eine Amid-Bindung zwischen einer Amino- und einer Carboxygruppe desselben cyclischen Moleküls enthalten.

6 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955 (BRUNNER 2012 S. 61), SH VIIIA.

7 *KnowItAll*[®]-Software, Nylon 6, Stand 2013.

8 WAENTIG 2004, S 283 f.

9 *KnowItAll*[®]-Software, Nylon 6, Stand 2013.

Alterungsdetektion mittels FTIR

Da sich die Kristallinität nicht nur bei Alterung ändert, sondern Polyamide generell in verschiedenen Kristallinitätsstufen vorliegen können, ist die Kristallinität und damit der Grad der Vernetzung kein Indiz für die Alterung. Vermutlich macht sich Alterung am ehesten auf Grund von Kettenspaltung in einer Zunahme der CH_2 - Bindungen und einer Abnahme der -C=O -Bindung bemerkbar. In der Folge verschiebt sich das Mengenverhältnis der Absorptionsbanden und der Anteil an -NH -Bindungen wird größer. Beim Großteil der älteren Polyamid-Proben ist zu beobachten, dass die -NH -Bande bei 1538 cm^{-1} niedriger sind als die benachbarte -C=O -Bande bei 1634 cm^{-1} . Bei den jüngeren Polyamid-Proben verhält es sich umgekehrt. Ausnahmen können auf Unterschiede der Kristallinität schließen lassen. Kettenspaltung führt außerdem zu einem Anstieg von -OH -Gruppen um 3200 cm^{-1} (hier schwach ausgeprägt). Ebenso intensiviert und verbreitert sich die -CH_3 -Bande um 3000 cm^{-1} . Beide Phänomene treten in den vorliegenden Spektren auf. Demzufolge ist *VIIIA-2-R1* am stärksten gealtert, dicht gefolgt von *5.3 PA. PA* und *VIIIA-1-R1* folgen mit ähnlichen Spektren.

4.4.2 Lineare Polyurethane

Synthese

Lineare Polyurethanfasern werden aus Diisocyanaten und Dialkoholen durch Polyaddition hergestellt (1955 z. B. aus Hexamethylendiisocyanat und 1,4 Butandiol)¹⁰. Um die Kettenlänge bestimmen zu können, werden sogenannte Endgruppenstabilisatoren, meist organische Säuren, zugesetzt.¹¹

Alterung

Polyurethan-Fasern sind beständiger als Polyamid-Fasern und vernetzte Polyurethane. Den Abbau aller Polyurethane zeichnet rasche Vergilbung aus, welche am stärksten bei Typen mit ungesättigten Isocyanaten ist. Bei fotooxidativem Abbau wird die C-N -Bindung gespalten. Entstehende Radikale liefern über weitere Reaktionen verschiedene Produkte, abhängig von der Zusammensetzung. In Anwesenheit von Feuchte wird der fotooxidative Abbau verstärkt und hydrolytische Reaktionen laufen ab. Grundsätzlich können sich Bindungen der Hauptkette spalten und Vernetzungsreaktionen auslösen. Aromatische Diisocyanate reagieren empfindlicher als die aliphatischen auf fotooxidativen Abbau (äußert sich in Vergilben). Polyetherurethane degradieren fotolytisch und oxidativ schneller als Polyesterurethane.¹²

Identifikation mittels FTIR

Lineare Polyurethane zeigen ein ähnliches Spektrum wie Polyamide, haben jedoch charakteristische Absorptionsbanden. Statt einer -C-N- haben Polyurethane eine -CO- Bande um 1240 cm^{-1} . Die unterschiedlichen Polyurethan-Sorten unterscheiden sich leicht. Bei den Proben *VIIIA-1-R3* und *VIIIA-2-R3* handelt es sich vermutlich um PUR 6.6, auf Grund der zusätzlichen mittel-schwachen Banden um 1350 und 1000 cm^{-1} . Bei der Probe *Perlonfaden* handelt es sich weder um Polyamid noch um Polyurethan (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 16).¹³

Alterungsdetektion mittels FTIR

Die beiden Proben der Kunststoffschulen sind nahezu identisch. Im Vergleich mit dem Spektrum von PUR 6.6 von *KnowItAll*® erkennt man Zeichen der Alterung. -C=O um 1250 cm^{-1} und -N-H von den Proben der Kunststoffschule ist im Vergleich deutlich erhöht. Grund kann die Bildung von Säuregruppen ($\text{-CO}_2\text{H}$ oder -NH_2) sein, die mit Oxidation und Hydrolyse einhergeht.

10 heute auch durch Polykondensation von Diaminen mit Phosgen. In den 1970er Jahren stellte die Bayer-AG die Produktion linearer PUR ein, s. WAENTIG S. 298.

11 s. AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter Band VIIIA, BRUNNER 2012, S. 61.

12 WAENTIG 2004, S. 299 f.

13 „Perlon“ ist eine eingetragene Marke, definiert als monofile Kunstfaser, jedoch keiner Stoffklasse zugeordnet.

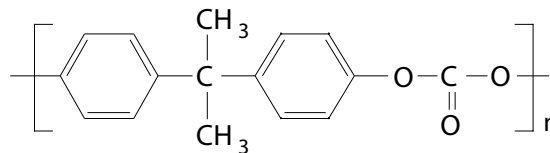
4.5 Polyester

4.5.1 Polycarbonate (PC)

Proben

5.2 PC	Stäbchen, farblos, transparent	1985	ATR
PC-CD	CD-Rohling, transparent, farblos	ca. 2013	ATR

Strukturformel Polycarbonat mit Bisphenol A



Synthese

Polycarbonate sind lineare, thermoplastische Polyester der Kohlensäure. Sie haben entweder aliphatische oder aromatische Dihydroxyverbindungen. Häufigste Ausgangsprodukte sind Dioxydiphenylalkane (v. a. 2,2-bis-4-Hydroxyphenylpropan oder Bisphenol A). Bei der Synthese wird Phenol mit Aceton kondensiert. Im weiteren Verlauf findet unter hohen Temperaturen eine Umesterung zu Polycarbonat statt.¹⁴ Die Anzahl der möglichen Polycarbonate ist groß, es überwiegen Bisphenol-A-Polycarbonate.¹⁵

Alterung

Produkte aus Polycarbonaten neigen bei Alterung zu Spannungsrissen auf Grund von inneren Spannungen, die während dem Herstellungsprozess bei der Formgebung oder Abkühlung entstehen. Die Alterung erfolgt fotolytisch. Die Oberfläche vergilbt und verbräunt, winzige Risse führen zu einem matten Aussehen. Ketten-spaltung führt zur Abnahme des Molekulargewichts und zur Versprödung. Der Abbau geschieht unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und -dioxid. Fotochemischer Abbau lässt einen polymeren Ester der Salicylsäure und polymeres Dihydroxybenzophenon entstehen. Diese wirken als UV-Filter und begrenzen dessen Schäden auf die Oberfläche.¹⁶

Identifikation mittels FTIR

Bei den Proben 5.2 PC und PC-CD handelt es sich um Bisphenol A-Polycarbonate, da andere Phenole als Kondensationspartner zu Aceton unterschiedliche chemische Strukturen im Polycarbonat zur Folge haben (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 17).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Bei den beiden vorliegenden Proben sind keine Unterschiede zu erkennen. Im Vergleich zu Spektren aus der Literatur¹⁷ sind bei den hier vorliegenden Proben die Absorptionswerte von CH₃ und CH₂ bei 3000 cm⁻¹ niedriger, wohingegen die Absorptionsbanden der Ring-Vibrationen und CO-Schwingungen im Bereich 1205-500 cm⁻¹ intensiver sind. Diese Intensitätsdifferenz kann auf unterschiedlich gealterte Proben hinweisen. Bei den vorliegenden Proben sind vermutlich durch Kettenspaltung und die Abgabe von Kohlenmono- und -dioxid die Intensitäten der Ring-Vibrationen stärker.

14 WAENTIG 2004, S. 258 f.

15 Seit dem EU-weiten Verbot von Bisphenol A für Babyspielzeug und -fläschchen ab 1. März 2011 in der Produktion und ab 1. Juni 2011 für den Verkauf, gibt es viele alternative Hydroxyverbindungen. Die Entwicklung von Polycarbonaten beginnt in den 1950ern, daher sind sie in der Kunststoffschule nicht vorhanden.

16 WAENTIG 2004, S. 261 f.

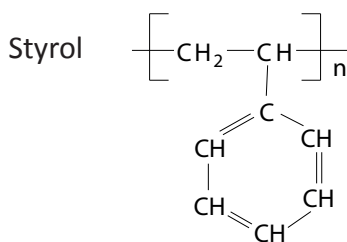
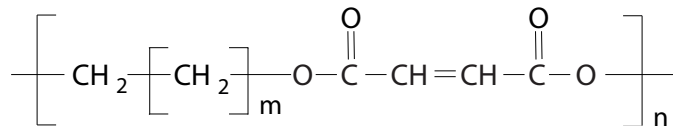
17 Spektren von Polycarbonaten mit BPA bei KnowItAll®, Stand 2015 und SHASHOUA 2008, S. 261.

4.5.2 Ungesättigtes Polyesterharz (UP)

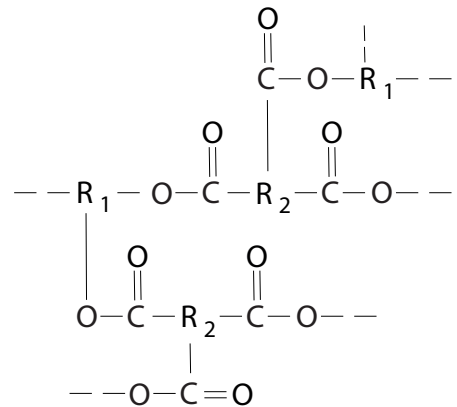
Proben

8.1 UP	Polyesterharz-Stäbchen, rot, opak	1985	ATR
8.2 GF-UP	GF-UP-Laminat-Tafel, farblos, transparent, gegilbt, enthält Glasfasern	1985	ATR
UP	Polyesterharz-Stäbchen, grau, opak	2004	ATR
KPS_UP	Stäbchen, grau, opak	2015	ATR

Strukturformel einfaches, lineares Polyesterharz



Vernetztes Polyesterharz, allgemein



Synthese

Für die zweistufige Herstellung wird zunächst ein linearer Polyester als Pre-Kondensat aus Säure mit Alkohol gewonnen. Für hochmolekulare Ester werden bi- und polyfunktionelle Ausgangsstoffe gewählt, wie lineare Polyester aus Dicarbonsäuren (z. B. Maleinsäure) und mehrwertigen Alkoholen (z. B. Ethylenglykol), wobei eine Komponente ungesättigt sein muss. Bei hoher Temperatur findet die Polykondensation statt. Es wird ein Kettenmolekül mit Doppelbindungen erhalten; diese ermöglichen die spätere Vernetzung. Durch die Zugabe eines Katalysators (z. B. Peroxid) geht das Harz in den gesättigten Zustand über. Polyesterharze können linear, verzweigt oder vernetzt sein. Häufig finden sich Mischpolymerisate mit Styrol, PMMA u.a. oder es werden Zusätze beigegeben zur Änderung der Eigenschaften im Herstellungsprozess und des Endprodukts.¹⁸

Alterung

Generell hat ungesättigtes Polyesterharz eine gute Alterungsbeständigkeit. Die Estergruppe (O=C-O) neigt bei Einwirkung alkalischer Medien zur hydrolytischen Spaltung. Vergilbung zeigt sich, besonders bei Verwendung von Styrol und wenn sich unvollständig ausgehärtetes Harz oder freies Styrol im Polymer befindet. Copolymerisate mit PMMA sind beständiger. Glasfaserverstärkte, gefüllte oder pigmentierte UP verlieren schnell ihren Glanz. Die Oberfläche wird matt und reißt, wodurch Wasser eindringen kann. Fotolytisch erfolgt die Freisetzung von Kohlenmonoxid, -dioxid, Aceton, Formaldehyd und Spuren von Methanol und Benzaldehyd. In Verbindung mit Sauerstoff entstehen Hydroxyl- und Hydroperoxidgruppen. Die Haltbarkeit hängt stark von der Rezeptur ab, es gibt kein einheitliches Alterungsverhalten.¹⁹

Identifikation mittels FTIR

Bei den vorliegenden Proben scheint es sich um Copolymere mit Styrol zu handeln, da sich die für Styrol typischen Banden um 2900-3000 cm⁻¹ zeigen (Ring/CH₂) sowie bei 1580, 1590, 697 und 741 cm⁻¹ (Ring).²⁰ Bei der Probe *UP* scheint der Styrolanteil geringer zu sein als bei den anderen beiden. Bei Probe *8.2 GF-UP* gibt sich im Spektrum Glasanteile zu sehen, mit starken Absorptionsbanden bei 1067 und 761 cm⁻¹ (s. Anhang

18 WAENTIG 2004, S. 257.

19 WAENTIG 2004, S. 260.

20 Im Begleitheft von 1985 wird mit Strukturformel auf das Polyester-Styrol-Copolimerisat hingewiesen, s. VERBAND KUNSTSTOFFVERARBEITENDE INDUSTRIE 1985, S. 23. Das Spektrum 8.2 GF-UP ähnelt den vier Spektren bei VAN OOSTEN, LEGANÁ 2009, S. 74 f: ungesättigtes Polyesterharz von Kunstwerken, Studienobjekten und natürlich gealterten Dummies aus Copolymeren mit Styrol (Produkt: 99 % Poly-Pol PS 230, 1 % Peroxan ME-50L), jedoch ohne Glasfasern.

1 - Spektrenkatalog S. 18 f).

Alterungsdetektion mittels FTIR

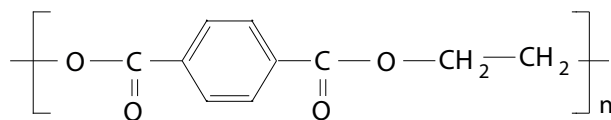
Generell sind auf Grund von Hydrolyse und Oxidation mehr hydrolysierte und oxidierte Gruppen zu erwarten. BEERKENS stellt eine erhöhte Menge an funktionellen -C-OH-Gruppen fest, die bei ca. 344 cm^{-1} liegt.²¹ Solch ein erhöhter Wert findet sich bei der Probe *UP* von 2004. Jedoch kann der Grad der Vernetzung ebenso das Spektrum beeinflussen wie Beimischungen, z. B. Glasfaser. Alterungsreaktionen zeichnen sich in der Folge im Spektrum weniger stark ab. Es kann hier keine Aussage zur Alterung getroffen werden, da für einen Vergleich die Proben zu unterschiedliche Zusammensetzungen und Spektren aufweisen.

4.5.3 Polyethylenterephthalat (gesättigter Polyester, PET)

Proben

Polyesterwatte_weiß	Wattevlies <i>Tangafill</i> (Fa. Karstadt), weiß, weich	2012	ATR
Spueliflasche	Spülmittelflasche, Fa. Frosch, transparent, farblos	2014	ATR

Strukturformel PET



Synthese

Terephthalsäure (eine Benzoldicarbonsäure) wird mit Ethylenglykol zu Dimethyl-Terephthalat und anschließend zu Glykol-Terephthalat verestert. Die Polykondensation erfolgt mit den Katalysatoren Antimon und Germanium. Heute gibt es drei Polyethylenterephthalat-Typen: kristallines (PET-C), amorphes (PET-A) und Polyethylenterephthalat als Copolymer (PET-G). Die Beigabe von Comonomeren reduziert die Kristallinität und erlaubt die Produktion von transparenten Formen wie Flaschen.²²

Alterung

Wenn Polyethylenterephthalat nicht mit UV-Stabilisatoren versetzt wurde, ist es anfällig für Fotolyse, auch unter Ausschluss von Sauerstoff. Erstes Anzeichen von Alterung ist Vergilben, bis hin zum Verbräunen. Bei fortschreitender Degradierung werden die mechanischen Eigenschaften beeinflusst, bis hin zur Brüchigkeit. Kleine Risse zeigen sich auf der Oberfläche. Photooxidative Reaktionen beginnen an der Oberfläche. Chemische Änderungen: Das Molekulargewicht nimmt zu, es kommt zum Kettenbruch und der Freigabe von Kohlenmonoxid und -dioxid.²³

Identifikation mittels FTIR

Die beiden Proben zeigen nahezu die selben Absorptionsbanden in unterschiedlichen Intensitäten. Sie zeigen Übereinstimmung mit dem Spektrum von reinem Polyethylenterephthalat. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um unterschiedliche Kristallinitäten. Vermutlich handelt es sich bei der Probe *Spülfflasche* um die amorphe Form, da die $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Bindungen sowohl in *trans*- als auch in *gauche*-Form vorliegen. Die Probe *Polyesterwatte* dagegen besteht höchstwahrscheinlich aus kristallinem Polyethylenterephthalat (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 19 f).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Bei Alterung ist mit einer Intensitätsabnahme der Absorptionsbanden von -CO, -C=O- und - $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ gegen-

21 Vier Polyesterspektren im Vergleich, s. BEERKENS et al 2008, S. 49.

22 s. WAENTIG 2008, S. 260.

23 s. WAENTIG 2008, S. 263.

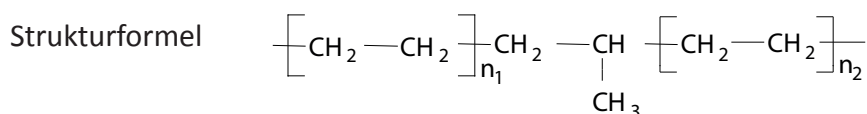
über der Ring-Absorptionsbanden zu rechnen. Da auf Grund der unterschiedlichen Kristallinitäten der vorliegenden Proben in den Spektren unterschiedlich intensive Absorptionsbanden zu sehen sind, kann über eine mögliche Alterung keine Aussage getroffen werden.

4.6 Polyolefine

4.6.1 Polyethylen (PE)

Proben

III-1-R1, III-2-R1	<i>Spritzguss- bzw. Strangpressmasse</i> , Granulat, farbl., transp.	1955, 1960er	ATR
III-1-R2	<i>Flammspritzpulver</i> , weiß, sehr fein	1955	ATR
1.1 PE-HD	PE hart, Stäbchen, orange, opak	1985	ATR
1.2 PE-HD	PE hart, Folie, transparent, farblos	1985	ATR
1.3 PE-LD	PE weich, Folie, farblos, transparent	1985	ATR
PE	Stäbchen, farblos, milchig trüb	2004	ATR
LD-PE_Tuete_farblos	transparent	2013	ATR
LD-PE_Tuete_gelb		2015	ATR
Unbekannt Schaum	Schaum, farblos, transparent, fest, PE	2014	ATR
KPS_PE	Stäbchen, farblos, milchig trüb	2015	ATR



Synthese

Ethylengas wird 1955 auf drei Arten gewonnen: Hydrierung von Acetylen, Destillation von Gasgemischen aus der Öl-, Koks- und Gasindustrie, oder durch Dehydratisierung von Alkohol bei der Vergärung von Landwirtschaftsprodukten. Unter hohem Druck erfolgt die Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen mit Katalysator, meist Sauerstoff.²⁴

Alterung

Generell hat Polyethylen eine sehr gute Alterungsbeständigkeit. High Density (HD) -PE ist unbeständiger als Low Density (LD) -PE, recycletes PE ist weniger beständig.²⁵ Nichtstabilisiertes Polyethylen ist wenig witterungsbeständig, beginnend mit Rissen folgt weiterer Abbau bis hin zur Zersetzung. Erste Zeichen der Alterung sind Glanzverlust und Verfärbung sowie Veränderungen der Oberflächenstruktur (mikroskopisch; vielleicht durch Abrieb), anschließend Rissbildung und Schrumpfung. Während der Alterung entstehen neben Doppelbindungen auch Carbonylgruppen, die Strahlung von 290-310 nm Wellenlänge absorbieren. Durch Oxidation findet die Bildung sauerstoffhaltiger Gruppen statt.²⁶ Es entstehen neue funktionelle Gruppen, es kommt zu Kettenspaltung und Vernetzung. Ebenso wird durch Fotooxidation Wasser abgespalten sowie Kohlenmonoxid und niedere Aldehyde. Durch Vernetzung nimmt der Kristallinitätsgrad zu, v. a. bei HD-PE. Beschleunigend auf die Alterung wirken Zusatzstoffe wie Pigmente oder Metallionen und Verunreinigungen.

Identifikation mittels FTIR

HD/LD: Eine Unterscheidung in HD und LD ist auf Grund der unterschiedlichen Anzahl der Methylgruppen zu treffen, da Polyethylen höherer Dichte stärker vernetzt ist und sich damit weniger Methylgruppen im Molekül befinden. -CH₃-Gruppen schwingen schwach um 2900 und 1376 cm⁻¹. Der Peak um 2900 cm⁻¹ ist bei HD

24 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter Band III, s. BRUNNER 2013, S. 55.

25 Vergleich von künstlich gealtertem PE, recycletem PE, biodegradable PE und PET in Aussehen und mechanischen Eigenschaften sowie mittels FTIR, s. laufendes Forschungsprojekt DE GROOT, VAN OOSTEN 2014.

26 WAENTIG 2004, S. 292.

nicht zu sehen, während der Peak bei 1376 cm^{-1} vorhanden, aber im Vergleich zu LD schwächer ist. Bei PE-LD zeigt sich die Absorptionsbande um 2900 cm^{-1} als Ausbuchtung am starken $-\text{CH}_2-$ Peak um 2915 cm^{-1} . Demnach handelt es sich bei *III-2-R1*, *III-1-R1*, *III-1-R2*, *PE* und *unbekannter Schaum* um PE-LD (vgl. *1.3_PE_LD* und die PE-LD-Tüten), bei *1.1.* und *1.2 PE-HD* um PE-HD. Im Folgenden sind die PE-Proben nach abfallender Anzahl der Methylgruppen geordnet, zu sehen am abfallenden Peak um 2950 cm^{-1} , von niedrigerer zu höherer Dichte: *Tüte transparent* -> *III-1-R2* -> *III-1-R1* -> *III-2-r1* -> *PE* -> *Schaum* -> *1.3 PE-LD* -> *Tüte gelb PE-LD* -> *11.PE-HD* -> *PE-HD* (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 20 f).

Kristallinität: Die häufigsten Polyethylene sind im orthorhombischen Kristallgitter angeordnet. Mit steigender Dichte nimmt die Kristallinität des Polyethylens zu²⁷, jedoch auch mit steigendem Alter. Die Kristallinität sagt also aus, welche Dichte das Polyethylen hat (HD oder LD). Bei nicht frisch hergestelltem PE muss jedoch beachtet werden, dass eine höhere Kristallinität ebenso auf eine stärkere Vernetzung auf Grund von Alterung zurückzuführen ist. Es kann demnach bei einer unbekannt Probe gleichermaßen Anzeichen für PE-HD als auch gealtertes PE-LD geben.

Bei den Proben *Schaum*, *III-1-R2* und *PE* scheint es sich nach *KnowItAll*[®] um amorphe Polyethylen zu handeln, da die Spektren bei 720 cm^{-1} einen einzelnen, breiten, asymmetrischen Peak mit einer Spitze zeigen, im Gegensatz zu den Proben *1.2 PE-HD*, *III-1-R1*, *III-2-R1*, *1.3 PE-LD*. Anordnung aller Polyethylen-Proben nach steigender Kristallinität, ausgehend von der Stärke der Ausprägung des kleineren Peaks um 730 cm^{-1} (Ausnahme *Tüte transparent*, die dort keinen Peak hat): *Schaum* -> *III-1-R2* -> *PE* -> *III-2-R1* -> *III-1-R1* -> *Tüte gelb* -> *1.3 PE-LD* -> *1.1 PE-HD* -> *1.2 PE-HD*

Zusatzstoffe: *III-1-R2* zeigt einen zusätzlichen mittelstarken Peak bei 1595 cm^{-1} , der auf ein Halogenid hinweist. Da es sich bei der Probe um Flammgespritzpulver handelt, kann es sich um ein Flammenschutzmittel handeln.^{28,29} Diese basieren entweder auf Brom oder Chlor.³⁰ Bei der Probe *LD_PE_Tuete_farblos_transparent* könnte es sich um ein Copolymer handeln.

Alterungsdetektion mittels FTIR

HAIDER stellt in Versuchen von Lichtalterung an Polyethylen fest, dass sich im FTIR-Spektrum von gealtertem PE neue Peaks bilden: um 1715 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) schwache und um 1077 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}$) schwache bis mittelstarke Peaks, um 900 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-\text{H}$) ein schwacher Peak bei gleich bleibender Intensität der übrigen Peaks.³¹

Probe *1.2 PE-HD* und *PE-LD* zeigen einen schwachen Peak um 1750 cm^{-1} , bei dem es sich um $-\text{C}=\text{O}$ handeln kann. An den übrigen Proben sind keine Änderungen zu entdecken, die eindeutig auf eine Alterungsreaktion schließen lassen. Bei zunehmender Alterung steigt der Grad der Vernetzung und damit der Grad der Kristallinität, s. o. Bei der Probe *Schaum* zeigen sich OH-Gruppen um 3300 cm^{-1} , welche ein Indiz für Alterung durch Oxidation sein können.

27 Amorphes PE hätte theoretisch eine Dichte von $0,89\text{ g/cm}^3$, kristallines von $1,0\text{ g/cm}^3$. Beide sind praktisch nicht herzustellen; die technisch möglichen Dichten liegen zwischen $0,914$ und $0,965\text{ g/cm}^3$. WOEBCKEN 1998, S. 396.

28 Polymerverbindungen lassen sich in Bezug auf ihr Brandverhalten durch den sogenannten Sauerstoffindex klassifizieren. Polyethylen liegt mit einem Index von 17 % unterhalb der selbstverlöschenden Kunststoffe, die bei >27 % liegen. Es benötigt somit ein Flammenschutzmittel. BRAHM 2009, S. 153.

29 Flammenschutzmittel sind Additive, die die Entflammbarkeit und Brennbarkeit verhindern oder vermindern. GUPTA et al. benennt vier wichtige Gruppen von Flammenschutzmitteln, von denen die erste Gruppe organische Chlor- und Bromverbindungen beinhaltet. Sie hemmen den Brennprozess in der Gasphase, indem halogenhaltige organische Verbindungen Halogenradikale abspalten. Die Radikale fangen die bei der Verbrennung entstehende Radikale des Kunststoffs durch Rekombination und verhindern somit die Weiterreaktion in Form einer Flamme; sog. Flammenvergiftung, s. BRAHM 2009, S. 153. Beim Flammgespritzen wird das PE-Pulver beim Durchgang durch eine Flamme erweicht und auf eine heiße Unterlage gespritzt. WOEBCKEN 1998, S. 173.

30 Die wichtigsten additiven halogenierten Flammenschutzmittel: Polybromierte Diphenylether (PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE), TBBPA und HBCD. Bis in die 1970er-Jahre wurden außerdem polybromierte Biphenyle (PBB) verwendet. Zu den chlorierten Flammenschutzmitteln zählen z. B. Chlorparaffine und Mirex, s. MAIER 2009, S. 56.

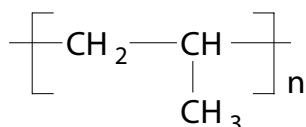
31 HAIDER stellte mittels FTIR bei künstlich und natürlich gealterten PE-Folien neben Oxidation eine gesteigerte Anzahl an Carbonylgruppen fest. Generell konnte sie keine Unterschiede zw. LD- und HD-PE feststellen. HAIDER 2005, S. 117 f.

4.6.2 Polypropylen

Proben

1.4 PP	Stäbchen, gelb, opak	1985	ATR
1.5 PP	Folie, farblos, transparent	1985	ATR
PP-Dose	Dose, Laborbedarf (IBR), transp., farblos	ca. 2013	ATR

Strukturformel



Synthese

Polypropylen wird durch Polymerisation des Monomers Propen (C_3H_6) mittels Katalysatoren gewonnen. Dabei werden die $-\text{CH}_3$ -Gruppen unterschiedlich räumlich angeordnet, dies beeinflusst die Eigenschaften des Kunststoffes. Isotaktisches (= teilkristallines) Propylen ist wirtschaftlich am bedeutsamsten, ataktisches (=amorphes) PP wird als Elastomerkomponente hinzugefügt. Häufig werden Zusatzstoffe zugefügt, um das Basispolymer zu modifizieren.³²

Alterung

Polypropylen ist im Vergleich zu Polyethylen wesentlich weniger alterungsbeständig. Vor allem Licht greift die tertiären Kohlenstoffatome im Makromolekül an, was sich in Oberflächenrissen, Verfärbung und Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zeigt. Während der Alterung nimmt der Anteil an Carbonyl- und Peroxidgruppen zu und es beginnt ein autofotooxidativer Prozess, der durch Feuchte und Wärme beschleunigt wird. Verfärbungen können auch durch fremde Gruppen in der Polymerkette oder Verunreinigungen hervorgerufen werden. Der fotooxidative Abbau verläuft mit der Bildung von Carbonyl-, Hydroxyl-, Ester- und anderen funktionellen Gruppen. Die Oxidation dehnt sich vorwiegend an der Oberfläche aus. Die Fotooxidation führt insgesamt zur Bildung von Abbauprodukten und mit Spaltung der Makromoleküle zur Abnahme des Molekulargewichts.³³

Identifikation mittels FTIR

KnowItAll® unterscheidet zwischen isotaktisch, ataktisch und amorph, wobei sich amorphe und ataktische mittels FTIR nicht unterscheiden lassen. Die Unterschiede zwischen isotaktisch und ataktisch sind in den Intensitäten der Absorptionsspektren zu sehen, die ansonsten übereinstimmen. Bei den in dieser Arbeit gemessenen Proben scheint es sich um isotaktisches Polypropylen ohne Zusatz von Talkum³⁴ zu handeln (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 22).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Der Zuwachs an Carbonyl- ($-\text{C}=\text{O}$) und Peroxidgruppen ($-\text{O}-\text{O}-$), der mit zunehmender Fotooxidation einhergeht, ist in den Spektren nicht zu sehen. Die parallele Abnahme der Intensitäten der übrigen Banden kann nicht nachvollzogen werden. Im Vergleich der drei Spektren zeigen sich kaum Unterschiede, die auf Alterungsprozesse hinweisen. Geringe, unregelmäßige Intensitätsunterschiede können auf unterschiedliche Mengenanteile an isotaktischem und ataktischem Polypropylen hinweisen. Da die Proben bis zu 30 Jahre alt sind, kann der Grund hierfür an nicht vorhandenen Alterungserscheinungen liegen.

32 WAENTIG 2004, S. 290.

33 WAENTIG 2004, S. 292 f.

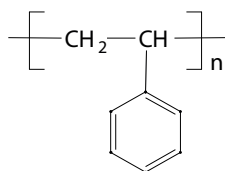
34 Talkum ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{12}$) wird in vielen Polymeren als Füllstoff eingesetzt, zur Optimierung von Materialeigenschaften wie Elastizität, Schlagzähigkeit und Farbbeständigkeit. Es kann ab 10 % Masseanteil im FTIR-Spektrum eindeutig identifiziert werden, BRUKER 2013, S. 2 f.

4.7 Polystyrol (PS)

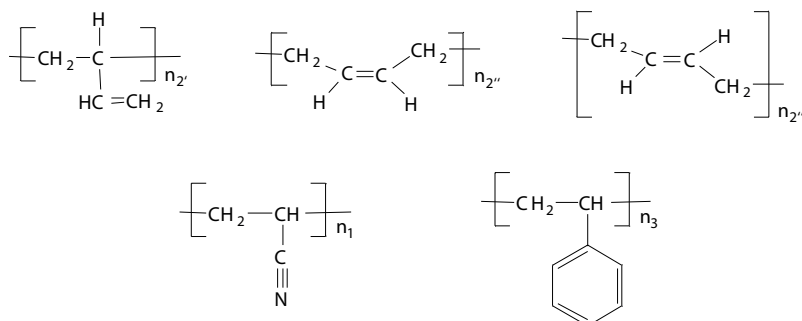
Proben

IV-1-R1, IV-2-R1	<i>Spritzguss- bzw. Strangpressmasse</i> , Granulat, farblos, transparent	1955, 1960er	ATR
IV-1-R2, IV-2-R2	S. o., Granulat, blau, opak	1955, 1960er	ATR
2.1 PS	Stäbchen, braun, transparent	1985	ATR
2.2 EPS	Schaum, weiß, hart	1985	ATR
2.3 ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer-Stäbchen, blau, opak	1985	ATR
PS	Stäbchen, farblos, transparent	2004	ATR
Styropor	Block, geschäumt, weiß	2013	ATR
Unbekannt 1995	Lampensteg, farblos, transparent, fest, gegilbt, brüchig	1995	ATR
KPS_PS	Stäbchen, farblos, transparent	2015	ATR

Strukturformel Polystyrol



Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer



Synthese

Durch die Alkylierung von Ethylen an Benzol wird Ethylbenzol gewonnen. Dieses wird dehydriert und man erhält die Flüssigkeit Styrol. Styrol polymerisiert spontan unter Lichteinwirkung bei Raumtemperatur, industriell wird jedoch mit einem peroxidischen Katalysator gearbeitet. 1955 wird entweder in Emulsion, in Perlform oder in Blockform (dann ohne Lösemittel) polymerisiert.³⁵ Polystyrol wird mit Treibstoffen aufgeschäumt zu EPS (Evaporated Polystyrol). Später findet Styrol in Copolimerisaten Verwendung, wie dem Styrol-Butadien-(SB), Styrol-Acrylnitril- (SAN) oder dem Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS).³⁶

Alterung

Nicht stabilisiertes Polystyrol zählt zu den am wenigsten beständigen Kunststoffen. Bei der Alterung werden Polymerketten gespalten, es kommt zur Vernetzung und Bildung von Oxidationsstrukturen. Hydroxyl- (-OH-) und Carbonylgruppen (-C=O) nehmen zu. Im Makromolekül bilden sich Peroxidgruppen (-O-O-), deren Folgereaktionen zur Zersetzung führen. Nicht polymerisiertes Styrol, niedrige Oligomere und Abbauprodukte verdampfen, dadurch erscheint die Oberfläche klebrig. Die meisten Polystyrole sind gegen Alterung in begrenztem Maß stabilisiert, jedoch nicht gegen Witterung, bei der PS schnell stumpf, matt und brüchig wird. Neben der Fotolyse wird der Abbau verursacht durch Sauerstoff, Schwefeldioxid, Stickoxide und Ozon. Es zeigen sich Vergilbung und Rissbildung, die sich zuerst als Mattwerden zeigen kann.³⁷

Identifikation mittels FTIR

Bei den Proben *IV-1-R1*, *IV-2-R1*, *IV-1-R2*, *IV-2-R2*, *PS*, *2.1 PS*, *Unbekannt_1995* und *Styropor* handelt es sich eindeutig um reines Polystyrol. Das Spektrum von *2.2 EPS* ist fast identisch mit reinem Polystyrol, zeigt jedoch zusätzlich einen Peak bei 1736 cm^{-1} (-C=O; m-s) und mehrere schwache Peaks im Bereich 1100 bis 1400 cm^{-1} (-CH₃, -CO, -CO), deren Identifikation nicht eindeutig ist. Die Probe *2.3 ABS* zeigt im Vergleich zu dem *KnowItAll*[®]-Spektrum von ABS zusätzliche Peaks bei 1158 (-C-O) und 1731 cm^{-1} (-C=O), die typisch für Poly-

35 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, (BRUNNER 2012, S. 56), SH Band IV. Genannte Handelsmarken: Distrene, Lustron, Styrene, Trolitul (Troisdorf), Vestyron.

36 WAENTIG 2004, S. 274.

37 WAENTIG 2004, S. 277 f.

ethylmethacrylat (PEMA) sind. Vermutlich handelt es sich folglich um ein Ethylmethacrylnitril-Butadin-Styrol-Copolymer (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 23).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Stabilisiertes Polystyrol gilt als sehr alterungsstabil und wird daher als Standard für die Kalibrierung eines mittleren Infrarot-Spektrometers verwendet. Bei Alterung könnte sich eine Zunahme von Hydroxyl- (OH-) oder Carbonylgruppen (-C=O) durch Oxidation zeigen, oder die Bildung von Peroxygruppen (-O-O-).³⁸ Die augenscheinlich gealterte Probe *Lampensteg_1995* zeigt im Spektrum deutlich eine schwache Wölbung um 3300 cm^{-1} (-OH). Sonst zeigen sich in den Proben keine Unterschiede, die eindeutig auf Alterung zurückzuführen sind.

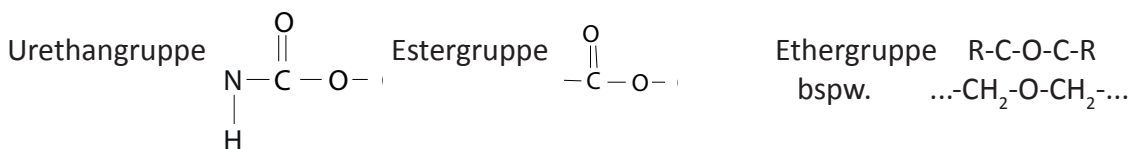
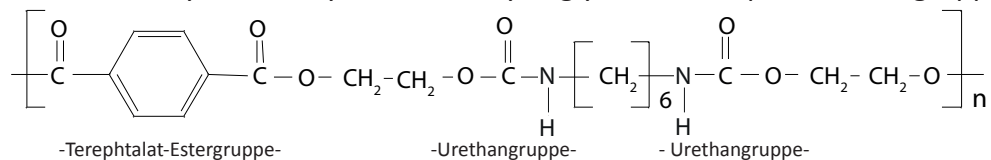
4.8 Vernetztes Polyurethan

Proben

VIIIB-1-P1oP2oP3, VIIIB-2-P2	<i>Zahnriemen endlos (o. Dichtungsring o. Plattenabschnitt)</i> , Vollstoff, braun, gealtert, Kristalle auf der Oberfläche ³⁹	1955, 1960er	ATR
VIIIB-1-P4oP5, VIIIB-2-P4oP5	<i>Schulterkissen o. Elastisch</i> , Schaum, weich, gegilbt, brüchig ⁴⁰	1955, 1960er	ATR
9.1 PUR	Stab, gummielastisch, ursprüngl. beige. Gealtert, weinrot, helle Kristalle an der Oberfläche	1985	ATR
9.2 PUR	Schaum, Stab, grün, weich, Ränder gegilbt, feinporig	1985	ATR
9.3 PUR	Schaum, Stab, gedeckt weiß, feinporig hart	1985	ATR
Spülschwamm	<i>dm</i> , Spülschwamm, Schaum, gelb	2013	ATR
Ponal_Duo_2K_PUR	Fa. Henkel, Spachtelmasse: sehr hart, gelb-braun	2012	ATR

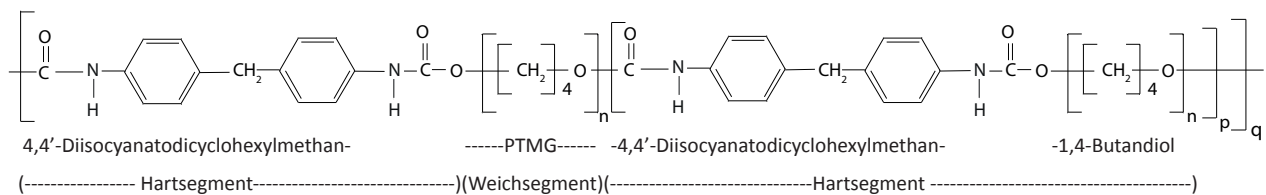
Strukturformel

Polyesterurethan aus Hexamethylen-Diisocyanat und Ethylenglycol mit Terephthalat-Estergruppe



Polyetherurethan

aus 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1,4-Butandiol und Polytetramethylen glykol



38 Nach HOULIHAN et al. 1981, S. 114 wird das Gilben von PS durch Polyene mit konjugierten Doppelbindungen verursacht. Photooxidative Alterungserscheinungen seien in sehr geringer Menge vorhanden, da eine Schutzschicht auf der Oberfläche von PS gebildet wird, die weitere Degradierung verhindert. Daher seien im FTIR-Spektrum keine Alterungserscheinungen zu sehen.

39 Im Schnellhefter wird als Produktname Vulkollan genannt, s. BRUNNER 2012, S. 62. Nach heutigen Angaben besteht Vulkollan aus Desmodur 15, Polyester-Polyol und einem Vernetzer (Kettenverlängerer).

40 Im Schnellhefter wird als Produktname Moltopren genannt, s. BRUNNER 2012, S. 62.

Synthese

Bei der Herstellung von vernetzten Polyurethanen vernetzen unterschiedliche Bestandteile in Addition zu einem Makromolekül mit Urethangruppe (-O-C=O-N-H). Heute werden Di- oder Triisocyanaten (meist Diisocyanate) mit Polyolen (Polyether oder Polyester) vernetzt. Polyole bilden das langkettige, flexible Weichsegment im Makromolekül, die Isocyanate das kurzkettige Hartsegment. Dazu kommen Additive und funktionelle Gruppen.⁴¹

Polyurethan-Arten

Polyesterurethane werden gebildet aus dibasischen Säuren und Diolen⁴², ergänzt durch höher funktionale Glykole, wenn eine Kettenverzweigung oder -vernetzung gewünscht wird. Meist basieren Polyesterurethane auf Ethylenglykoladipinsäureester. 1955 gab es ausschließlich Polyesterurethane. 1985 gab es sowohl lineare Polyesterurethane als auch -etherurethane.⁴³ Polyether entstehen aus der Reaktion von Propylen-, Ethylen- oder Butylenoxiden mit di- oder polyfunktionalen Alkoholen wie Diolen, Hexitolen oder Octolen.⁴⁴ 1985 werden Toluylen-2-4-diisocyanat oder Naphtalen-1,5-diisocyanat genannt. Heute überwiegen die Polyetherurethane.

Herstellungsformen

Vernetzte Polyurethane gibt es als Vollstoff oder Schaum. Schäume können, je nach Mischungsverhältnis aller Komponenten, elastisch oder fest sein. Die bei der Reaktion von Isocyanaten mit Wasser freiwerdende Kohlensäure wird als Treibmittel verwendet.⁴⁵ Heute wird zusätzlich mittels eines physikalischen Verfahrens geschäumt: eine niedrigsiedende Flüssigkeit wird beigemischt, die durch ihr Verdampfen das Polyurethan aufschäumt.⁴⁶

Polyurethan-Vollstoffe gibt es weich oder hart. Elastomere Polyurethane sind Polyaddukte aus Polyisocyanaten und Polyolen, ihr gummiartiges Verhalten resultiert aus dem segmentartigen Aufbau des Makromoleküls. Langkettige Polyole dienen im Polymer als innerer Weichmacher, härtere Varianten werden aus Diisocyanat und einem Kettenverlängerer gebildet.⁴⁷ In den 1955/1960er Jahren werden elastische Vollstoffe mit Hilfe eines Vernetzers erhalten, je nach Verhältnis der Reaktionskomponenten in weicher bis harter Einstellung.⁴⁸ Vollstoffe sind weniger quervernetzt, Schäume sind stärker vernetzt.

Alterung

Den Abbau aller Polyurethane zeichnet ein rasche Vergilbung aus, am stärksten bei Typen von ungesättigten Isocyanaten. Bei fotooxidativem Abbau wird die Urethan-Gruppe (NHCOO) gespalten, es bilden sich Amino- und Carbonylgruppen, Kohlenmonoxid und -dioxid wird frei.⁴⁹ Abhängig von der Zusammensetzung können entstehende Radikale zu anderen Produkte weiter reagieren. In Anwesenheit von Feuchte wird der fotooxidative Abbau verstärkt. Hydrolytische Reaktionen können ablaufen. Grundsätzlich werden Bindungen in der Hauptkette gespalten und Vernetzungsreaktionen ausgelöst. Aromatische Diisocyanate reagieren empfindlicher als die aliphatischen auf fotooxidativen Abbau. Polyetherurethane degradieren fotolytisch und oxidativ schneller als Polyesterurethane.⁵⁰ Polyesterurethane sind anfälliger für Hydrolyse; die dabei einhergehende

41 VAN OOSTEN 2011, S. 30; s. dort auch Anordnung der Komponenten und funktionellen Gruppen im Makromolekül.

42 Verwendete Komponenten: Dibasische Säuren: Adipinsäure, Sebazinsäure, Phtalatsäure, Phtalatanhydrid, dimerisierte Linölsäure; Dirole: Ethylenglycol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol und 1,6-Hexylenglykol; höher funktionale Glykole: Trimethylolpropan, Glycerol, Pentaerythriol, Sorbitol oder 1,2,6-Hexantriol; VAN OOSTEN 2011, S. 35. Zusammensetzung einer Polyester-Mixtur: 16 mol Adipinsäure, 16 mol Diethylenglycol, 1 mol Trimethylol Propan; dazu TDI als Diisocyanat und eine Aktivatormixtur ergibt einen Polyesterurethan-Weichschaum, s. VAN OOSTEN 2002, S. 81.

43 VERBAND KUNSTSTOFFVERARBEITENDE INDUSTRIE 1985, S. 25.

44 VAN OOSTEN 2011, S. 34; verwendete Dirole: Propylenglykol, Glycerol, Diethylenglycol, Trimethylolpropan; Hexitole: Sorbitol und Octol: Sucrose.

45 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter Band VIII B, s. BRUNNER 2012, S. 62.

46 WAENTIG 2004, S. 299.

47 WAENTIG 2004, S. 299.

48 AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter, Bd VIII B.

49 SHASHOUA 2008, S. 188; schematische Darstellung des fotooxidativen Abbaus, s. SZYCHER 2013, S. 24.

50 WAENTIG 2004, S. 299 f.

Polyesterspaltung⁵¹ setzt Carboxylgruppen frei, die weiterreagieren und das Molekül weiter schwächen. Die Esterbindungen im Molekül sind schwächer als die Urethan-bindungen. Polyester auf Basis von Glykol und Dicarbonsäuren mit mindestens fünf C-Atomen gelten als sehr stabil. Je mehr Methylengruppen im Adipat-ester, desto stabiler ist das Polyurethan. Je niedriger die Säurezahl des Polyesters, desto stabiler das Polyurethan. Die zur Synthese von Polyester für Polyurethan enthaltene Adipinsäure kann auswandern und als transparente Kristalle zwischen den Stegen eines Polyurethan-Schaums gefunden werden⁵². Generell: Schäume degradieren schneller als der Vollstoff, da die Oberfläche des Polyurethans größer ist. Zusatzstoffe können das Polyurethan schwächen: Stearinsäure als Gleitmittel macht das Polyurethan angreifbarer für Hydrolyse. Weniger Hydrolyse-beständige Polyurethane basieren auf Adipinsäure und Ethylenglycol oder 1,4-Butandiol, die geringere Produktionskosten benötigen.⁵³

Identifikation mittels FTIR

Polyurethane werden am Absorptionsband des Amids II um 1538 (NH Deformationsschw.) und des Amids I um 1724 (-C=O Streckschw.) und 3300 cm⁻¹ (-NH Streckschw.) erkannt. Ester und Etherurethane werden an den unterschiedlichen Intensitäten der Absorptionsbanden der Ether- und Estergruppen unterschieden. Bei den elastomeren Vollstoffen (Proben *VIIIB-1-P1oP2oP3*, *VIIIB-2-P2*, *9.1 PUR*) handelt es sich ausschließlich um **Polyester**urethan. Dieses ist erkennbar an der intensiven Polyurethanesterspezifischen Absorptionsbande um 1725 (Carbonyl) und der -O=C-C-O-C-Absorption bei 1218, 1170, 1124 und 1078 cm⁻¹. Die elastischen Schäume (Proben *VIIIB-1-P4oP5* und *VIIIB-2-P4oP5*) sind ebenfalls **Polyester**urethane. Dagegen handelt es sich bei den Schaumproben *Spuelschwamm* und *9.2PUR* um **Polyether**urethanschäume. Die Spektren zeigen die typische starke -C-O-C-Ether-Absorptionsbande um 1088 cm⁻¹. Der Hartschaum *9.3 PUR* lässt sich nicht eindeutig der Ether- oder Estergruppe zuordnen. Das liegt daran, dass für einen harten Polyurethan-Schaum kürzere Polyole verwendet werden, was sich im Spektrum in einer weniger intensiven Absorptionsbande um 1088 und dafür einer intensiveren Absorptionsbande der Estergruppe im Urethan um 1725 cm⁻¹ zeigt. Der duroplastische Vollstoff *Ponal_Duo_2K_PUR* scheint ein Polyurethan auf Basis von Polyester zu sein. Zusätzlich zeigen sich im Spektrum -Cl- oder -C-Cl-substituierte Aromaten (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 24 f).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Auf Grund der großen Unterschiede in der Zusammensetzung von Polyurethanen und den vielfachen Einflüssen von funktionellen Molekülgruppen auf die Alterung ist für die vorliegenden Proben keine Detektion von Alterungserscheinungen im Spektrum möglich. Zu erwarten wäre eine Abnahme der Intensität des Signals der -C=O-Bande der Urethangruppe um 1690 cm⁻¹, da die C=N-Bindung bei Alterung gespalten wird und damit die Peptidbindung (-O=C-N-H) im Spektrum schwächer wird. Dies hätte eine Intensivierung der übrigen Absorptionsbanden zur Folge (vor allem die der Ester- bzw. Ethergruppen). Bei Polyesterurethanen kann davon ausgegangen werden, dass die im Vergleich schwächere Esterbindung vor der Peptidbindung der Urethangruppe getrennt wird. Dies hätte eine Intensitätsabnahme um 1730 cm⁻¹ zur Folge sowie eine Intensitätszunahme der Absorptionsbande von Urethan bei 1690 cm⁻¹.⁵⁴

4.9 Polyvinylchlorid (PVC)

Proben

VI-1-R1 *P.V.C. Pulver, weiß, klumpig*⁵⁵ 1955 ATR

51 zur Hydrolysespaltung von Polyesterurethanen, s. VAN OOSTEN 2002, S. 85.

52 s. VAN OOSTEN 2002, S. 84, FTIR-Spektren der Kristalle vergl. mit Adipinsäure; Spektren von Polyesterurethanschäumen.

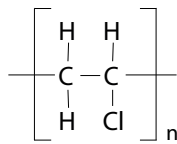
53 VAN OOSTEN 2011, S. 35 ff.

54 VAN OOSTENS künstlich gealterte Polyurethan-Schäume zeigen im Spektren-Vergleich mit demselben ungealterten Schaum folgende Änderungen: Polyurethan-Ether zeigt bei Alterung eine Intensitätsabnahme der Banden um 1100 cm⁻¹ (COC der Ethergruppe) und 3000 cm⁻¹ (NH der Urethangruppe) sowie eine Intensitätszunahme der übrigen Banden, s. VAN OOSTEN 2011, S. 66 f.

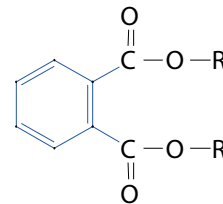
55 Pulver, das nach der Polymerisation anfällt. Es kann sich um reines PVC oder ein Copolymerisat handeln, jeweils ohne Weichmacher und Farbstoffe, s. AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955/1960er Bd. VI

VI-1-R2, VI-2-R2	<i>Strangpressmasse, Pellets, rot, opak</i>	1955, 1960er	ATR
3.1 PVC h	PVC hart, Stäbchen, grau, opak ⁵⁶	1985	ATR
3.2 PVC h	PVC hart, Folie, farblos, transparent	1985	ATR
3.3 PVC w	PVC weich, Folie, farblos, transparent	1985	ATR
PVC	Stäbchen, weiß, opak ⁵⁷	2004	ATR
PVC_Folie	Folie, weich, transparent, farblos	2014	ATR
PVC_Kabel	Schlauch, grau, opak	2014	ATR
KPS_PVC	Stäbchen, weiß, opak	2015	ATR
IIA-1-R1	Deckel, elastisch, grün, opak	1955	ER

Strukturformel PVC



Äußerer Weichmacher Dialkyl-*o*-Phtalat



Synthese

Vinylchlorid ist ein Gas. 1955 wird es synthetisiert: Entweder aus Reaktion von Acetylen mit Salzsäure oder durch Salzsäureabspaltung aus Ethylenchlorid. Die Polymerisation von Vinylchlorid findet in Gegenwart geeigneter peroxydischer Katalysatoren statt. Polyvinylchlorid fällt anschließend als weißes, feinkörniges Pulver an (s. Probe VI-1-R1). Polyvinylchlorid ist sehr hart und wird daher meist mit Weichmachern (bis zu 50 % Massenanteil) versetzt oder copolymerisiert⁵⁸ oder beides.⁵⁹ 2002 wird Polyvinylchlorid auf drei Arten hergestellt: durch Emulsions-, Suspensions- oder Blockpolimerisation. Es wird unterschieden zwischen Weich⁶⁰- und Hart-PVC.

Alterung

Die Alterungsbeständigkeit ist stark abhängig von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung und von der Polymerisationstechnik. Doppelbindungen, Carbonylgruppen und Verunreinigungen gelten als Aktivator der Fotolyse von Polyvinylchlorid. Die Alterungsmechanismen von Polyvinylchlorid sind komplex. Bei der Fotolyse erfolgt die Abspaltung von Chlorwasserstoff als Hauptreaktion (Bildung von Hydrogenchlorid (H-Cl) durch den Dehydrochlorinationsprozess; dabei zunehmend Polyenbildung im Molekül⁶¹). Darüber hinaus können Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Benzol, Wasserstoff, Methan und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe frei werden. Innerhalb des Moleküls bilden sich Oxidationsstrukturen. Quervernetzungen und Kettenverkürzungsreaktionen beeinflussen die physikalischen Eigenschaften von Polyvinylchlorid. Weichmacher können auswandern und als klebrige Schicht oder weiße Kristalle⁶² auf der Oberfläche verbleiben.⁶³ Phtalat-Weichmacher selbst sind Ester und empfänglich für Hydrolyse in stark saurer oder alkalischer Umgebung. Phtalatsäure kann entstehen, wenn die Alkylgruppen des Weichmachers durch den Luftsauerstoff oxidiert werden. Die Oxidation von Phtalaten ist im fortgeschrittenen Stadium am unangenehmen Geruch und an Verfärbungen zu erkennen. Gründe hierfür sind in der Produktion zu suchen: Überhitzung, ungünstige

56 3.1 und 3.2 sind laut Schnellhefter Hart-PVC, 3.3 Weich-PVC, s. AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1985, S. 13 f.

57 Hartes PVC ohne Weichmacher, s. VERBAND KUNSTSTOFFERZEUGENDE INDUSTRIE 2004, S. 11.

58 Die gebräuchlichsten Comonomere sind Vinylester (Vinylacetat), Vinylether (Acrylsäureester), Maleinsäureester, 1-Olefin und Vinylidenchlorid. Hart-PVC kann durch Mischen mit kautschukartigen Komponenten schlagzäh gemacht werden (zu PVC-HI), bspw. mit Komponenten wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, chloriertes Polyethylen, Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM), Acrylat-Polymeren oder Butadien-Copolymeren (wie ABS), s. WOEBCKEN 1998, S. 427.

59 Z. B. mit Co-Monomeren, die als innere Weichmacher fungieren können, wie Acryl, Ethen, etc., s. AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1955, Schnellhefter Band VI, s. BRUNNER 2012, S. 58.

60 Als Weichmacher kommen äußere oder innere Weichmacher zur Anwendung. Äußere Weichmacher sind bei PVC bspw. Diethyl-ortho-Phtalate wie Diethylhexylphtalat (DEHP), Mesamoll (ASE) oder Hexamoll (DINCH). Innere Weichmacher sind kovalent in das Molekül eingebunden, bspw. Vinylacetat, Maleinsäure, Ethen, Methylvinylether oder Acrylsäuremethylester.

61 S. SCHNELL, SHASHOUA, YOUNG 2002. Abbildung des Dechlorinationsprozesses, S. 76.

62 Weiße Kristalle auf der Oberfläche eines PVC-Raumanzugs konnten mittels FTIR-Analyse als Phtalatsäure identifiziert werden, s. SCHNELL; SHASHOUA; YOUNG 2002, S. 69 ff. Hier ebenso Alterungsreaktionen von Phtalatweichmachern.

63 WAENTIG 2004, S. 247 f.

Zusammensetzung und Fehlen von Antioxidantien.

FTIR-Identifikation

Hart-PVC: Bei den Proben *VI-1-R1*, *3.1 PVC h*, *3.2 PVC h* und *PVC* handelt es sich um Hart-PVCs. Während *VI-1-R1* ein reines PVC ist, handelt es sich bei *PVC* sehr wahrscheinlich um ein Polyvinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer. Bei der der Probe *IIA-1-R1_Deckel* sowie *3.2 PVC h* handelt es sich vermutlich um ein Polyvinylchlorid-Copolymer.

Weich-PVC: Bei den Proben *VI-1-R2*, *VI-2-R2*, *3.3 PVC w*, *PVC_Kabel* und *PVC_Folie* handelt es sich um Weich-PVCs. Zu erkennen sind die Phtalat-Weichmacher in den Spektren vor allem an den Ring-Absorptionsbanden um 1280 cm^{-1} . Die Weichmacherkonzentrationen können unterschiedlich stark sein (5-50 %). Auf Grund von möglicher Alterung und Auswanderung kann bei älteren Proben keine Aussage zur Menge getroffen werden. Die Identifikation des Weichemachers innerhalb eines Polyvinylchlorids ist schwierig und nicht eindeutig. Ausgewanderte Weichmacher lassen sich einzeln messen und daher eindeutig identifizieren (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 26 f).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Hart-PVC: Durch Abspaltung von Hydrogenchlorid (-H-Cl) werden im Molekül -CH=CH gebildet. Alkene (-C=C-H) sind im Spektrum zwischen 700 und 1000 cm^{-1} zu erkennen. -CH₂ sollte zunehmend weniger werden, -CH-CH oder -CH=CH dagegen zunehmen. -C-Cl-Bindungen sollten abnehmen. In den Spektren der Hart-PVC-Proben ist bei den -C-Cl-Absorptionsbanden um 611 und 680 cm^{-1} mit steigender Alterung eine deutliche Abnahme der Intensität zu sehen. Dagegen ist keine gesteigerte Polyen-bildung zu erkennen. Lediglich nähern sich deren Absorptionsbanden in der Intensität denen der abgenommenen -C-Cl-Banden an, der Größenunterschied der Peaks wird geringer.

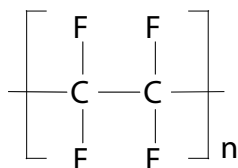
Weich-PVC: Vermutlich zeigen sich mit steigender Alterung weniger intensive Absorptionsbanden bei den Weichmachern. Aufgrund der veränderten Mengenverhältnisse könnten PVC-Banden im Vergleich intensiver werden. Diese Vermutung bestätigt sich beim Vergleich der Weich-PVC-Spektren: Die PVC-Banden -CH und -CH₂ um 3000 cm^{-1} erreichen bei den Proben von 1955 die doppelte Intensität. Die beiden -C-Cl-Banden um $600-690\text{ cm}^{-1}$ überragen deutlich die der von 1985. Diese Intensitätsverschiebung findet wahrscheinlich auf Grund der Abnahme des Weichmachers ab, welche im Spektrum in der geringeren Intensität der Banden von 1955 und den 1960ern um 1720 (-C=O), um 742 cm^{-1} zu sehen ist.

4.10 Polytetrafluorethylen (PTFE)

Proben

3.4 PTFE	Folie, farblos, milchig trüb	1985	ATR
PTFE-Spachtel	Spachtel, weiß, opak	ca. 2010	ATR

Strukturformel



Synthese

Das Polymer Polytetrafluorethylen wird aus dem Gas Tetrafluorethylen synthetisiert. Bei PTFE handelt es sich um ein unverzweigtes, linear aufgebautes Polymer mit stabilen F-C-Bindungen. Im Unterschied zum Polyethylenmakromolekül, das im kristallinen Bereich eine ebene Zickzackform aufweist, ist das PTFE wellenförmig angeordnet, damit die größeren F-Atome Platz finden. Durch diese Anordnung erhält das PTFE seine hohe Beständigkeit, geringe Steifigkeit und Festigkeit. Die Polymerisation von PTFE wird aus dem monomeren Tetrafluorethylen durch thermische Spaltung von Dichlorfluormethan gewonnen. Zusatzstoffe im Anteil

5-40 Volumenprozent werden beigegeben.⁶⁴

Identifikation mittels FTIR

S. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 28.

Alterung

PTFE gilt als äußerst stabil. Studien existieren bisher hauptsächlich unter besonderen Umgebungsbedingungen.⁶⁵ Bei Alterung ist mit Kettenkürzung und Radikalbildung zu rechnen. Wenn Zusatzstoffe auswandern, kann das PTFE brüchig werden.

Alterungsdetektion mittels FTIR

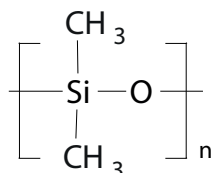
Es ist zu vermuten, dass bei voranschreitender Zersetzung des PTFE CF_2 -Bindungen gespalten werden, was sich in einer Veränderung der Peakhöhen zeigen kann. Alterungserscheinungen sind bei den vorhandenen Spektren nicht zu erkennen.

4.11 Silicon (SI)

Proben

10.1 SI	Stab, farblos, transparent, gegilbt	1985	ATR
Silicon_orange	<i>Rebound 25</i> , Fa. KauPo, orange, opak	2010	ATR
Silicon_Backfolie	Folie, opak, rot	2009	ATR

Strukturformel Polydimethylsiloxan (PDMS)



Silicone sind organische Siliziumoxidpolymere mit Siloxangruppe (Si-O-Si), an deren Siliziumatome organische Gruppen gebunden sind. Die bekanntesten Typen sind dimethyl-, phenyl-, vinyl-, und fluormodifizierter Silikonkautschuk.⁶⁶ Die Gruppen bewirken bestimmte Eigenschaften im Silikon: Methylgruppen bewirken, dass das Silikon wasserabweisend ist, Phenylgruppen erhöhen die Formbeständigkeit in Wärme, Fluorgruppen erhöhen die Beständigkeit gegenüber Kohlenwasserstoffen und Estern.⁶⁷

Synthese

Zuerst wird Silizium aus Sand gewonnen. Als Zweites werden Methylchlorsilane ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) nach der Müller-Rochow-Methode gewonnen. In einem dritten Schritt werden die Cl-Gruppen mittels Hydrolyse durch OH-Gruppen ersetzt. Durch Polykondensation werden die Siloxane polymerisiert, Wasser fällt aus.⁶⁸

Alterung

Insgesamt ist die Si-O-Si-Bindung äußerst beständig gegenüber Umwelteinflüssen. Lichteinwirkung kann zu Radikalbildung und Neuvernetzung von Polysiloxanen führen, welche mechanische Eigenschaften beeinflussen und zu Steifigkeit und Brüchigkeit führen können. Durch photooxidative Prozesse können Polydimethylsiloxane zu Silanol degradieren, wobei CH_3 -Gruppen zu OH-Gruppen reduziert werden und CH_2O abgespalten

64 WAENTIG 2004, S. 316.

65 Studien zur Stabilität und Alterung von PTFE wurden unter Weltraumbedingungen oder *in vivo* als Prothese durchgeführt; Brüchigkeit bei Bestrahlung von PTFE untersuchten AUDOUIN, FAYOLLE, VERDU 2003.

66 WAENTIG 2004, S. 311 f.

67 S. AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE 1985, S. 27.

68 MILLER 2006, S. 292 f.

wird. Vinyl-substitutierte Polysiloxane erfahren eine Neuvernetzung, wobei sich durch partielle Kondensation Dimethylsiloxane bilden können, Säuren oder Ester können abwandern. Phenyltrimethylsiloxane: Die Phenylgruppen können abgespalten und oxidiert werden. Generell: Die Si-O-Bindung wird nicht durch Licht gespalten, es werden auch keine Doppelbindungen gebildet, so dass es zu keiner Farbänderung von Silikonen kommt.⁶⁹ Durch Luftfeuchtigkeit induzierte Hydrolyse der Polysiloxane führt zu Polyalkylsiloxanen und einer Spaltung der Si-O-Bindung. Verbleibende Si-OH-Gruppen können jedoch mit Wasser wieder zu Si-O-Bindungen führen (Silanol-Kondensation). Wasser hat daher hauptsächlich eine Änderung der Kristallinität zur Folge und kann Additive und andere Komponenten herauslösen.⁷⁰

Identifikation mittels FTIR

Die Identifikation der unterschiedlichen Silicone ist schwierig. Mittels FTIR sind keine endständigen -OH-Gruppen zu identifizieren, die auf niedermolekulare PDMS-Produkte hinweisen. Freie Hydroxylgruppen von Harzen sind ebensowenig zu finden. Trimethylsilylgruppen sind hier evtl. vorhanden (s. Anhang 1 - Spektrenkatalog S. 29).

Alterungsdetektion mittels FTIR

Es ist zu vermuten, dass sich bei voranschreitender Alterung im Spektrum die CH_3 -Absorptionsbanden verringern (bei 2990-2890, 1420-1400 und 1280-1250 cm^{-1}). Dadurch befinden sich im Verhältnis mehr Si-O-Si-Bindungen im Molekül (um 1000 cm^{-1}), d. h. die Peaks der entsprechenden Gruppen nähern sich in der Intensität einander an. Dies ist zu beobachten bei der ältesten Probe von 1985: die CH_3 -Peaks sinken, der Peak von Si-O-Si steigt und überragt den sonst stärksten Peak bei ca. 770 cm^{-1} (-Si-C / CH_3).

4.12 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte eine breit gefächerte Datenbank aus FTIR-Spektren von 179 Kunststoffproben aus elf unterschiedlichen Polymerklassen erstellt werden. Innerhalb der Kunststoffklassen konnten mittels FTIR weitere Unterscheidungen getroffen werden. Es sind Spektren unterschiedlich alter und unterschiedlich gealterter Kunststoffe vorhanden, die natürlich gealtert sind. Außerdem können Aussagen zur Alterung der Probe gemacht werden. Es konnten Kenntnisse über die Detektion von Alterungsmechanismen an Kunststoffen in FTIR-Spektren erlangt und spezifische Identifikationsmerkmale zur Unterscheidung von Kunststoffen herausgestellt werden. Der Bereich der Externen Reflexion wurden am Beispiel der Cellulosederivate erarbeitet. Die Kompatibilität mit ATR-Spektren ist gegeben und die Externe Reflexion hat sich als hilfreiche Untersuchungsmethode für Kunstwerke ergeben, bei denen keine Proben entnommen werden können.

Der erste Schritt der Auswertung von Kunststoffspektren ist die Identifikation der Zusammensetzung. Diese ist selbst bei bekannter Stoffklasse nicht ins Detail erschließbar, außer es bestehen Aufzeichnungen der Basispolymer-herstellenden Firma. Die genaue molekulare Zusammensetzung bis zu den einzelnen Copolymeren bei unbekanntem Kunststoffen kann daher nie vollständig von Konservatoren erschlossen werden. Solange es unbekannte Details in den Proben gibt, bewirken sie auch Unbekanntes und solange haben die vorliegenden Auswertungen Grenzen.

Zum Zweiten sind die Spektren in der Literatur nicht vollständig erschlossen. Die Grundlage der vorliegenden Untersuchungen ist der Vergleich von zufälligen Spektren aus Datenbanken, Literatur und selbst gemessenen

69 MILLER 2006, S. 298f.

70 MILLER 2006, S. 302

Spektren. Mit Ausnahme von Spektren, die in der restaurierungsspezifischen Literatur zu finden sind und von Kunstwerken stammen, sind Altersangaben der Kunststoffproben selten. Auch fehlen bei den Spektren Angaben zu spezifischen Zusammensetzungen über die allgemeine Stoffklasse hinaus. Generell kann daher solch ein Vergleich ausschließlich qualitativer Natur sein und ist zufällig. Bei natürlich gealterten Polymeren besteht zunächst Unkenntnis über Art und Fortschritt der Alterung. Welchen Einflüssen und Umweltfaktoren Kunststoffe ausgesetzt waren, kann selbst im selben Depot variieren. Liegt ein Kunststoff bspw. neben einem Objekt, dessen Ausdünstungen seine Alterung begünstigen oder ist er wenig belüftet, ist er stärker und anders gealtert als ein gut belüfteter, einzeln gelagerter Kunststoff gleichen Alters. Restaurierungsmaßnahmen wie die Reinigung der Oberfläche eines Kunststoffs können ebenso beeinflussen, wie schnell der Kunststoff altert, da unter Umständen mehr Angriffsfläche geschaffen wird.

Diese Faktoren spielen eine Rolle beim Vergleich natürlich gealterter Kunststoffe. Der Stand der Degradierung variiert bei den eingemessenen Kunststoffen. Im Gegensatz zu Studien, bei denen künstlich gealtert wird, wurde in dieser Arbeit bewusst zu natürlich gealterten Kunststoffen gegriffen, da dies sinnvoll für eine umfassende Datenbank ist. Zum anderen wurde getestet, inwieweit sich FTIR-Spektrometrie für zufällige Proben aus dem Sammlungsalltag eignet. Ein ganzheitlicher Ansatz für eine Fortsetzung der Studie mit gealterten Kunststoffen wäre zusätzlich hilfreich, um die Änderungen der Spektren bei Alterung zu verfolgen. Bei einer künstlichen Alterung werden die Parameter, die zu den Alterungsreaktionen führen, genau eingestellt, müssen jedoch überlegt angewandt werden (Feuchtigkeit, UV-Strahlung, Zufuhr von Sauerstoff, etc.). Jeder Kunststoff altert individuell nach anderen Reaktionen. Diese können selbst innerhalb einer Kunststoffklasse variieren: Ein Polyetherurethan ist anfälliger für Hydrolyse, während ein Polyesterurethan stärker durch Oxidation zersetzt wird. Eine Studie mit künstlicher Alterung hat ebenso Grenzen und ist sorgfältig auszuwählen. Dennoch werden weitere Studien benötigt, um die Möglichkeiten von FTIR-Spektrometrie weiter auszuschöpfen. Ziel wäre es, eine Datenbank zu erhalten, mit der es möglich ist, Kunststoffproben zeitlich einzuordnen zwischen jüngst produziertem Kunststoff und komplett abgebautem Kunststoff. Dies würde die Erhaltung von Kunststoffen vereinfachen.

Literatur

AG DT. KUNSTSTOFFINDUSTRIE (Hrsg.): *Kunststoffschule*, Frankfurt a. M., 1. u. 3. Aufl., ca. 1955 u. 1960er Jahre

AG DT. KUNSTSTOFF-INDUSTRIE (Hrsg.): *Probensammlung zur Kunststoffkunde*, 7. Auflage, Frankfurt a. M., 1985

ANDORFER, RÜDIGER: *Probleme der Erhaltung von bemaltem und durchgefärbtem PUR-Weichschaum: Konservierung und Restaurierung von „Pietre die Fiume“, Piero Gilardi, 1966*, Dipl. Arbeit Wien 2001 (MS)

AUDOUIN, L.; FAYOLLE, B.; VERDU, J.: *Radiation induced embrittlement of PTFE*, In: *Polymer* 44 (2003), S. 2773–2780

BEERKENS, LYDIA, et al.: *Go with the flow - Conservation of a floating sculpture from 1961 made from Glass Fibre-reinforced Polyester resin*. In: *Plastics - looking at the future and learning from the past*, London 2008, S. 45-51

- BRAHM, MARTIN: *Polymerchemie kompakt, Grundlagen - Struktur der Makromoleküle - Technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme*, Stuttgart 2009
- BRAUN, DIETRICH: *Erkennen von Kunststoffen - Qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln*, München 2012
- BRAUN, DIETRICH: *Kleine Geschichte der Kunststoffe*, München 2013
- BRUKER (Hrsg.): *Application Note # AN113 - IR-Spektroskopische Polymer-Analyse*, Ettlingen, Billerica, Hongkong 2013
- BRUNNER, SUSANNE: *Musterbücher Kunststoffschule. Sammelordner mit in den 1950er Jahren gebräuchlichen Kunststoffen*, Seminararbeit TUM (MS), 2012
- DE GROOT, S.; VAN OOSTEN, THEA B.: *„Green“ plastics in modern and contemporary art, what’s the deal? The identification of „green“ plastics using Fourier Transform Infrared spectroscopy*, In: MUSEUM OF FINE ARTS (Hrsg.): *11th Infrared and Raman Users Group Conference*, Boston, 2014, S. 9-15
- DERRICK, MICHELE; ORDONEZ, EUGENA: *Deterioration of Cellulose Nitrate Sculptures made by Gabo and Pevsner*, In: *Saving the 20th Century: The Conservation of Modern Materials*, Ottawa 1993, S. 169-182
- FOURNIER, ALBAN; LAVÉDRINE, BERTRAND; MARTIN, GRAHAM (Hrsg.): *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections*, Édition du Comité des travaux historiques et scientifiques, 2012
- GOTTWALD, WOLFGANG; WACHTER, GERHARD: *IR-Spektroskopie für Anwender*, Weinheim 1997
- GREMLICH, HANS-ULRICH: *IR-Spektren verstehen. Eine Einführung in die Interpretation von Spektren organischer Verbindungen*, Bruker Optik GmbH 2002
- GÜNZLER, HELMUT; GREMLICH, HANS-ULRICH: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Weinheim 2003
- GUPTA, H; JOHANNABER, F.; et al.: *Kunststoff-Lexikon*, München, Wien 1998
- HAIDER, KATHARINA: *„Plastiktüten“-Studien zum Erhalt von PE-Tragetaschen an den Fahrrädern von Andreas Slominski*, Dipl. Arbeit TU München (MS) 2005
- HESSE, MANFRED; MEIER, HERBERT; ZEEH, BERND: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart 2005
- HOULIHAN, PATRICIA; ORDONEZ, EUGENIA; PRATT, ELLEN: *An Investigation into a transferred Paint/Cast Resin Sculpture by Jean Dubuffet*, In: HEUMAN, JACKIE (Hrsg.): *From Marble to Chocolate - The Conservation of Modern Sculpture*, London 1995, S. 110-120
- KEUNE, PIETER; VAN OOSTEN, THEA: *Chemical Analysis of the Materials used in „Still Life of Watermelons“, Piero Gilardi, 1967*, In: HUMMELEN, IJSBRANDT; SILLÉ, DIONNE (Hrsg.): *Modern Art: who cares?*, Beeldrecht, Amstelveen, 2005, S. 142
- KEUNE, PIETER; VAN OOSTEN, THEA: *Chemical Analysis of the Materials used in „59-18“, Henk Peeters, 1959*, In: HUMMELEN, IJSBRANDT; SILLÉ, DIONNE (Hrsg.): *Modern Art: who cares?*, Beeldrecht, Amstelveen, 2005, S. 51
- KESSLER, KATHRIN: *Celluloid - Ein Werkstoff zersetzt sich*, Dipl.-Arbeit 1999. In: *Kölner Beiträge zur Restaurierung von Kunst- und Kulturgut*, Bd. 13, Köln 2001
- LAGANÁ, ANNA; VAN OOSTEN, THEA;: *Mending broken pieces. Research into methods and materials for adhering broken unsaturated Polyester artworks*, In: BECHTHOLD, TIM (Hrsg.): *Future Talks 2009*, München 2009, S. 71-77
- LITTLEJOHN, DAVID; PETHRICK, RICHARD, et al.: *Degradation Studies of Cellulose Nitrate*, In: *From Marble to Chocolate - The Conservation of Modern Sculpture*, Tate Gallery Conference, London 1995.

- MAIER, RALPH D.; SCHILLER, MICHAEL (Hrsg.): *Plastics Additives Handbook*, München 2009
- MEINCKE, ANGELA, et al.: *Early Cellulose Nitrate Coatings and furniture*, In: *Plastics - looking at the future and learning from the past*, London 2008, S. 3-11
- MILLER, SIMONE: *Silicone in Modern Arts, Part I: Basic knowledge on silicone chemistry*, In: ZKK Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 20. Jg. 2006, Heft 2, S. 291-308
- MITCHELL et al.: *Assessment of historical polymers using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy with principal component analysis*, Heritage Science 2013
<http://www.heritagesciencejournal.com/content/1/1/28>
- NAIDU, SANJIV, H.: *Oxidation of Silicone Elastomer Finger Joints*, In: The Journal of Hand Surgery, Vol. 32A No. 2, 2007
- OLDFIELD, D.; SYMES, T.: *Long Term Natural Ageing of Silicone Elastomers*, In: Polymer Testing, 15 (1996), S. 115-128
- PRICE, BETH A.; PRETZEL, BORIS ET AL.: *Revised JCAMP-DX Spectral File Format for Submission to the Infrared & Raman Users Group (IRUG) Spectral Database*, September 2013
<http://www.irug.org/uploads/documentation/irug-jcamp-dx-revised-white-paper-text-only-with-2b-version-1-26-sept-2013.pdf>, Stand Februar 2015
- PRETSCH, ERNÖ; BÜHLMANN, PHILIPPE ET AL.: *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Berlin 2010
- SCHNELL, ULRICH; SHASHOUA, YVONNE; YOUNG, LISA: *Deterioration of Plasticized PVC components in Apollo spacesuits*, In: *Plastics in Art - History, Technology, Conservation*, Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut Bd. 15, 2002, S. 69-79
- SCHRADER, BERNHARD: *Infrared And Raman Spectroscopy*, Weinheim 1995
- SHASHOUA, YVONNE: *Conservation of Plastics. Materials science, degradation and preservation*, Burlington 2008
- SZYCHER, MICHAEL (Hrsg.): *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2. Auflage, Boca Raton 2013
- PLASTICS EUROPE DEUTSCHLAND E. V. (Hrsg.): *Kunststoff-Probensammlung*, Frankfurt a. M., 2015
- POUCHERT, CHARLES J.: *The Aldrich Library of Ft-Ir Spectra*, Milwaukee, Wisconsin 1985
- VAN OOSTEN, THEA: *Crystals and Crazes: Degradation in Plastics due to Microclimates*, In: *Plastics in Art - History, Technology, Conservation*, Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut Bd. 15, 2002, S. 80-88
- VAN OOSTEN, THEA (Hrsg.): *PUR facts, Conservation of Polyurethane Foam in Art and Design*, Amsterdam 2011
- VERBAND KUNSTSTOFFERZEUGENDE INDUSTRIE E.V. (Hrsg.): *Kunststoff-Probensammlung*, Frankfurt a. M., 2004
- VETTER, WILFRIED; SCHREINER, MANFRED: *Characterization of pigment-binding media systems - comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission FTIR microscopy*, 9th IRUG conference in Buenos Aires, March 2010
- WAENTIG, FRIEDRIKE: *Kunststoffe in der Kunst. Eine Studie unter konservatorischen Gesichtspunkten*, Dissertationsschrift der Otto-Friedrich-Universität Bamberg 2002, Petersberg 2004
- WOEBCKEN, WILBRAND (Hrsg.): *Kunststofflexikon*, München, Wien 1998

Datenbanken im Internet

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST): *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*, http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi

INFRARED AND RAMAN USER GROUP (IRUG): *Spectral Database*, <http://www.irug.org/search-spectral-database>

Anhang 1

5 Spektrenkatalog

Die Spektren aller Einzelproben liegen als pdf-Dokumente auf der beigelegten DVD vor. Dort sind die Peaks mit den zugehörigen Wellenzahlen gekennzeichnet. Im vorliegenden Spektrenkatalog wird eine allgemeine Erläuterung der für eine Stoffklasse spezifischen Bandbreiten gegeben und die Intensität der Peaks sowie die absorbierenden Molekülbindungen erläutert. Diese Interpretationshilfe dient dem Lesen von FTIR-Polymer-Spektren.

Folgende Angaben sind aufgelistet:

Die **Bindung** gibt an, welcher Bereich des Moleküls bei Absorption der IR-Strahlung zur Schwingung angeregt wird. Der **Bereich** gibt die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ an, zwischen denen sich ein Peak befindet. $\tilde{\nu}$ ist der Kehrwert der Wellenlänge der IR-Strahlung, die eine Molekülbindung absorbiert. Der **Modus** gibt die Art der Schwingung an, zu der eine Molekülbindung bei Absorption der IR-Strahlung angeregt wird. Die **Intensität** charakterisiert die relative Menge an IR-Strahlung, die eine Molekülbindung im Verhältnis zur absorbierten Gesamtmenge im Molekül absorbiert; sie zeigt an, wie stark die Bindung im Vergleich zu den übrigen Bindungen schwingt, und wird eingeteilt in fünf Stufen: s (strong), m (middle), w (weak) sowie die Zwischenstufen s-m und m-w. Die Gesamtheit der Informationen ist spezifisch für eine Stoffklasse der Polymer und identifiziert oftmals Unterschiede innerhalb der Stoffklasse oder spezifische Polymerprodukte.

Inhalt

5.1 Cellulosederivate	2
5.1.1 Cellulose, Alkalizellulose, Cellulosehydrat, Natriumcellulosexanthogenat	2
5.1.2 Cellulosetriacetat	4
5.1.3 Cellulosenitrat, Kollodiumwolle, Celluloid, Kampfer	6
5.2 Phenoplaste und Aminoplaste	9
5.2.1 Harnstoffharz	9
5.2.2 Melamin-Formaldehyd	10
5.2.3 Phenolharz	11
5.3 Polyacrylate	13
5.4 Polyamid und lineare Polyurethane	15
5.4.1 Polyamid	15
5.4.2 Lineare Polyurethane	16
5.5 Polyester	17
5.5.1 Polycarbonate	17
5.5.2 Ungesättigte Polyesterharze	18
5.6 Polyolefine	20
5.6.1 Polyethylen	20
5.6.2 Polypropylen	22
5.7 Polystyrol	23
5.8 Polyurethan, vernetzt	24
5.9 Polyvinylchlorid	26
5.10 Polytetrafluorethylen	28
5.11 Silicone	29

5.1 Cellulosederivate

5.1.1 Cellulose, Alkalicellulose, Cellulosehydrat, Natriumcellulosexanthogenat

Mikrokristalline λ -Cellulose

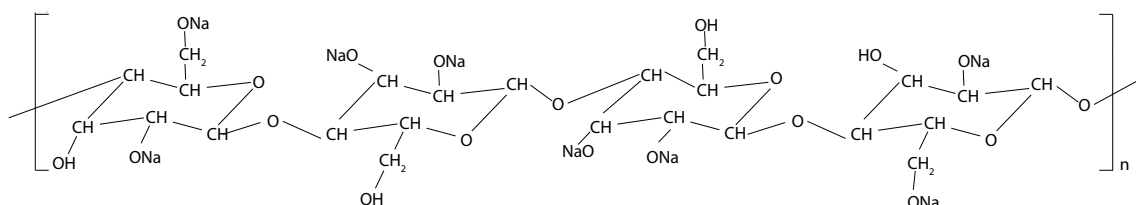
Natürlich auftretende Cellulose ist λ -Cellulose (Cellulose I)¹, die hauptsächlich kristallin vorliegt (zu ca. 70 %). λ -Cellulose (Cellulose II) ist mit Basen behandelte natürliche Cellulose (z. B. Cellulosehydrat) und vorherrschende Form der regenerierten Cellulose. Zur Identifikation des Ursprungs der Cellulose (Holz, Baumwolle, etc.) sollten mikroskopische Verfahren angewandt werden. Der schwache Peak bei 1630 cm^{-1} ist auf absorbiertes Wasser zurückzuführen.

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
OH	3200-3400	Streckschw.	m-s	
CH ₂	2940-2915	antisymmetr. Streckschw.	w	angeschmiegt an CH 2890-2880
CH	2890-2880	Streckschw.	w	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	w	angeschmiegt an CH 2890-2880
CH ₂	1480-1430	Deformationsschw.	m-w	
CH	1390-1350	Deformationsschw.	m-w	
OH	1380-1300	Deformationsschw.	w	ebene Schwingung
CH ₂	1330-1300	Deformationsschw.	m-w	
C-O-C	1170-1130	Streckschw.	m	
CO	1100-1000	Streckschw.	s	mehrere Peaks bei 1000-1200
OH	750-650	Deformationsschw.	w	nicht-ebene Schwingung

Bei den Cellulosederivaten erscheint der OH-Peak um $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ in der Regel schwächer als bei reiner Cellulose (m-w statt m-s), da an der Stelle stattdessen die reaktiven Gruppen am Cellulosemolekül anknüpfen. Schwächer erscheint auch die CH₂-Bindung bei $1480\text{-}1430$ (w) und die C-O-C-Bindung bei $1170\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ (m-w).

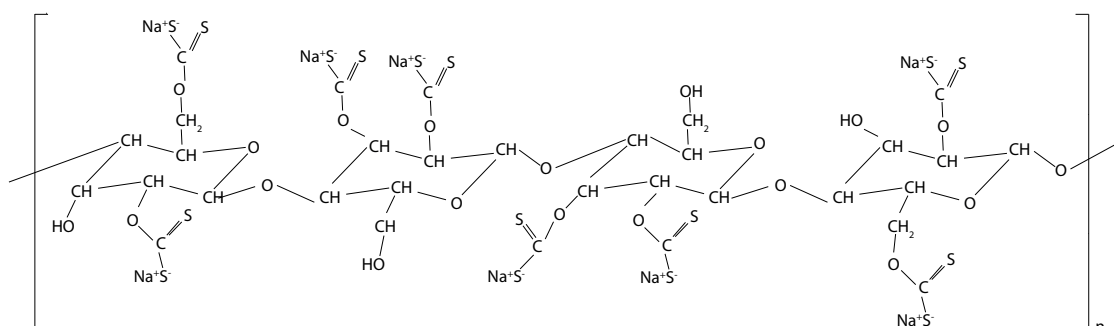
Alkalicellulose

Unterschied zur Cellulose: NaO



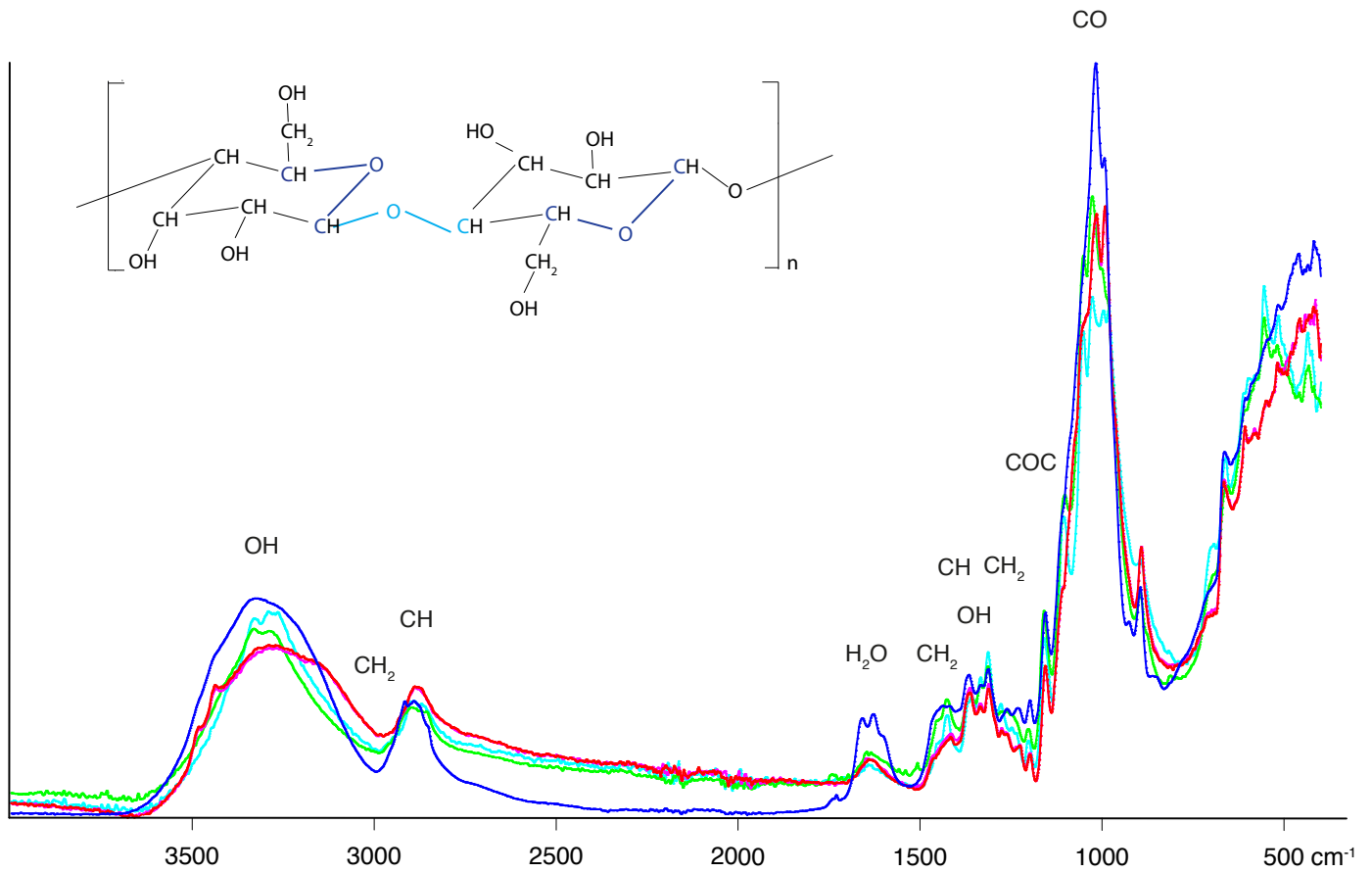
Natriumcellulosexanthogenat

Unterschied: NaS und C=S



1 Auch λ -Cellulose genannt, ist im Gegensatz zu β - oder γ -Cellulose die langkettigste Cellulose.

Spektren verschiedener Cellulosederivate, vektornormiert; bezeichnet sind die Molekülbestandteile der Cellulose. Zur Unterscheidung sind die Molekülbindungen -C-O- und -C-O-C- farblich hervorgehoben.



Unbekannt_Folie	Cellulosehydrat-Folie, transparent	2014
IB-1-R2	Alkalizellulose-Fasern, weiß	1955
IB-1-R3	Natriumcellulose-Xanthogenat-Fasern, orange	1955
Zellstoff	Küchenrolle, weiß	2013
IIA-1-R1	Kollodiumwolle, Fasern, weiß	1955

5.1.2 Cellulosetriacetat

Cellulose kann mono-, di- oder triacetyliert sein. Selbst bei Triacetaten verbleiben unsubstituierte OH-Gruppen (um 3450 cm^{-1}). Schwache CH-Banden um 3100 und 3000 cm^{-1} können auf Weichmacher hinweisen. Celluloseacetat ist von Polyvinylacetat (PVA) klar durch die CO-Absorption um 1052 cm^{-1} zu unterscheiden. Die Acetatstrukturen sind charakterisiert durch die CH-Bande um 1380 sowie den starken C=O und CO-Banden um 1740 und 1240 cm^{-1} .²

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
CH ₃	2975-2950	antisymmetr. Streckschw.	w	
CH ₂	2940-2915	antisymmetr. Streckschw.	w	
CH	2890-2880	Streckschw.	w	
CH ₃	2885-2865	symmetr. Streckschw.	w	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	w	
C=O	1750-1740	Streckschw.	s	
CH ₂	1480-1430	Deformationsschw.	w	
CH ₃	1465-1440	Deformationsschw.	w	
CH ₃	1380-1360	Deformationsschw.	m	intensiver aufgrund der Nähe zu C=O
CH ₂	1330-1300	Deformationsschw.	m-w	
CO	1250-1200	Streckschw.	s	mit Acetatrest CH ₃
C-O-C	1170-1130	Streckschw.	m	
CO	1100-1000	Streckschw.	s	

Celluloseacetobutytrat

Folgende Peaks sind intensiver als bei Celluloseacetat:

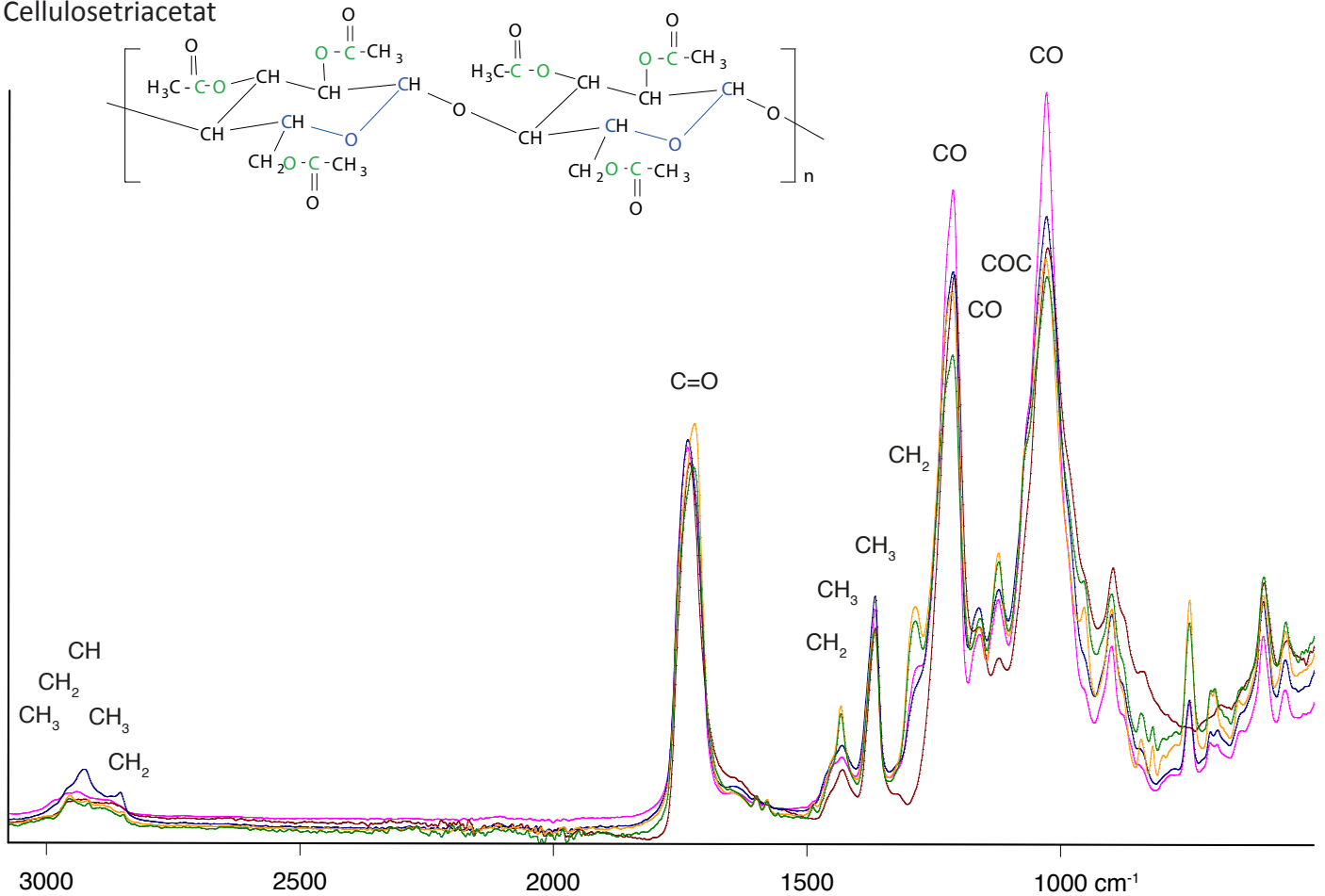
<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>
CH ₃	2975-2950	antisymmetr. Streckschw.	m
CH ₂	2940-2915	antisymmetr. Streckschw.	m
CH ₃	2885-2865	symmetr. Streckschw.	m-w
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	m-w
CH ₂	1480-1430	Deformationsschw.	m-w
CH ₃	1465-1440	Deformationsschw.	m-w

Die Acetat- und Butyratkomponenten haben Absorptionsbanden um 1220 (Acetat) und 1160 (Butyrat). Die Intensität der beiden Banden hängt von der relativen Konzentration der Methyl- und Butylester ab. Reflexionsspektren zeigen die Absorptionsbande von Butyratester deutlicher als ATR-spektren (s. Acetyl-Celluloid).

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
CO	1175-1145	Streckschw.	s	mit Butyratrest (CH ₂) ₃ -CH ₃
C-O-C	1170-1130	Streckschw.	w	

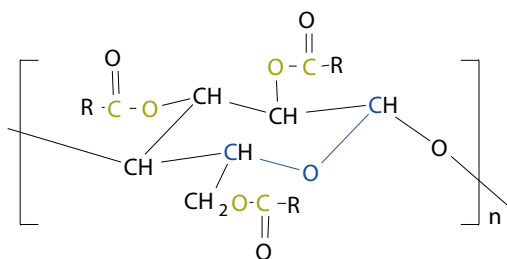
² Vgl. Celluloseacetat-Spektren bei BRAUN 2012, S. 106; SHASHOUA 2008, S. 256 (Filmnegativ von 1950); POUCHERT 1985, SDBS sowie Celluloseacetobutytrat bei POUCHERT 1985.

Cellulosetriacetat



IIB-1-R1	Granulat, orange, transparent	1955
IIB-2-R1	Granulat, orange, transparent	1960er
Schnuersenkelende	Folie, farblos, transparent	2005
Zigarettenfilter	Fasern, weiß, opak	2013
5.1_CA	Stäbchen, schwarz, opak	1985

Celluloseacetobutyrat



R: CH₃ oder CH₂-CH₂-CH₂-CH₃

5.1.3 Cellulosenitrat, Kollodiumwolle, Celluloid, Kampfer

Cellulosenitrat

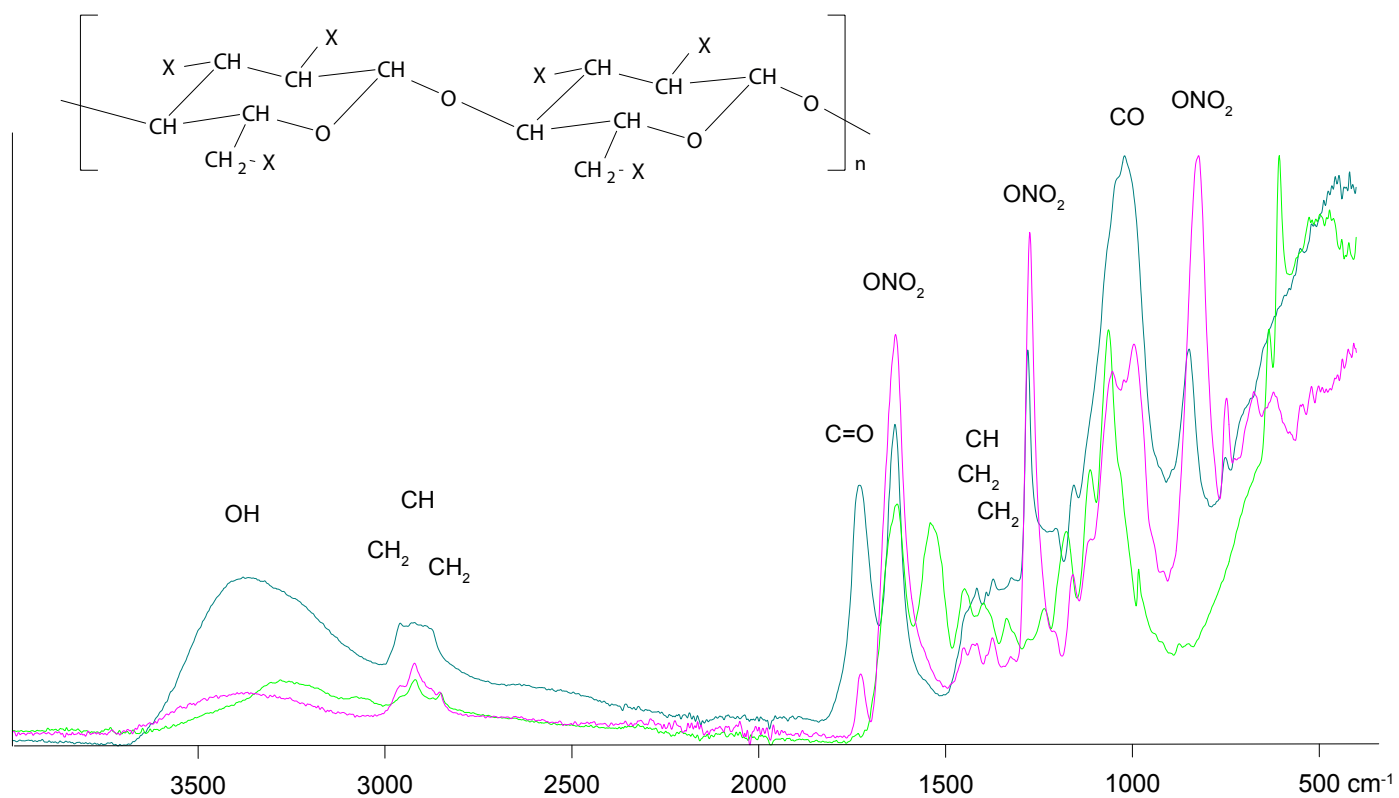
Die Anzahl der durch Nitratestergruppen substituierten Hydroxylgruppen variiert je nach Nitriergrad. Die höchste Nitratester-Konzentration hat Trinitrat.

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
CH ₂	2940-2915	antisymmetr. Streckschw.	w	
CH	2890-2880	antisymmetr. Streckschw.	w	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	w	
ONO ₂	1660-1625	antisymmetr. Streckschw.	s	NO ₂
CH ₂	1480-1430	Def.schw.	w	
CH	1390-1350	symmetr. Streckschw.	w	
CH ₂	1330-1300	Def.schw.	w	
ONO ₂	1285-1270	symmetr. Streckschw.	s	NO ₂
C-O-C	1170-1130	Streckschw.	m	zwischen den Celluloseringen
CO	1100-1000	Streckschw.	m-s	innerhalb der Celluloseringe
ONO ₂	870-830	Streckschw.	s	ON

Kampfer

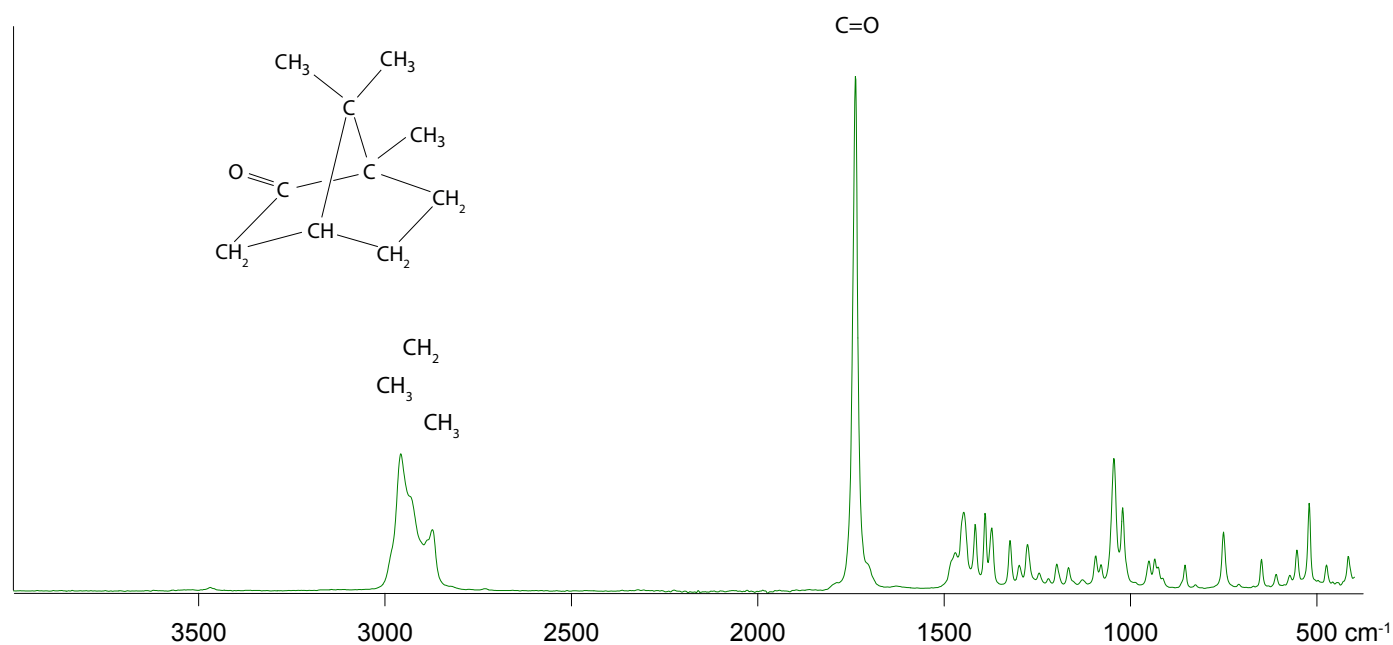
<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
CH ₃	2975-2950	antisymmetr. Streckschw.	m	
CH ₂	2940-2915	antisymmetr. Streckschw.	m	
CH ₃	2885-2865	symmetr. Streckschw.	m-w	
C=O	1750-1740	Streckschw.	s	

Cellulosenitrat



Tischtennisball, Joola Super, weiß, opak 2013
 IIA-2-R4c, Stababschnitt Füllfederhalter, grau, opak 1960s
 Cellulosenitrat Fotonegativ, Nazioffizier 1940s

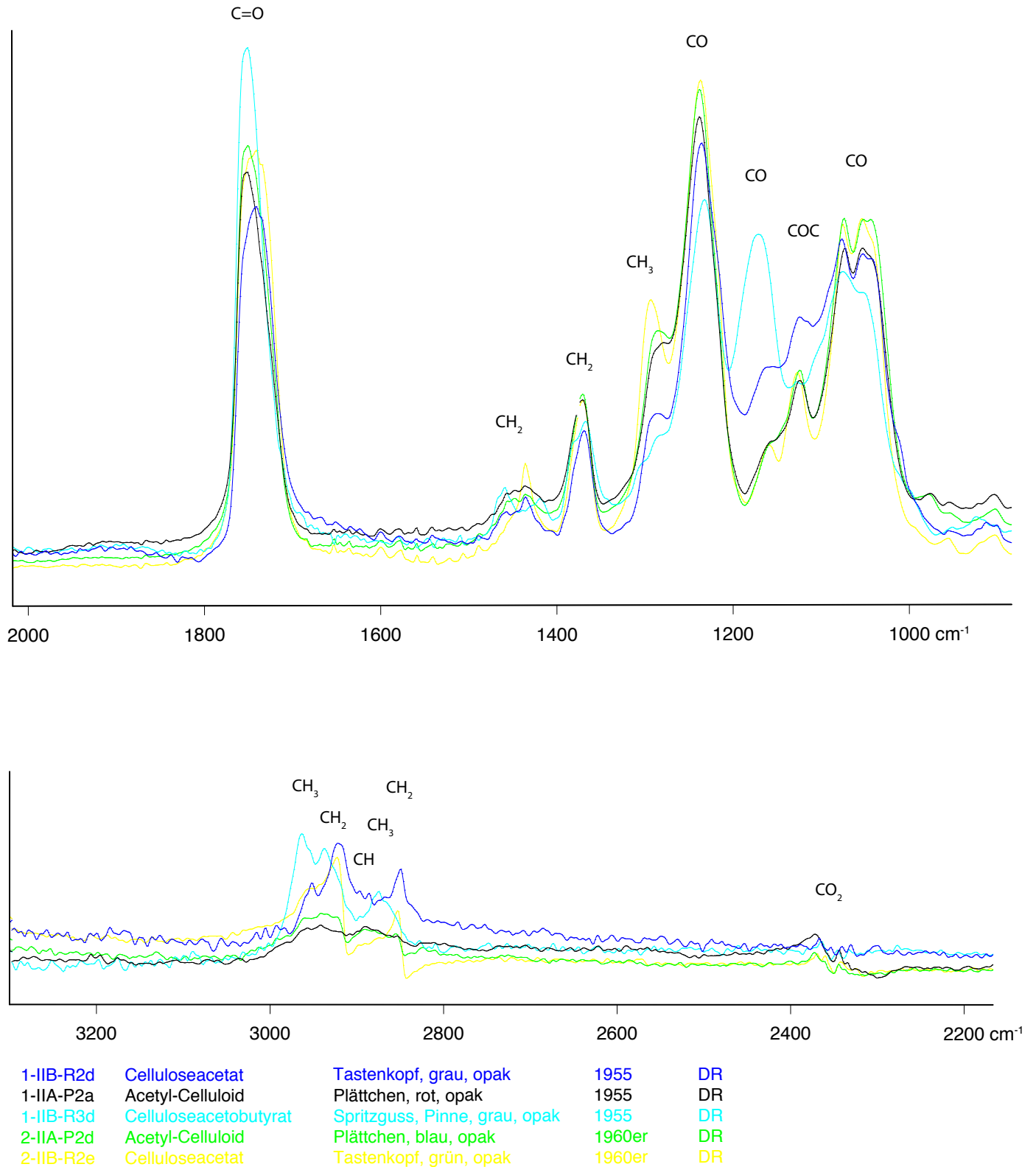
Kampfer



Kampfer echt, Fa. Gerhard Eggebrecht Vegetabilien 2006

5.1.4 Acetyl-Celluloid

Strukturanalyse siehe Celluloseacetat und Kampfer. Die Spektren sind in externer Reflexion gemessen und wurden mittels der Kramers-Kronig-Transformation in Absorptionsspektren umgerechnet und anschließend normiert. Zwischen Acetyl-Celluloid und Celluloseacetat besteht kaum ein Unterschied. Zwischen Celluloseacetat und Celluloseacetobutyrat kann in Reflexionsspektren deutlicher unterschieden werden.



5.2 Phenoplaste und Aminoplaste

5.2.1 Harnstoffharz

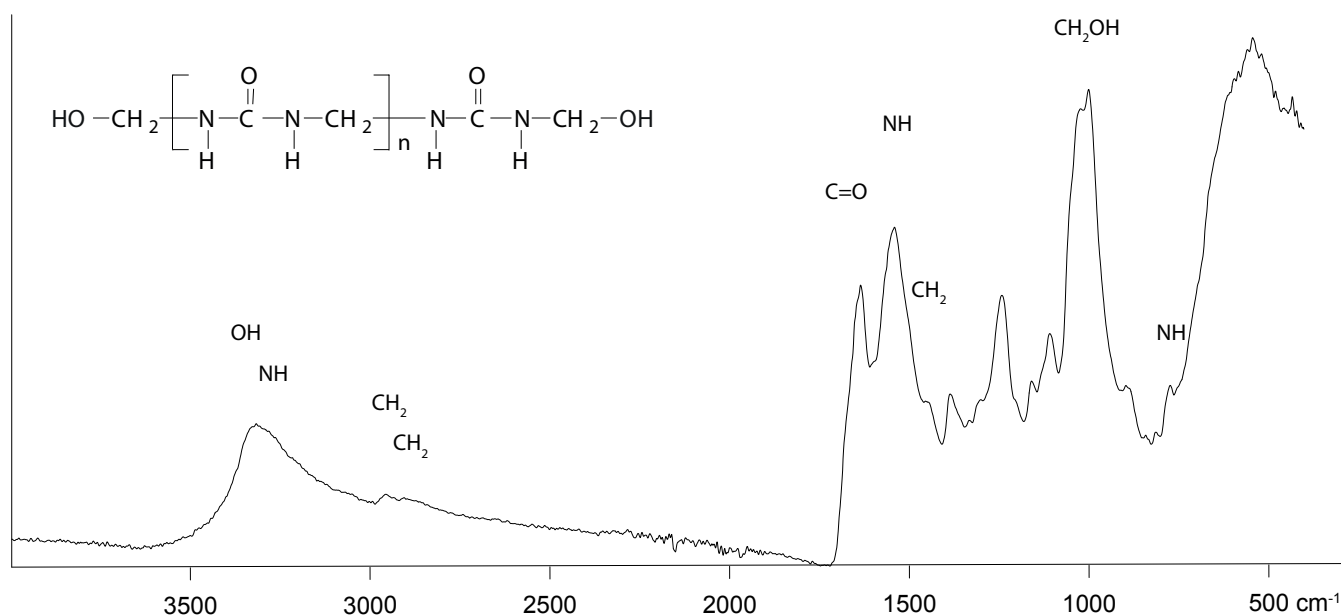
Harnstoffharze können linear oder vernetzt auftreten. Ihre Spektren haben ein ähnliches Erscheinungsbild und werden davon bestimmt, welches Massenverhältnis von Urea zu Formaldehyd vorliegt (im Normalfall besteht ein Formaldehyd-Überschuss). Bei Quervernetzung (normalerweise durch Erhitzung in saurem Umfeld) bilden sich Dimethyletherbrücken (bei 1175, 1100 und 840 cm^{-1}). Ein komplett quervernetztes Harnstoffharz enthält Methyletherbrücken (bei 1443 und 1136 cm^{-1}), deren Absorptionsbanden jedoch auf Grund von Überlappungen kaum zu identifizieren sind.³ Bei Quervernetzung bilden sich NH_2 -Gruppen mit Absorptionsbanden um 1570-1650 cm^{-1} , die bei vollständiger Vernetzung wieder zurück gehen.

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
OH	3400-3300	Streckschw.	m	*
NH	3350-3250	Streckschw.	m	
CH_2	2980-2920	antis. Streckschw.	w	
CH_2	2920-2850	symmetr. Streckschw.	w	
C=O	1680-1630	Streckschw.	s	
NH	1570-1515	Deformationsschw.	s	Amide II (C-N kombiniert mit N-H)**
CH_2	1460- 1420	Deformationsschw.	m-w	
CH_2OH	1020-1000	Deformationsschw.	m-s	***
NH	750-680	Deformationsschw.	m-w	

* Die OH-Absorptionsbande um 3400-3300 cm^{-1} von CH_2OH wird von der NH-Streckschwingung überlappt und vergrößert. Bei Quervernetzung wird die Absorptionsbande um 3300 schwächer und schmaler, während die Methylolgruppe um 1010 cm^{-1} intensiver wird.

** Die Amide II-Bande bei 1540 stammt überwiegend von der -NH-Deformationsschwungung, aber auch von -C=O- und -C-N-Schwungungen.

*** Die Anwesenheit von Methylol (-N- CH_2 -OH-) bzw. Hydroxymethylgruppen (- CH_2 -OH-) wird meist an der starken Absorptionsbande um 1010 cm^{-1} bestimmt. Bei Quervernetzung sinkt die Intensität der Bande und die -OH-Bande um 3400-3300 cm^{-1} wird intensiver.

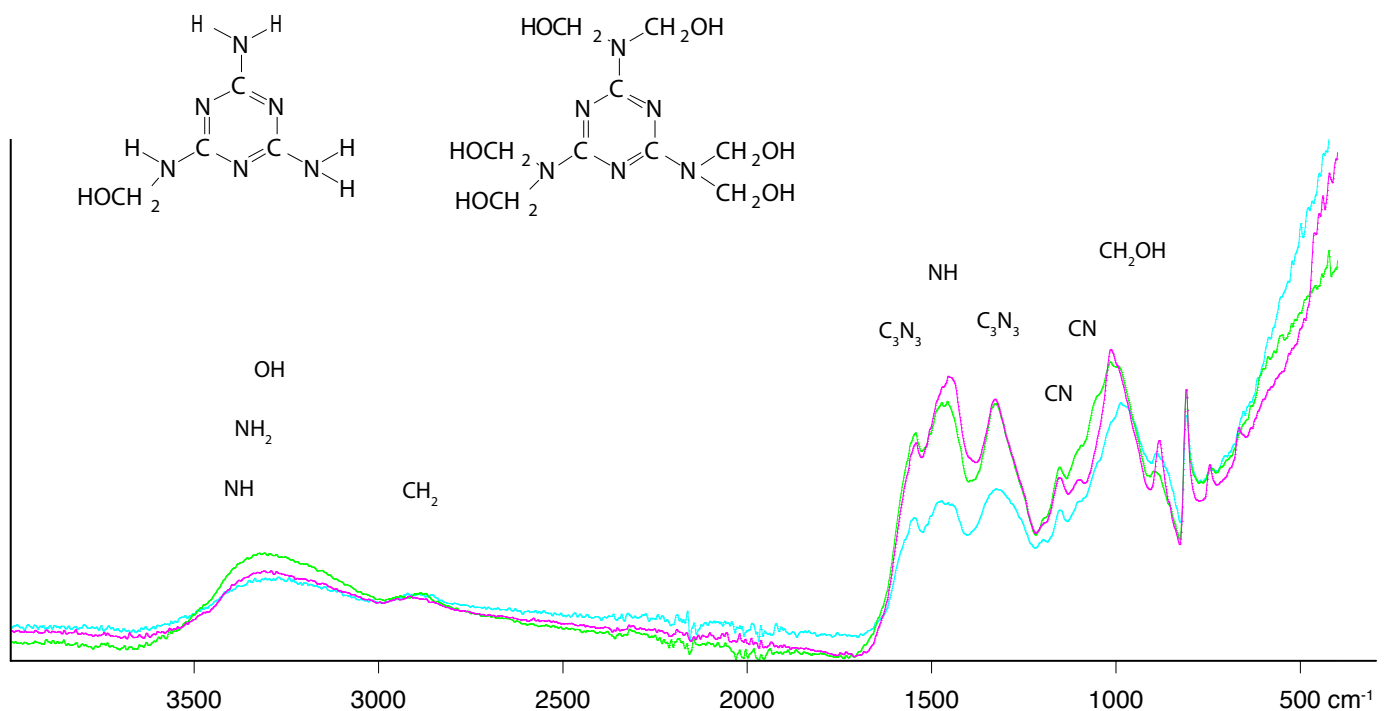


5.2.2 Melamin-Formaldehyd

Melamin-Formaldehyd kann durch Erhitzen vernetzt werden. Bei der Vernetzung vermindern sich die OH-Banden der Methylol-Gruppen (N-CH₂-OH) bei 3400 und 1000 cm⁻¹, und eine Etherbande erscheint bei 1060 cm⁻¹. Die vorherrschende Vernetzungsverbindung ist eine Dimethyletherbrücke (H₃C-O-CH₃).

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
NH	3500-3300	Streckschw.	m	
NH ₂	3500-3100	antis. Streckschw.	w	
OH	3400-3300	Streckschw.	m-w	Methylolgruppe N-CH ₂ OH*
CH ₂	2980-2920	antis. Streckschw.	w	
CH ₂	2920-2850	symmetr. Streckschw.	w	
NH ₂	1680-1640	Def. Schw.	w	
C ₃ N ₃	1580-1520	Streckschw.	s	Triazine-Ring
NH	1540-1480	Def. Schw.	s	
CH ₂	1460-1420	Def. Schw.	w	
C ₃ N ₃	1450-1350	Streckschw.	m-w	Triazine-Ring
CN	1250-1020	Streckschw.	m-w	
CH ₂ OH	1020-1000	Deformationschw.	m-s	Methylolgruppe N-CH ₂ OH

* Die OH-Absorptionsbande um 3400-3300 von CH₂OH wird von der NH-Streckschwingung überlappt und vergrößert.



Kinderteller_nocheinmal Jour Paris Maisy, weiß, opak 2012 ATR

Tasse_Melamin PS Melamin, hellblau, opak ca. 1960er ATR

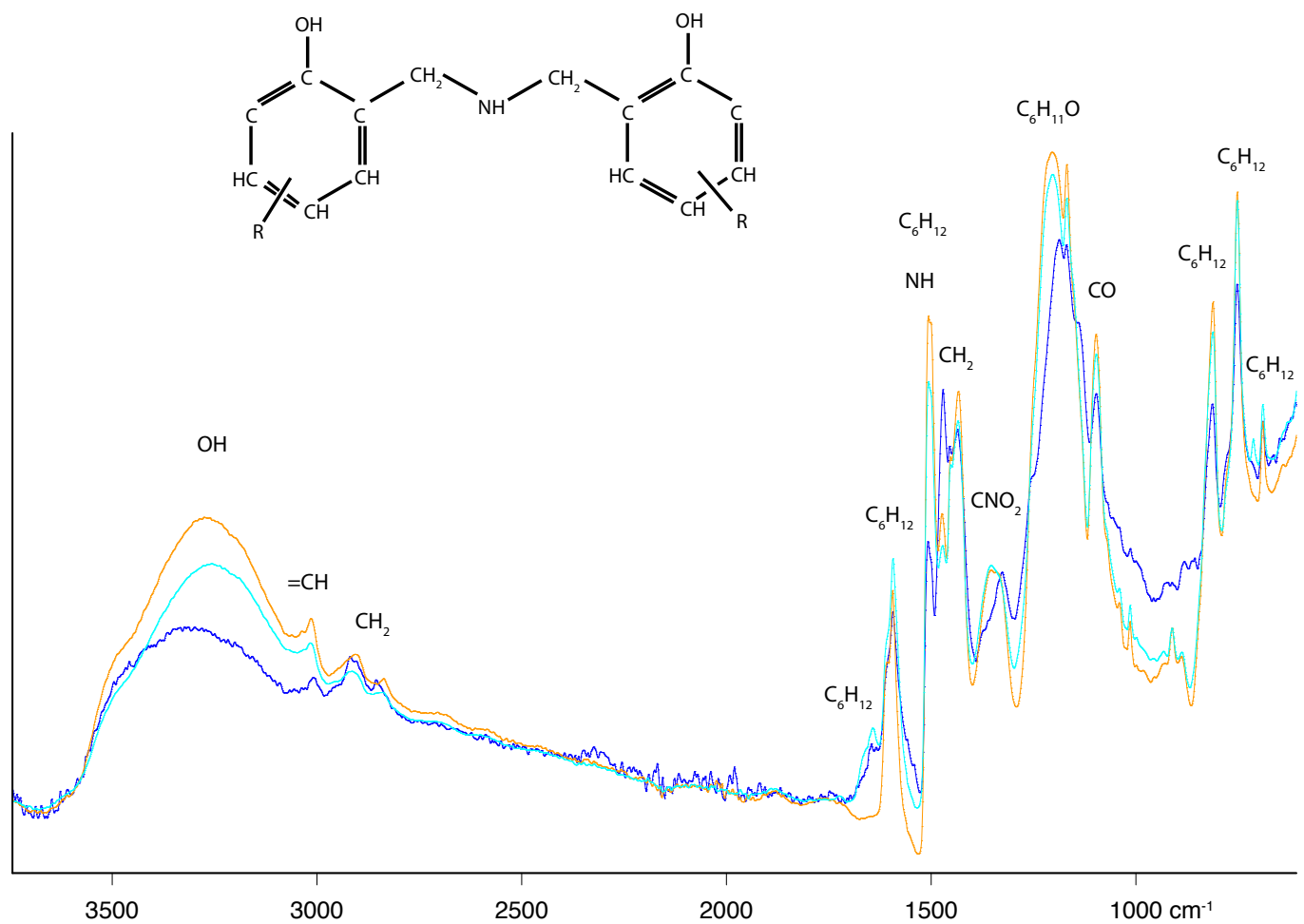
7.1_PFuMF_weiß_nochmal Oberseite: Melamin MF, weiß, geprägt 1985 ATR

5.2.3 Phenolharz

Novolak-Harz

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
OH	3261	Streckschw.	m-w	
=CH	3150-3000	Streckschw.	w	
CH ₂	3000-2840	antis. u. symmetr. Streckschw.	m-w	
C ₆ H _n	1600-1320	Streckschw.	m	Benzolring
NH	1580-1500	Def-Schw.	m	
CH ₂	1420-1460	ebene Def.-Schw.	m-s	
C ₆ H _n -O	1209	ebene Def.-Schw.	s	Benzolring-O
C-O	1095	Streckschw.	m-s	

Bei den mit C₆H_n bezeichneten Absorptionsbanden im Spektrum handelt es sich um Benzolringe, die entweder mono-, di- oder trisubstituiert sein können.⁴



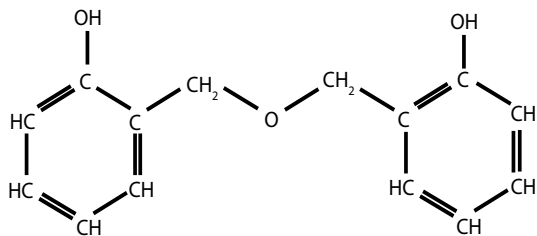
VII-1-R1	Phenolharz Novolak, Klumpen, rot, transparent	1955	ATR
VII-2-R1	Phenolharz Novolak, Klumpen, rot, transparent	1960er	ATR
Pfeifenmundstueck_nochmal	schwarz, opak	1960er	ATR

Phenolharz aus Phenol oder m-Kresol

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
freies -OH	2650-3590	Streckschw.	w-m	
OH	3261	Streckschw.	w	
=CH	3150-3000	Streckschw.	w	
CH ₂	3000-2840	antis. u. symmetr. Streckschw.	m-w	
C ₆ H _n	1600-1320	Streckschw.	m-w	Benzolring
CH ₂	1420-1460	ebene Def.-Schw.	m-s	
C ₆ H _n -O	1209	ebene Def.-Schw.	m-s	Benzolring-O
C-O	1095	Streckschw.	m-s	
C=CH	700-990	Streckschw.	s/m-s	Alkene

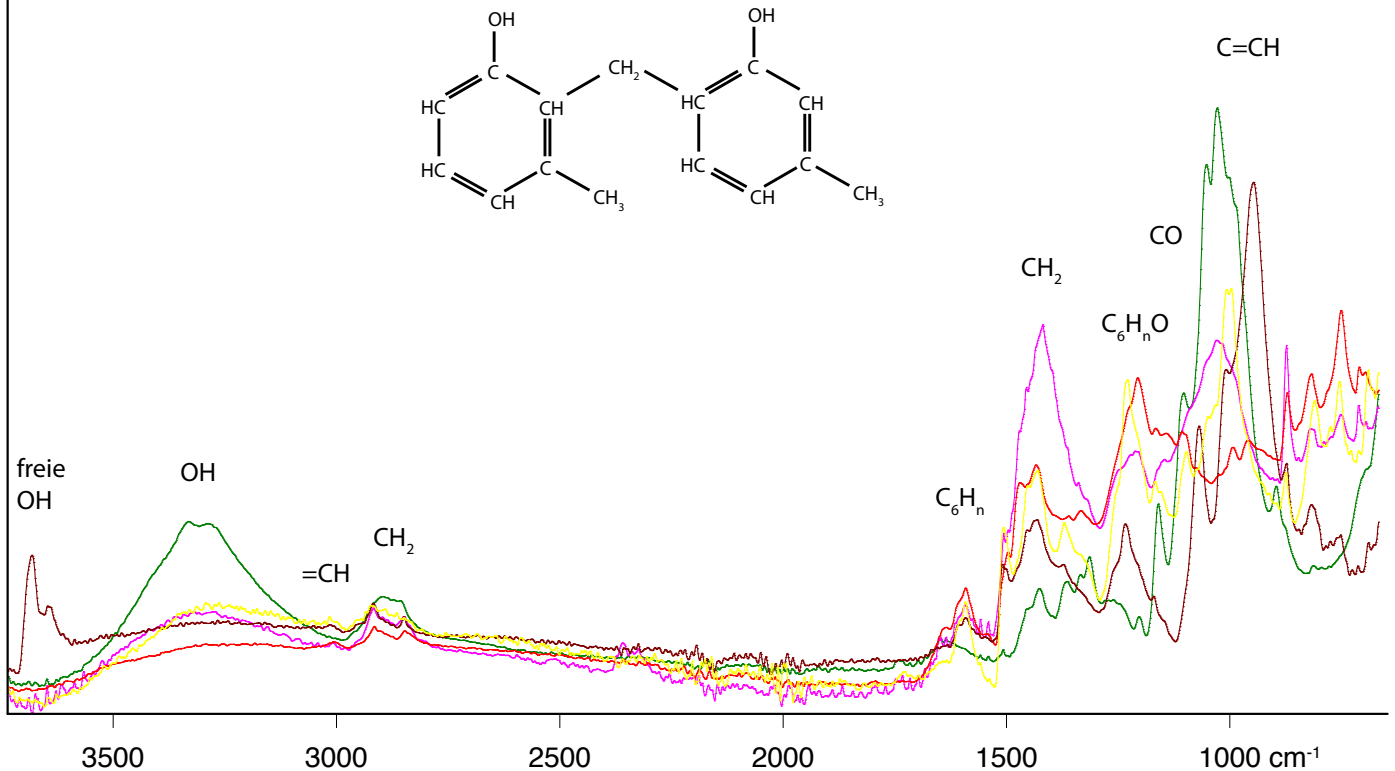
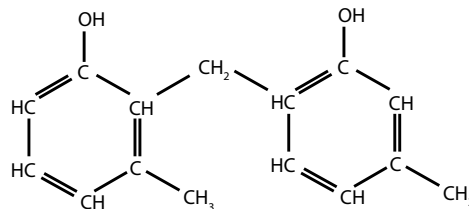
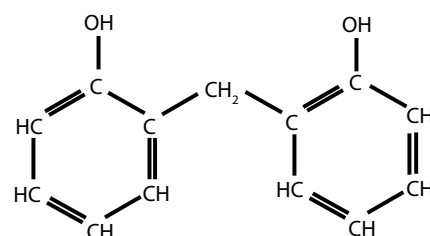
Zusätzlich zu beachten sind die Absorptionsbanden der Cellulose, die hier nicht aufgeführt sind.

Resit a)



m-Kresol-Formaldehyd

b)



VII-1-R2 Div. Phenolharzpressmassen, Krümel, braun

1955 ATR

VII-1-R3 Div. Phenolharzpressmassen, Krümel, hellbraun m. dunklem Rand

1955 ATR

6.1_PF Stäbchen, schwarz, opak

1985 ATR

PF_nochmal Phenolharz-Stäbchen, schwarz, opak

2004 ATR

Zellstoff Fa. dm, Küchenrolle, Recycling, weiß, geprägt

2013 ATR

5.3 Polyacrylate

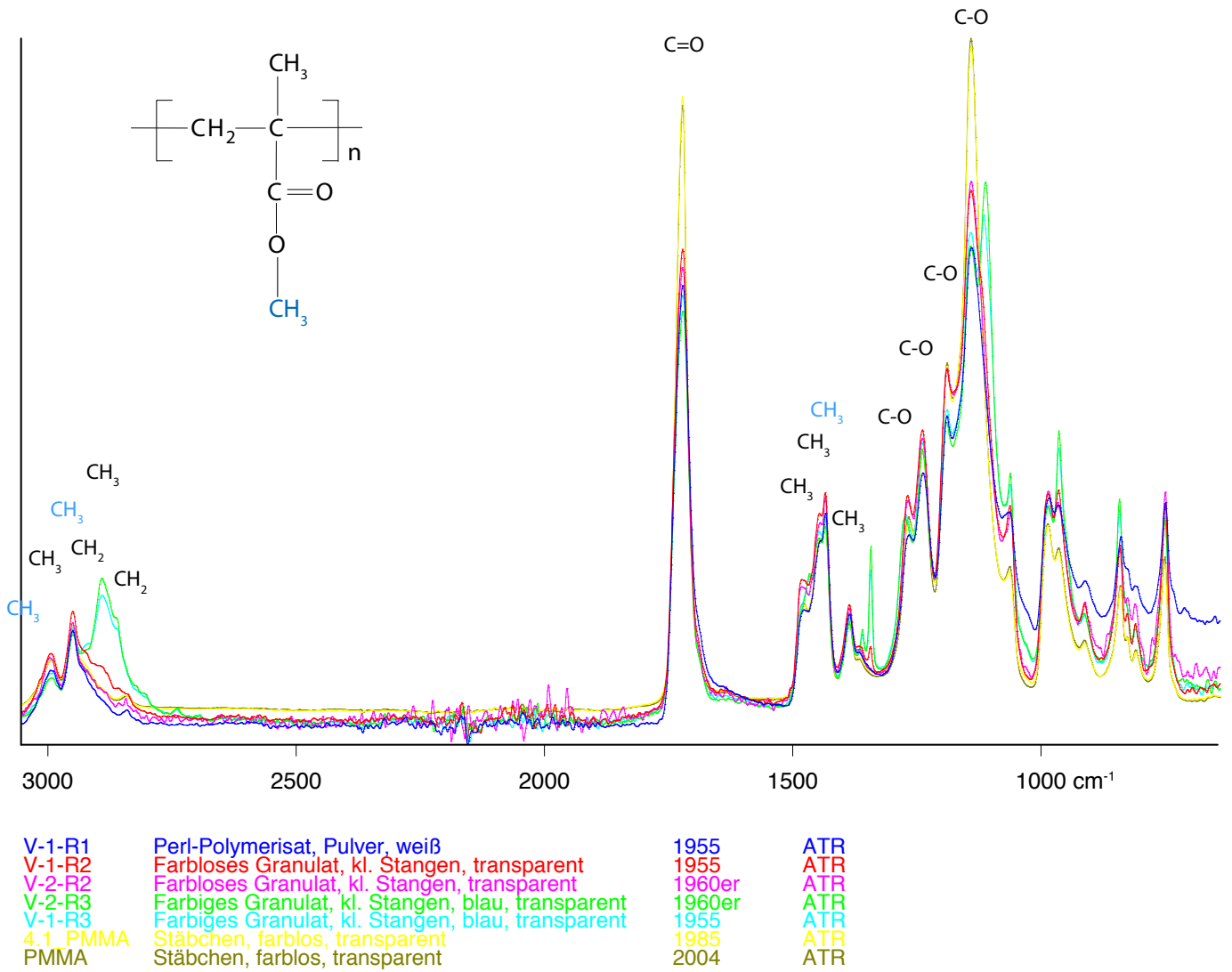
Polymethylmethacrylat

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
CH ₃	3010-2980	antis. Streckschw.	m-w	O-CH ₃
CH ₃	2975-2950	antis. Streckschw.	m-w	C-CH ₃
CH ₃	2950-2890	symmetr. Streckschw.	m-w	O-CH ₃
CH ₃	2890-2850	symmetr. Streckschw.	m-w	C-CH ₃
CH ₂	2940-2915	antis. Streckschw.	w	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	w	
C=O	1730-1725	Streckschw.	s	
CH ₃	1480-1440	antis. Deformation	m-w	C-CH ₃
-CH ₂ -	1480-1440	Deformationsschw.	w	
CH ₃	1450-1430	antis. Deformation	m-w	C-CH ₃
CH ₃	1440-1420	symmetr. Deformation	m-w	O-CH ₃
CH ₃	1390-1370	symmetr. Deformation	w	C-CH ₃
C-O	1275-1265	Streckschw.	m	einfaches Polyalkylmethacrylat*
C-O	1250-1230	Streckschw.	m-s	
C-O	1200-1180	Streckschw.	m-s	einfaches Polyalkylmethacrylat*
C-O	1160-1140	Streckschw.	s	

Bei Polymethylmetacrylat können verschiedene taktische Sequenzen vorkommen. Die relative Konzentration an isotaktischen, syndiotaktischen und ataktischen Sequenzen beeinflussen das gesamte Erscheinungsbild und die Intensität von schwächeren Absorptionsbanden. Bspw. erscheint die Bande bei 1064 cm⁻¹ bei syndiotaktischem und ataktischem Material, nicht jedoch im Spektrum von isotaktischen Polymeren. Da die meisten PMMA radikalisch polymerisiert werden, überwiegen meist die syndiotaktischen Sequenzen.⁵

*Einfache Poly-Alkyl-Methacrylate können an zwei scharfen C-O Doppelpeaks um 1270 und 1240 sowie bei 1190 und 1150 cm⁻¹ und einer schwächeren Absorptionsbande bei 750 cm⁻¹ erkannt werden. Bei amorphen oder verschiedenen Copolymeren werden diese Doppelpeaks von einem Doppelpeak bei 1210 und 1130 cm⁻¹ abgelöst.

⁵ Vergleichsspektren zu Polymethylethacrylat und anderen Acrylaten und Copolymeren, s. SHASHOUA 2008, S. 264 und POUCHERT 1985, S. 1189-1192 und *SDBS-Datenbank*.

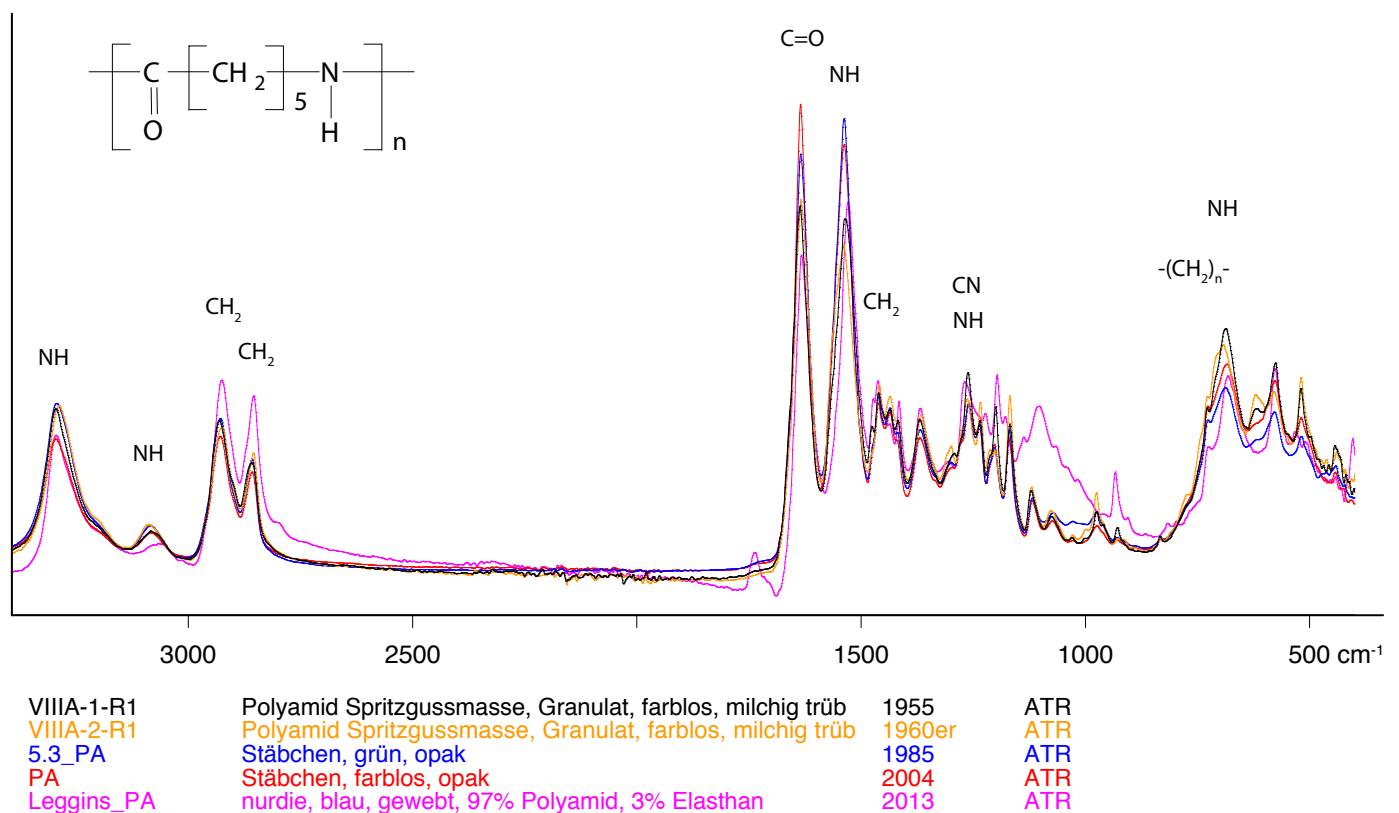


5.4 Polyamide und lineare Polyurethane

5.4.1 Polyamide

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
NH	3350-3250	Streckschw.	s	
NH	3105-3075	Obertöne	w	von Amid II bei 1540 cm ⁻¹
CH ₂	2940-2910	antis. Streckschw.	m	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	m-w	
C=O	1660-1630	Streckschw.	s	Amid I, überlappt mit NH und CN*
NH	1560-1530	Deformationsschw.	s	
CH ₂	1480-1440	Deformationsschw.	w	
CN	1270-1240	Streckschw.	w	verstärkt Amid III bei 1280
NH	1270-1240	Deformationsschw.	w	verstärkt Amid III bei 1280
NH	740-650	Deformationsschw.	w	
-(CH ₂) _n -	730-710	Kombinationsschw.	w	Deformationsschw./ Pendelschw.; n>3

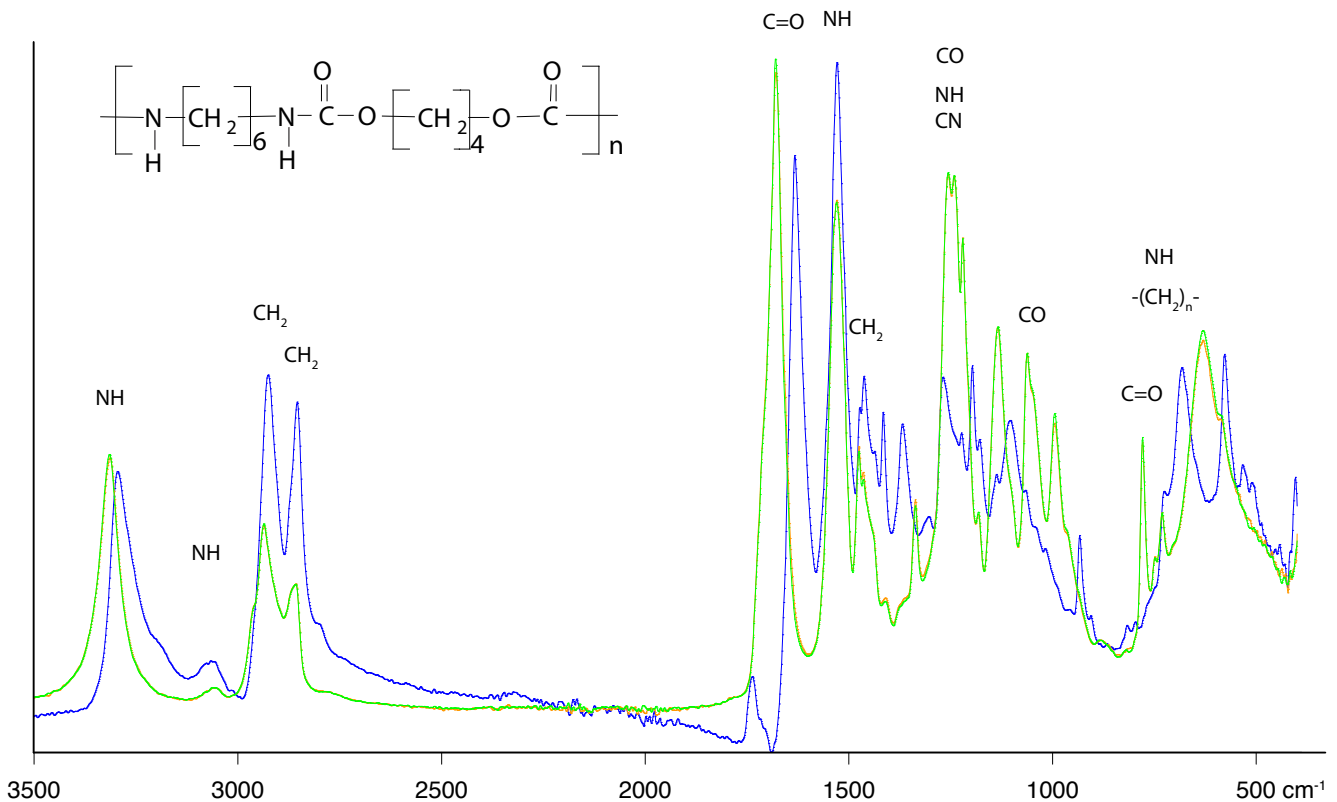
*C=O ist die Hauptkomponente, die ebene Deformationsschwingungen von NH und CN überlappen und verstärken die Absorptionsbande jedoch.⁶



5.4.2 Lineare Polyurethane

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
NH	3350-3250	Streckschw.	m	
NH	3105-3075	Obertöne	w	von NH bei 1540 cm ⁻¹
CH ₂	2940-2910	antis. Streckschw.	m	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	m-w	
C=O	1710-1680	Streckschw.	s	hier um 1690; bei PA um 1640
NH	1560-1530	Streckschw.	s	verstärkt durch -C=O- und -C-N-Schw.
CH ₂	1480-1440	Deformationsschw.	m-w	
CO	1275-1185	Streckschw.	s	
NH	1270-1240	Deformationsschw.	m-w	überlappt vom stärkeren CO bei 1240
CN	1270-1240	Streckschw.	m-w	überlappt vom stärkeren CO bei 1240
CO	1090-1020	Streckschw.	m-s	
C=O	800-760	Deformationsschw.	m-s	
NH	740-650	Deformationsschw.	m	
-(CH ₂) _n -	730-710	Kombinationsschw.	m	Deformations-/Pendelschw.; n>3

Zur Unterscheidung von PA und linearen PUR: PUR haben um 1260 cm⁻¹ eine zusätzliche Bande, die zum CO des funktionellen Esters gehört. Die Probe *Leggins* besteht aus einer Mischung von PA (97 %) und PUR (in 3 % Elasthan) und zeigt die Merkmale von beiden Kunstfasern. PUR 6.6 und PUR 6.2 unterscheiden sich. PUR 6.2 hat ein Drittel weniger CH₂ und ein Drittel mehr =O, welches sich in den Intensitäten der entsprechenden Peaks im Spektrum zeigt. Zusätzlich gibt es Unterschiede im niedrigen Wellenzahlenbereich: PUR 6.6 weist intensivere Banden um 1350 und 1000 cm⁻¹ auf.⁷



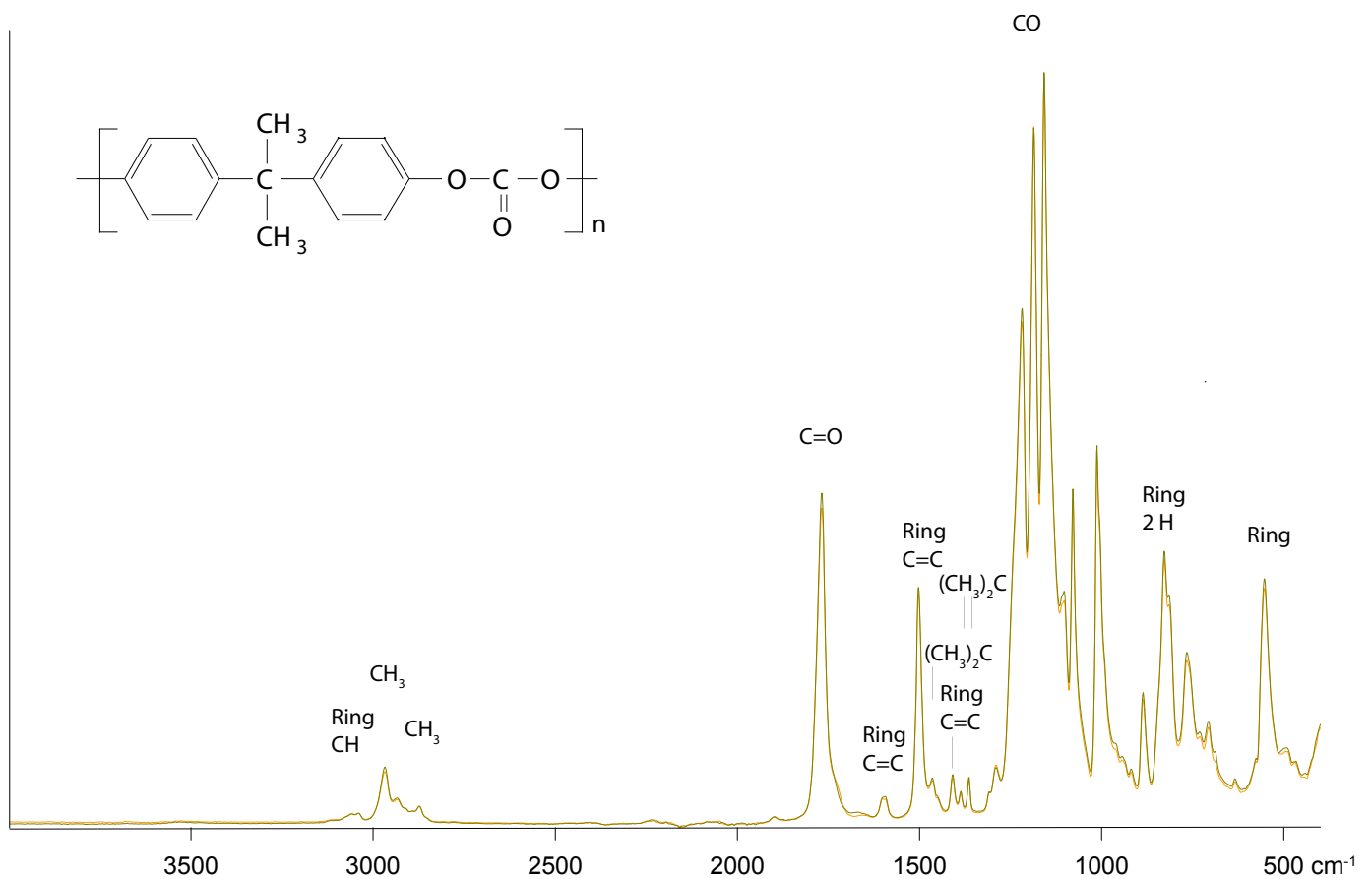
VIIIA-1-R3	Lineare Polyurethan Spritzgussmasse, Granulat, farbl., transp.	1955	ATR
VIIIA-2-R3	Lineare Polyurethan Spritzgussmasse, Granulat, farbl., transp.	1960er	ATR
Leggins_PA	nurdie, blau, gewebt, 97% Polyamid, 3% Elasthan	2013	ATR

5.5 Polyester

5.5.1 Polycarbonate

Bisphenol-A-Polycarbonate

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
ρ -disubstituiert	3150-3015	Streckschw.	w	CH; Gruppe von drei Peaks
CH ₃	2975-2950	antisym. Streckschw.	w	
CH ₃	2885-2865	symm. Streckschw.	w	
C=O	1800-1750	Streckschw.	m	
ρ -disubstituiert	1610-1590	Ring Vibration	w	C=C Streckschw.; zwei Peaks
ρ -disubstituiert	1525-1470	Ring Vibration	m-w	C=C Streckschw.
(CH ₃) ₂ C	1385-1360	symmetr. Def.	w	Doppelpeak (Isopropylstruktur)
CO	1240-1215	Streckschw.	m	
CO	1205-1185	Streckschw.	s	
CO	1168-1158	Streckschw.	s	
ρ -disubstituiert	860-780	nicht-ebene Ring-Def.	m-w	Zwei angehängte H
ρ -disubstituiert	560-440	nicht-ebene Ring-Def.	m-w	



PC_CD CD-Rohling, transparent, farblos ca. 2013 ATR

5.2_PC Stäbchen, farblos, transparent 1985 ATR

5.5.2 Ungesättigte Polyesterharze

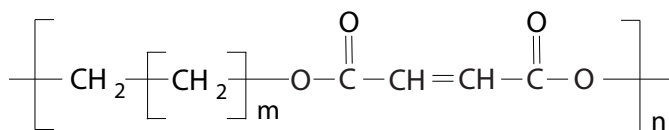
Ungesättigtes Polyesterharz

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
CH ₂	2970-2940	antis. Streckschw.	w	
CH ₂	2900-2850	symmetr. Streckschw.	w	
CH ₂	1470-1440	Deformationsschw.	m-s	
CH ₂	1370-1330	Kombinationsschw.	m-s	Deformations- und Kippschwingung
C-O	1270-1240	Streckschw.	m-s	
C-O	1150-1100	Streckschw.	m-s	Doppelpeak
CH ₂	900-840	Kombinationsschw.	s	Deformations- und Pendelschwingung

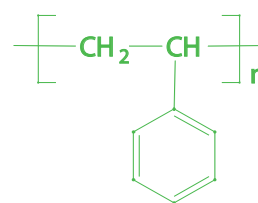
Copolystyrol

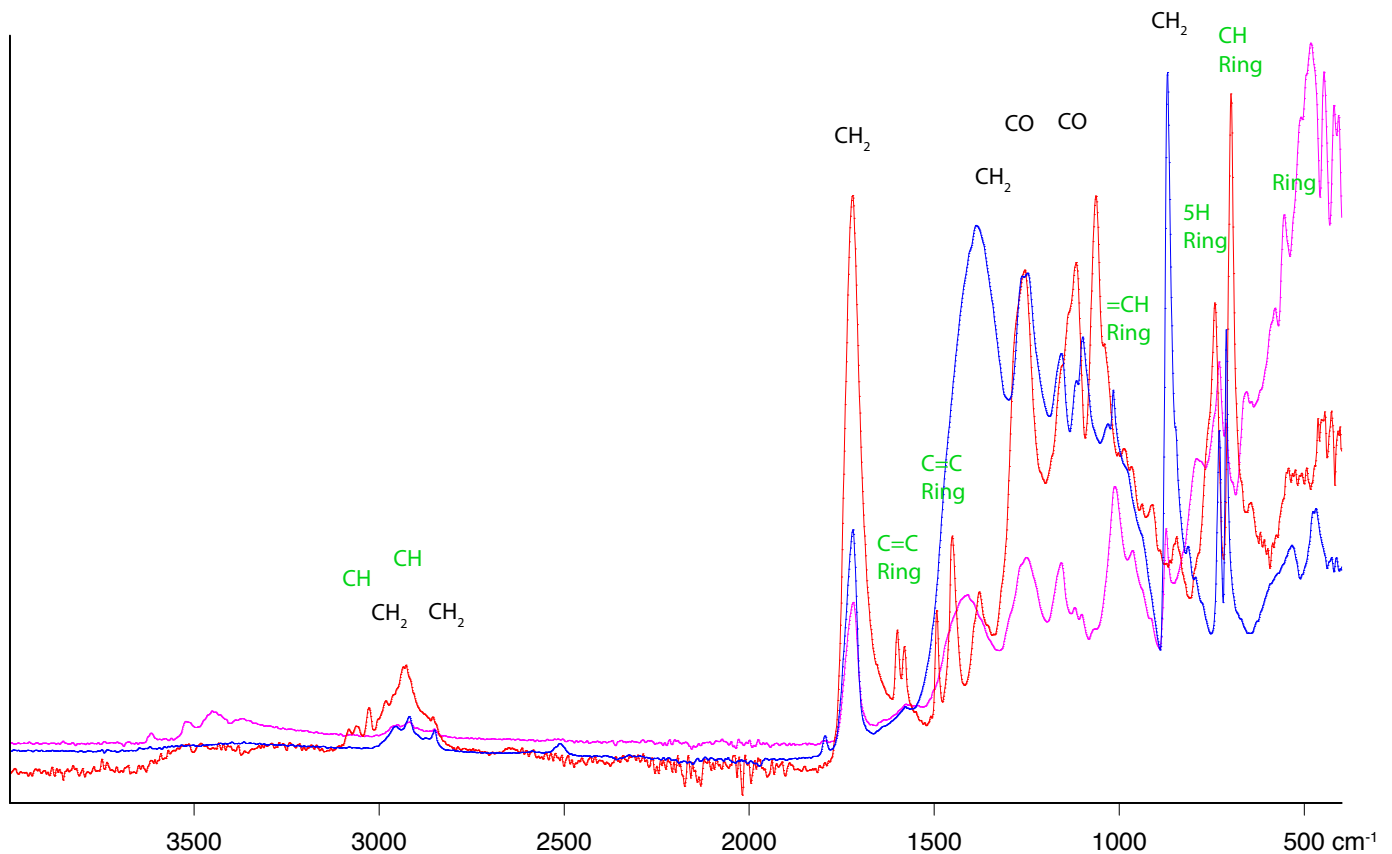
<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkungen</u>
Phenolring	3090-3070	Streckschw.	w	CH-Streckschw., Copolystyrol
Phenolring	3065-3045	Streckschw.	w	CH-Streckschw., Copolystyrol
CH	2890-2880	Streckschw.	w	Copolystyrol
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	m-w	Copolystyrol
Phenolring	1615-1590	Ring-Vibration	m	C=C-Streckschw., Copolystyrol
Phenolring	1590-1575	Ring-Vibration	w	C=C-Streckschw., Copolystyrol
Phenolring	1510-1485	Ring-Vibration	s	C=C-Streckschw., Copolystyrol
Phenolring	1465-1440	Ring-Vibration	s	C=C-Streckschw., Copolystyrol
Phenolring	1035-1010	Ring-Deformation	m-w	=CH ebene Def.-Schw., Copolystyrol
Phenolring	910-900	Ring-Deformation	w	CH nicht-ebene Def.-Schw., Copolystyrol
Phenolring	770-730	Ring-Deformation	s	5 angehängte H, nicht-ebene Def.-Schw.

Strukturformel ungesättigtes Polyesterharz



Styrol



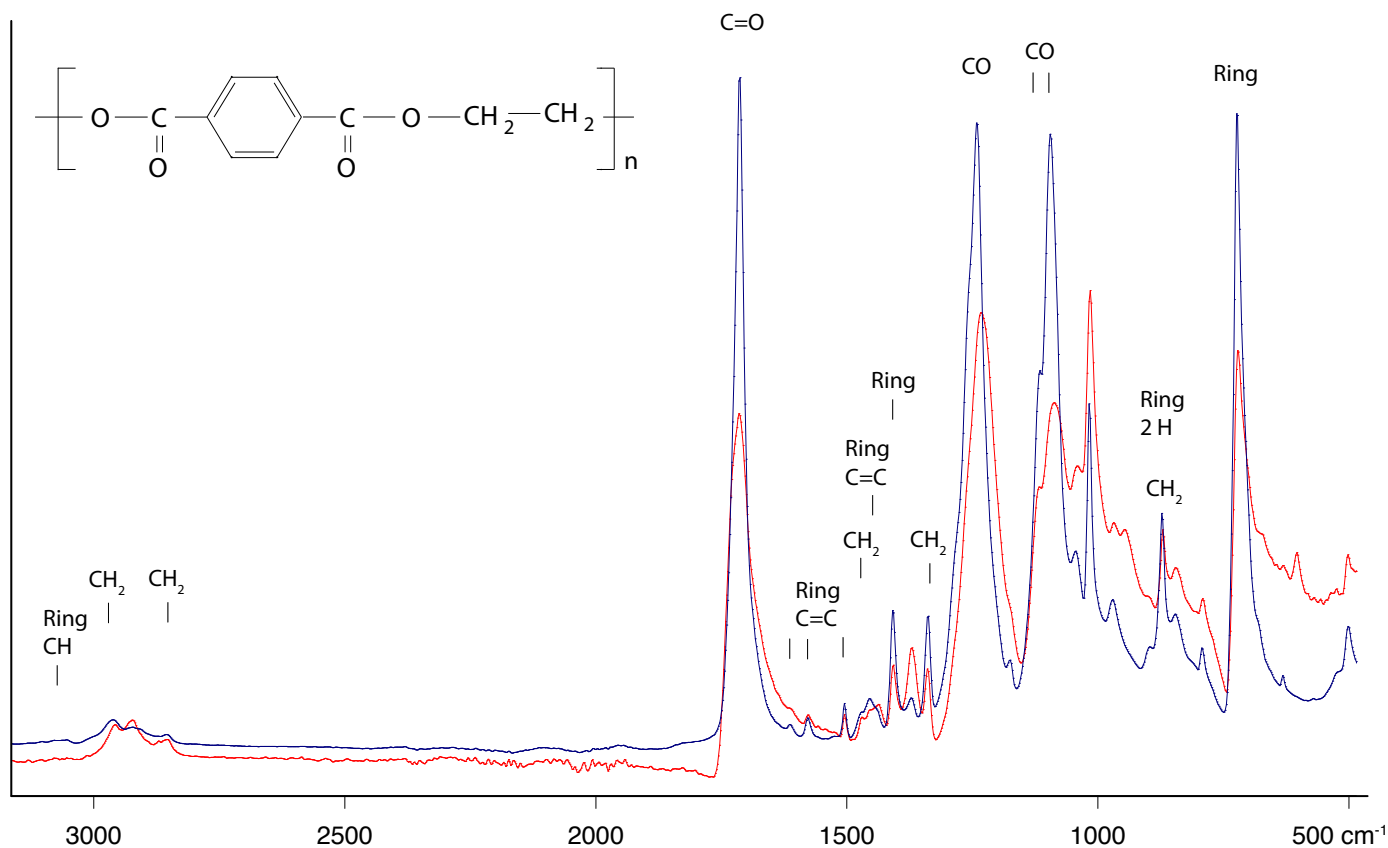


8.1_UP	Polyesterharz-Stäbchen, rot, opak	1985 ATR
8.2_GF-UP	Laminat-Tafel, farblos, transparent, gegilbt, enthält Glasfasern	1985 ATR
UP	Polyesterharz-Stäbchen, grau, opak	2004 ATR

5.5.3 Polyethylterephthalate (PET) (gesättigte Polyester)

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
ρ -disubst.	3090-3015	Streckschw.	w	Triplet; CH-Streckschw.
CH ₂	2970-2940	antis. Streckschw.	w	
CH ₂	2900-2850	sym. Streckschw.	w	
C=O	1730-1710	Streckschw.	s	Obertöne liegen bei 3410 cm^{-1}
ρ -disubst.	1615-1485	Ring-Vibration	w	Triplet; C=C-Streckschw.
CH ₂	1470-1440	Deformation	w	
ρ -disubst.	1465-1400	Ring-Vibration	w, m	Doppelpeak; C=C-Streckschw.
CH ₂	1370-1330	Kombination	m	Deformation/Kippschwingung
CO	1270-1240	Streckschw.	s	
CO	1150-1100	Streckschw.	s	Doublet
CH ₂	900-840	Kombination	m-w	Deformation/Pendelschwingung
ρ -disubst.	880-850	Ring Deformation	m	2 angehängte H; nicht ebene Def.
ρ -disubst.	750-700	Ring-Vibration	s	

Die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden - vor allem der medium-schwachen - können stark variieren, je nachdem, ob das PET amorph, kristallin oder in beiden Varianten vorliegt. Indiz ist die $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Einheit des Ethylenglycol-Monomer, die entweder in trans- oder gauche-Transformation vorliegen kann. Die trans-Form kann in amorphen und kristallinen PET gefunden werden, die gauche-Form ausschließlich in der amorphen Phase. Bezeichnend für die trans-Form sind Absorptionsbanden bei 1446 , 1335 und 847 cm^{-1} , für die gauche-Form bei 1449 , 1368 und 896 cm^{-1} .



Spuelflasche_PET Spülmittelflasche, Fa. Frosch, transparent, farblos 2014 ATR
 Polyester_Watte Wattevlies Tangafill (Fa. Karstadt), weiß, weich 2012 ATR

5.6 Polyolefine

5.6.1 Polyethylene

Die Differenzierung von Polyethylen untereinander ist komplex, vor allem, wenn man LLDPEs (Linear Low Density Polyethylene)⁸ mit einbezieht. Diese haben einen hohen Methylanteil, zeigen aber zwischen 1000 und 850 cm^{-1} ähnliche Banden wie HDPE. HD und LD unterscheiden sich im Anteil der Methylgruppen. Diese treten an Endgruppen auf. Bei HDPE manchmal weniger als eine CH_3 -Gruppe pro 1000 C-Atome , daher taucht sie kaum im Spektrum auf. In LDPE erscheinen mehr als 30 CH_3 -Gruppen pro 1000 C-Atome , weswegen die Intensität des Peaks um 1378 deutlich höher sein kann als der um 1370 cm^{-1} .⁹

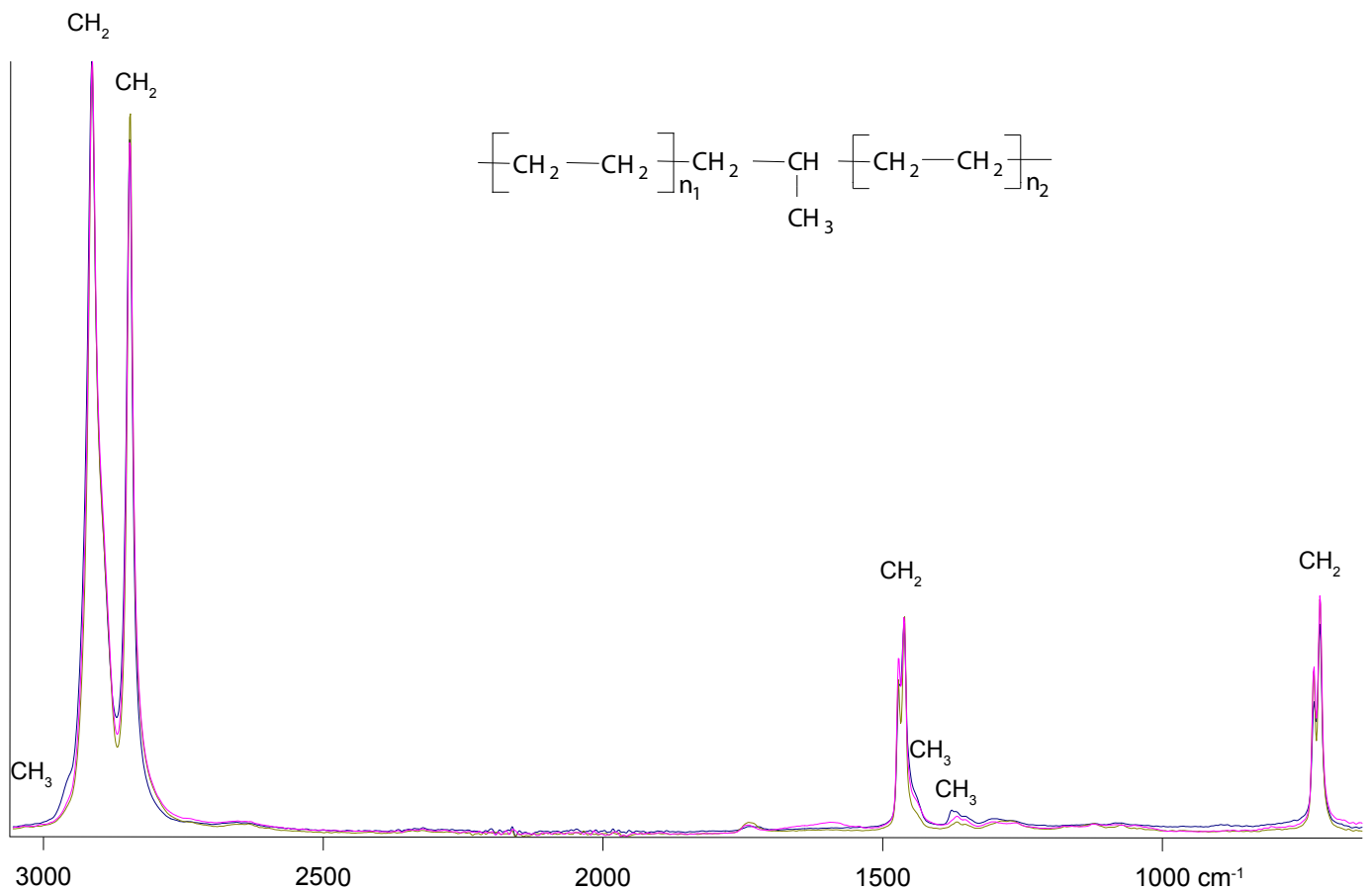
8 LLDPEs sind Copolymere aus Ethen und ortho-Olefinen, in die eine niedrige Konzentration eines anderen Alkens in ein lineares Polyethylen eingearbeitet wurde. „Alkenmodifiziert“ wird LLDPE üblicherweise mit Propen, Buten, Hexan oder Octan, manchmal 4-Methyl-1-Penten. NMR und/oder DSC eignen sich eher für die Identifikation.

9 FTIR-Spektrum von Polyethylen s. SHASHOUA 2008, S. 262.

Low-Density-Polyethylene

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
CH ₃	2975-2950	antisymmetr. Streckschw.	w	
CH ₂	2940-2915	antisymmetr. Streckschw.	s	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	s	
CH ₂	1480-1440	Def.schw.	m	
CH ₃	1465-1440	antisymmetr. Def. schw.	w	
CH ₃	1390-1370	symmetr. Def.schw.	w	
(CH ₂) _n n>5	732-728	Pendeln	m	*
(CH ₂) _n n>5	722-712	Pendeln	m	*

* Bei orthorhombischen Polyethylenen, der häufigsten Form der Polyethylene, gibt es zwei Ketten pro Einheit. Als Konsequenz spaltet sich die (CH₂)_n; n>5 Pendelschwingung auf in zwei Peaks um 720 und 730 cm⁻¹, wobei der erstere üblicherweise der stärkere ist. Sie stellen die ebene und die nicht-ebene Schwingung der zwei Ketten dar. Die relative Intensität der beiden Peaks hängt von der Kristallinität der Probe ab. Bei amorphem Polyethylen gibt es lediglich einen breiten asymmetrischen Peak mit einem Maximum um 720 cm⁻¹.

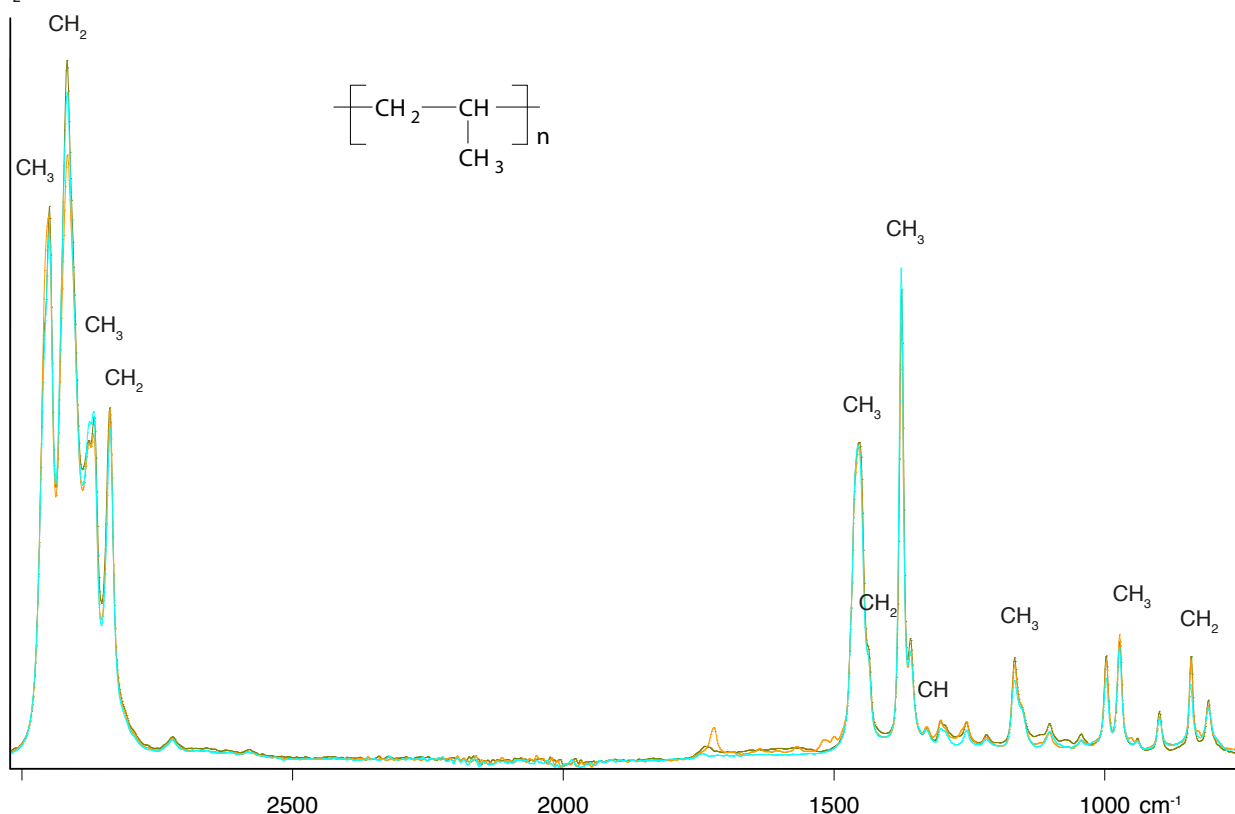


1.1_PE_HD	Stäbchen, hart, orange, opak	1985
1.2_PE_HD	Folie, hart, farblos, transparent	1985
1.3_PE_LD	Folie, weich, farblos, milchig trüb	1985

5.6.2 Polypropylene (PP)

Isotaktische Polypropylene drehen sich zur 31-Helixstruktur und weisen daher eine kristalline Struktur auf, die PP hart machen. Die relativen Intensitäten im Spektrum werden zu einem geringen Maß beeinflusst durch das Maß an Kristallinität und die molekulare Ausrichtung. Unterschiede zwischen isotaktischen und ataktischen PP zeigen sich daher nicht an den Absorptionsbanden, sondern an Intensitätsunterschieden der Absorbanz.¹⁰ Kristalline Strukturen absorbieren in der Regel stärker. PP wird oft mit Ethylen copolimerisiert, was zusätzliche Peaks um 740-710 cm^{-1} ergibt. Eine schwache C=O-Bande um 1725 cm^{-1} zeigt üblicherweise auf ein Additiv hin.¹¹ Talkum wird in vielen Polymeren als Füllstoff eingesetzt und zeigt sich als breite Bande 1000 und 670 (Si-O Streckschw.) sowie 400 cm^{-1} (Si-Biegeschw.).¹²

			iso-/ ataktisch	
CH ₃	2975-2950	antisymmetr. Streckschw.	s/ s	
CH ₂	2940-2915	antisymmetr. Streckschw.	s/ s	höchster Peak
CH ₃	2885-2865	symmetr. Streckschw.	m/ s	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	m/ s-m	
CH ₂	1480-1440	Def.schw.	w/ w	überlagert durch CH ₃
CH ₃	1465-1440	Def.schw.	m/ m-s	
CH ₃	1390-1370	Def.schw.	m-s/ m-s	
CH	1360-1320	Def.schw.	w/ m-w	
CH ₃	1170-1160	Kombination	m-w/ m-w	Def.schw./ Kippen
CH ₃	1000-950	Kombination	m-w/ m-w	Def.schw./ Pendeln
CH ₂	825-790	Kombination	m-w/ w	Def.schw./ Pendeln



PP-Dose	Transparent, farblos	2013
1.4_PP	Stäbchen, gelb, opak	1985
1.5_PP	Folie, farblos, transparent	1985

10 Zur genaueren Unterscheidung der Konfiguration rät *KnowItAll*® zu Röntgendiffraktion und NMR, Stand März 2015.

11 Vergleichsspektrum eines ataktischen Polypropylen einer Nahrungsmittelverpackung bei SHASHOUA. Hier ein zusätzlicher, ungeklärter Peak mittlerer Intensität bei 2358 cm^{-1} , SHASHOUA 2008, S. 265.

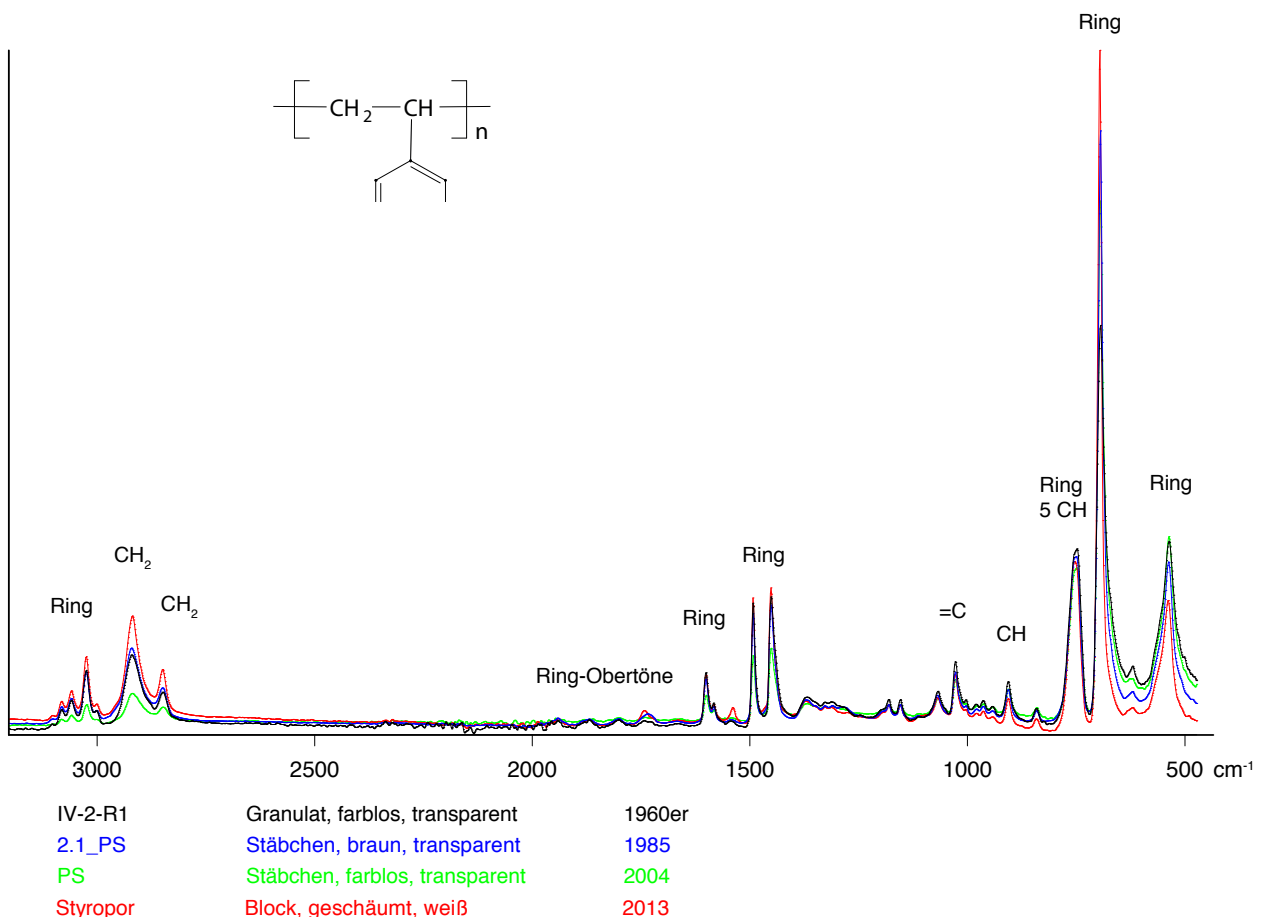
12 Vergleichsspektren von Polypropylen mit steigendem Talkum-Gehalt, s. BRUKER (Hrsg.) 2013, S. 2.

5.7 Polystyrole

Einfaches, übliches Polystyrol ist amorph und ataktisch. Das Spektrum zeigt die vier scharfen Peaks der Ringgruppe bei 1600 (w), 1500 (s) und 1450 cm^{-1} (s), die charakteristisch für Aromaten sind.

Bei den mehreren schwachen Absorptionsbanden zwischen 1660 und 2000 cm^{-1} handelt es sich um Obertöne der nicht-ebenen-CH-Deformationsschwingungen und das Zusammenziehen des Rings zwischen 530 und 910 cm^{-1} . Diese charakterisieren ganz typisch einen monosubstituierten Benzolring. Styrol wird oft zu anderen Monomeren copolymerisiert und zeigt sich dort in der intensiven Bande um 700 cm^{-1} . Diese ist in reinem Polystyrol die intensivste.¹³

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkungen
Ring	390-3070	Streckschw.	w	CH-Streckschw.
Ring	3065-3045	Streckschw.	w	CH-Streckschw.
Ring	3030-3020	Streckschw.	m-w	CH-Streckschw.
CH ₂	2940-2915	antisymmetr. Streckschw.	m	
CH ₂	2870-2840	symmetr. Streckschw.	w	
Ring	1615-1590	Ring-Vibration	m-w	C=C Streckschw.
Ring	1590-1575	Ring-Vibration	w	C=C Streckschw.
Ring	1510-1485	Ring-Vibration	m	C=C Streckschw.
Ring	1465-1440	Ring-Vibration	m	C=C Streckschw.
Ring	1035-1010	Ring-Def.schw.	m-w	=C ebene Def.schw.
Ring	910-900	Ring-Def.schw.	w	CH nicht-ebene Def.schw.
Ring	770-730	Ring-Def.schw.	m	5 benachbarte arom. C-H nicht-ebene Def.schw.
Ring	710-690	Ring-Def.schw.	s	CH nicht-ebene Def.schw.
Ring	560-530	Ring-Def.schw.	m	nicht-ebene Def.schw.



5.8 Polyurethan, vernetzt

Polyesterurethan

Vermutlich basierend auf Hexamethylen-Diisocyanat und Ethylenglycol (kettenverlängert mit Terephthalat-Estergruppe).¹⁴

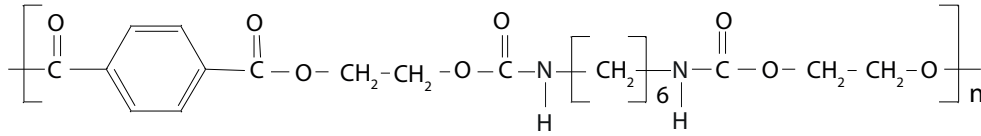
<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkung</u>
NH	3350-3250	Streckschw.	s	
p-disubst.	3150-3085	Streckschw.	w	CH-Streckschw.
NH	3105-3075	Oberton	m-w	um 3050 Oberton von NH um 1540. Überlappung mit CH-Streckschw.
p-disubst.	3080-3060	Streckschw.	w	CH-Streckschw.
CH ₂	2940-2910	Antisymmetr. Streckschw.	m	
CH ₂	2870-2840	Symmetr. Streckschw.	m	
C=O	1710-1680	Streckschw.	s	bei vernetzten PUR um 1690, nicht zu verwechseln mit C=O bei PA um 1640
p-disubst.	1610-1590	Ring-Vibration	w	C=C-Streckschw.
p-disubst.	1590-1570	Ring-Vibration	w	C=C-Streckschw.
NH	1560-1530	Streckschw.	s	beinhaltet Anteile von C=O und CN
p-disubst.	1525-1470	Ring-Vibration	w	C=C-Streckschw.
CH ₂	1480-1440	Deformationsschw.	m-w	
CO	1310-1250	Streckschw.	s	
CO	1275-1185	Streckschw.	s	
CN	1270-1240	Streckschw.	m-w	schwach, beinhaltet CN und NH-Schw., überlagert von starker CO-Schwingung der Urethan- und Estergruppe um 1260.
NH	1270-1240	Deformationsschw.	m-w	schwach, beinhaltet CN und NH-Schw., überlagert von starker CO-Schwingung der Urethan- und Estergruppe um 1260.
CO	1150-1100	Streckschw.	s	
p-disubst.	1120-1090	Ring-Vibration	w	
CO	1090-1020	Streckschw.	m-w	
p-disubst.	870-800	Ring-Deformationsschw.	m-w	zwei angehängte H, nicht-ebene Def.-Schw.
C=O	800-760	Deformationsschw.	m-w	
p-disubst.	750-700	Ring-Vibration	m	
NH	740-650	Deformationsschw.	m-w	
-(CH ₂) _n -	730-710	Kombination	m-w	Def.-Schw./Pendeln; (CH ₂) _n , n>3

Unterschied zwischen Polyether/esterurethan

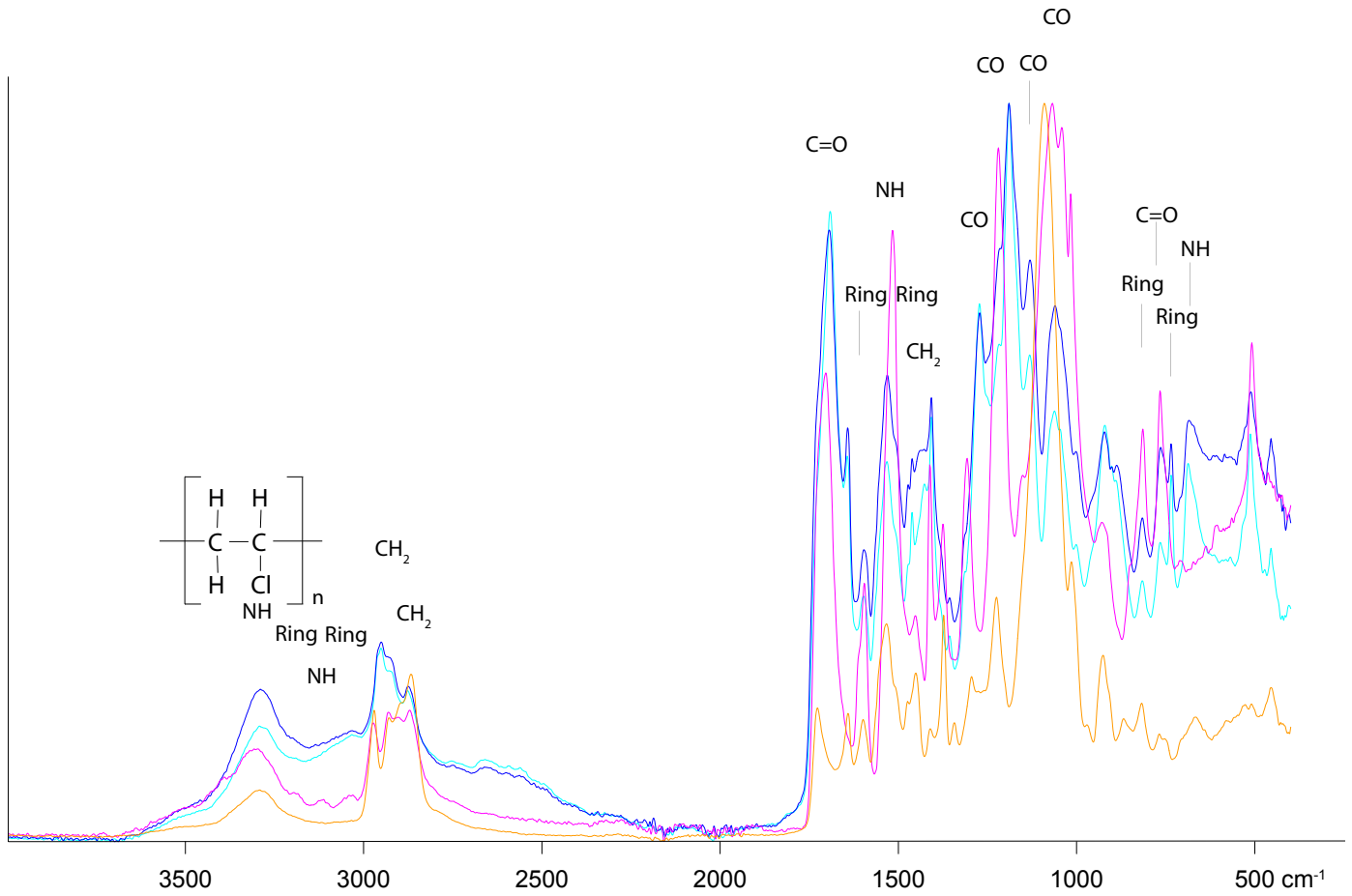
Polyurethanester-spezifisch sind die intensiven Absorptionsbanden um 1725 (Carbonyl) und die O=CCOC-Absorptionsbanden bei 1218, 1170, 1124 und 1078 cm⁻¹, wohingegen Polyetherurethan die typische starke COC-Ether-Absorptionsbande um 1088 cm⁻¹ aufweist.

14 KnowItAll®, Stand Januar 2015. Weitere PUR-Spektren: Polyesterurethan s. SHASHOUA 2008, S. 268; Polyetherurethan: KEUNE, VAN OOSTEN 2005, S. 142; PUR-Ether im Vergleich mit -Ester: KEUNE, VAN OOSTEN 2005, S. 51; VAN OOSTEN 2011, S. 66 f; ANDORFER 2001 (MS), Anlagen.

Polyesterurethan aus Hexamethylen-Diisocyanat und Ethylenglycol mit Terephthalat-Estergruppe



Spektren von PUR-Schäumen, Ether (9.2 PUR), Hartschaum (9.3 PUR) und Ester (VIII B-1 bzw. 2-P4oP5)



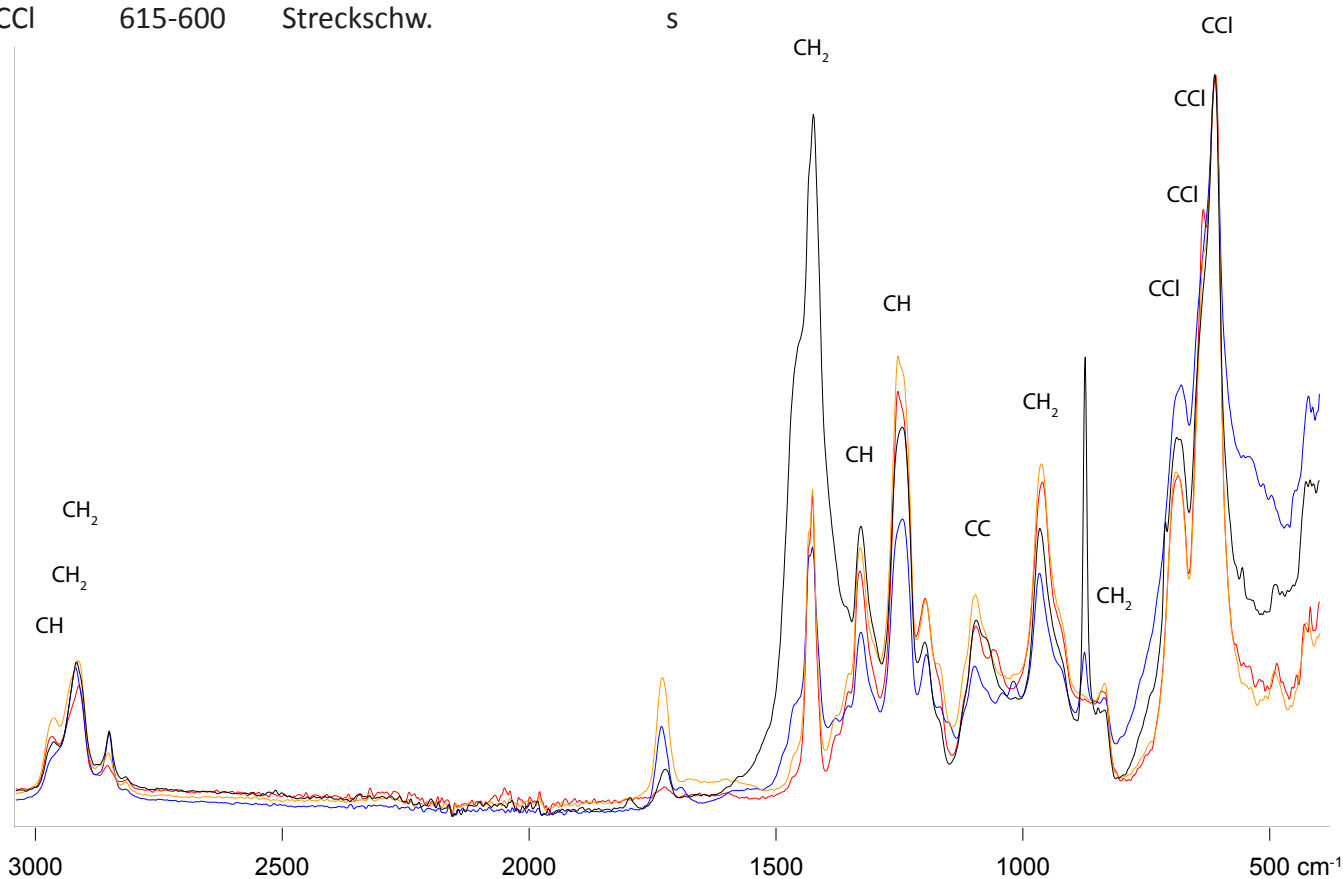
9.2_PUR	PUR-Schaum, Stab, grün, weich, Ränder gegilbt, feinporig	1985	ATR
9.3_PUR	PUR-Schaum, Stab, gedeckt weiß, feinporig hart	1985	ATR
VIII B-1-P4oP5	Schulterkissen o. Elastisch, Schaum, weich, gegilbt, brüchig	1955	ATR
VIII B-2-P4oP5	Schulterkissen o. Elastisch, Schaum, weich, gegilbt, brüchig	1960er	ATR

5.9 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid ohne Weichmacher

Die C-Cl-Streckschwingung von Polyvinylchlorid ist komplex und involviert Überlappungen¹⁵.

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkung</u>
CH	2975-2950	Streckschw.	m-w	
CH ₂	2945-2925	Antisymmetr. Streckschw.	w	
CH ₂	2920-2900	Symmetr. Streckschw.	m-s	
CH ₂	1435-1425	Deformationsschw.	m-w	
CH	1340-1310	Deformationsschw.	m	
CH	1260-1240	Deformationsschw.	s	
CC	1100-1080	Streckschw.	m	
CH ₂	970-950	Kombination	m-s	Deformationsschw./ Pendeln
CH ₂	835-825	Streckschw.	m-w	
CCl	700-680	Kombination	m-s	Deformationsschw./ Pendeln
CCl	650-640	Streckschw.	s	
CCl	640-610	Streckschw.	s	
CCl	615-600	Streckschw.	s	



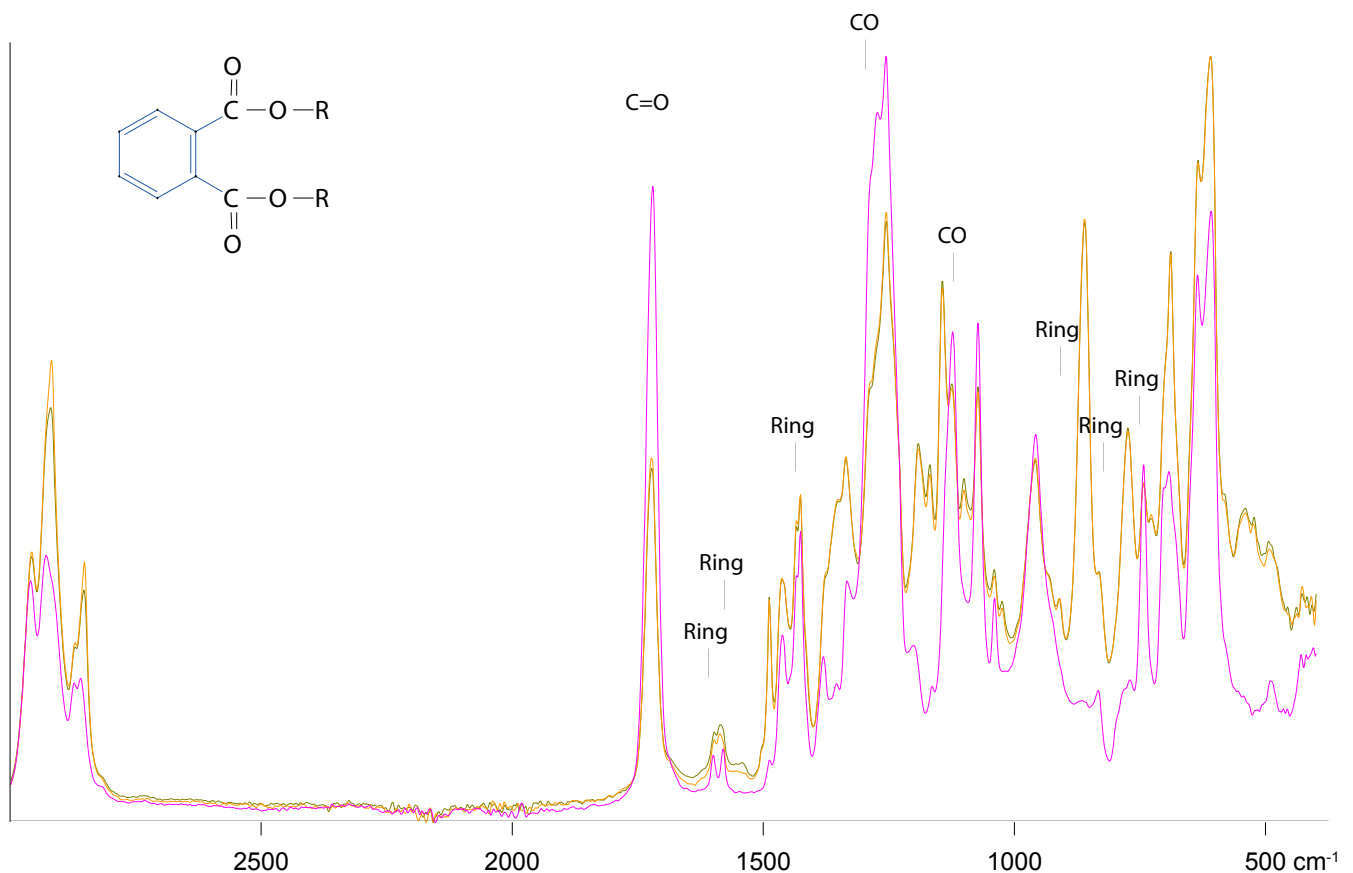
3.1_PVCh	PVC hart, Stäbchen, grau, opak	1985	ATR
3.2_PVCh	PVC hart, Folie, farblos, transparent	1985	ATR
PVC	Stäbchen, weiß, opak	2004	ATR
VI-1-R1	P.V.C. Pulver, weiß, klumpig	1955	ATR

15 Vinylchlorideinheiten können isostatische und syndiotaktische Sequenzen aufweisen. Die Cl-Atome können entweder in Trans-Stellung zu einem H-Atom oder zu einem C-Atom über die C-C Bindung hinweg stehen. Beide Zustände sind sowohl im isotaktischen als auch syndiotaktischen PVC möglich. Ataktische Sequenzen können ebenso present sein. Syndiotaktisches PVC kann ebenso kristallin sein, und der amorphe Anteil im Verhältnis zum kristallinen Anteil beeinflusst die relative Intensität der überlappenden C-Cl-Banden. Beispielspektrum für PVC-Pulver ohne Weichmacher s. SHASHOUA 2008, S. 269.

Polyvinylchlorid mit Weichmachern

Bei untenstehender Bandenauflistung handelt es sich um die Ergänzung zu den Banden des Polyvinylchlorids ohne Weichmacher (s. o.). Phtalatweichmacher zeigen sich im Spektrum an der C=O-Bindung bei 1725 cm^{-1} und an der C-O Bande bei 1280 cm^{-1} und 1125 cm^{-1} , die von einer schwachen, scharfen Doppelbande bei 1605 cm^{-1} und 1575 cm^{-1} begleitet werden. Diese können im Spektrum eines Weich-PVCs die intensivsten überhaupt sein. Die Absorption im Bereich der CH-Streckschwingung ist intensiver als bei reinem Polyvinylchlorid. In Weich-PVC ändert sich die relative Intensität der Polyvinylchlorid-typischen Banden von CH_2 und CH_3 gemäß des Dialkylsubstituenten am *o*-Phtalat (Abk.: *o*-disubstituiert), je nach Konzentration unterschiedlich stark.¹⁶

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkung
<i>o</i> -disubst.	3090-3010	Streckschw.	w	evtl. mehrere aromatische CH-Streckschw.
C=O	1740-1720	Streckschw.	s	
<i>o</i> -disubst.	1625-1575	Ringvibration	w	Doppelpeak
<i>o</i> -disubst.	1525-1470	Ringvibration	w	
<i>o</i> -disubst.	1465-1430	Ringvibration	w	
CO	1300-1250	Streckschw.	s	
<i>o</i> -disubst.	1290-1250	Ring Deformation	w	=CH ebene Deformationsschw.
CO	1150-1100	Streckschw.	s	
<i>o</i> -disubst.	960-900	Ringvibration	w	
<i>o</i> -disubst.	850-810	Ringvibration	w	
<i>o</i> -disubst.	770-735	Ring Deformation	m	4 H, nicht-ebene Deformationsschw.



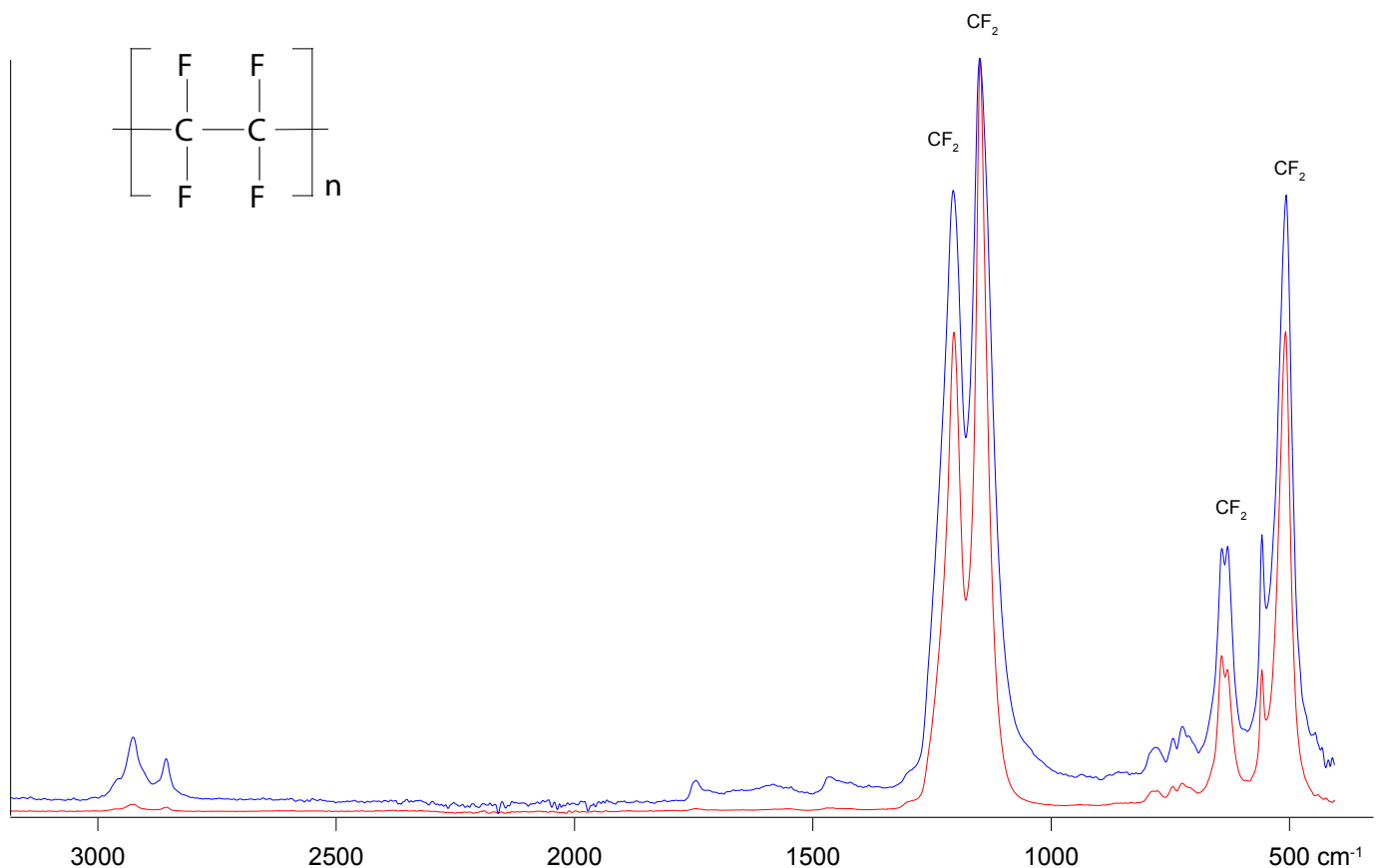
3.3_PVCw	PVC weich, Folie, farblos, transparent	1985	ATR
VI-1-R2	Strangpressmasse, Pellets, rot, opak	1955	ATR
VI-2-R2	Strangpressmasse, Pellets, rot, opak	1960er	ATR

5.10 Polytetrafluorethylen

Frisch produzierte homopolymere Polytetrafluorethylene sind hoch kristallin. Die Kristallinität kann durch Sintern gesenkt werden. Die Spektren von nicht gesinterten (kristallinen) und gesinterten (amorphen) Polytetrafluorethylen unterscheiden sich: der „amorphe“ Peak befindet sich bei ca. 780cm^{-1} . Bei Presslingen von Polytetrafluorethylen-Copolymeren können deren Co-Monomere identifiziert werden. Übliche Copolymere (Anteil $<1\%$) absorbieren schwach bei ca. 982 , 959 und 995cm^{-1} .¹⁷

Polytetrafluoroethylen

<u>Bindung</u>	<u>Bereich</u>	<u>Modus</u>	<u>Intensität</u>	<u>Bemerkung</u>
CF_2	1250-1235	Antisymmetr. Streckschw.	s	
CF_2	1220-1200	Antisymmetr. Streckschw.	s	
CF_2	1160-1140	Antisymmetr. Streckschw.	s	
CF_2	650-600	Kombination	s	Deformationsschw./ Kippen
CF_2	645-630	Kombination	s	Deformationsschw./ Kippen
CF_2	560-550	Kombination	s	Deformationsschw./ Spreizen
CF_2	520-505	Pendeln	s	



PTFE-Spachtel Spachtel, weiß, opak ca. 2010 ATR

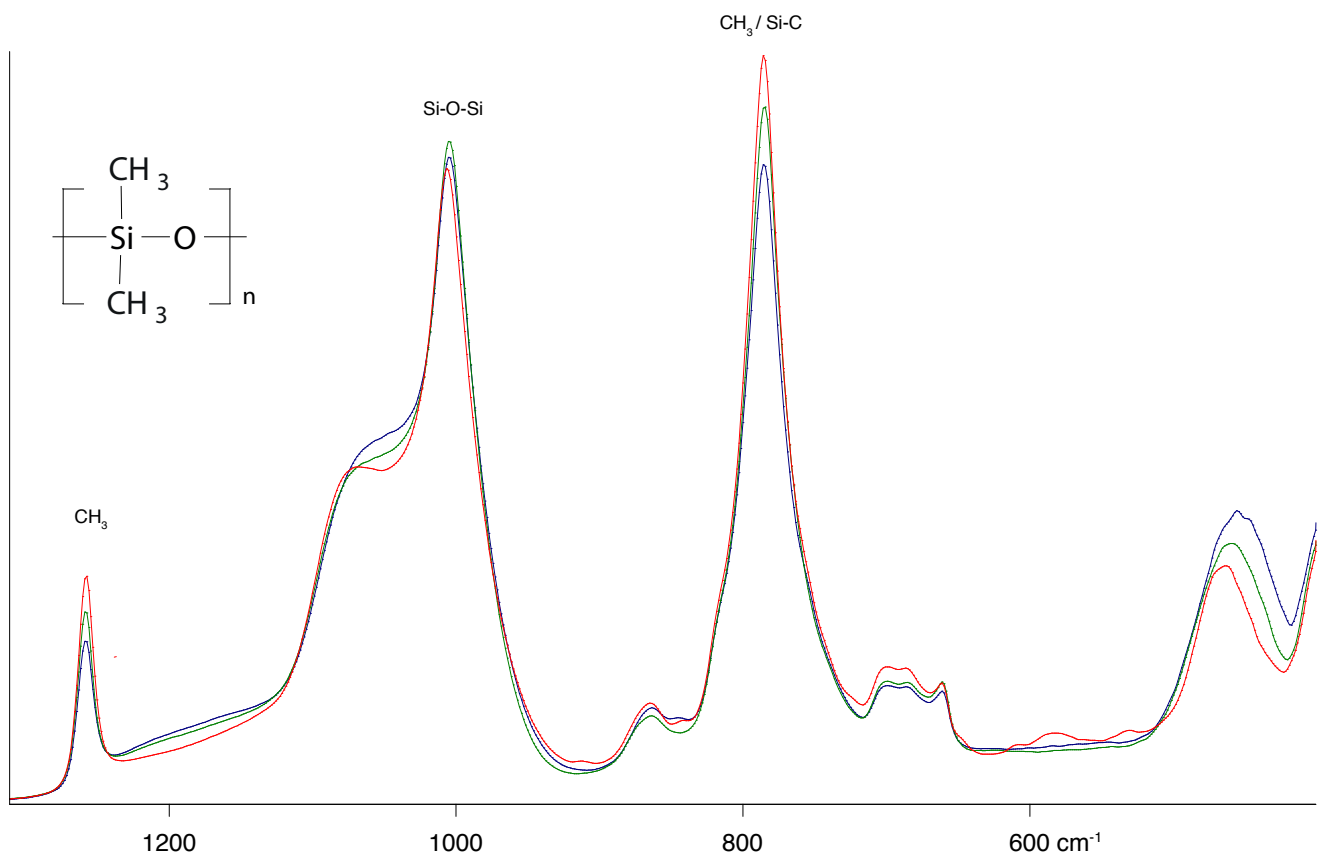
3.4_PTFE Folie, farblos, milchig trüb 1985 ATR

5.11 Silicon

Polydimethylsiloxan (PDMS) kann als niedermolekulares Öl bis hin zum hochmolekularen Silikonkautschuk hergestellt werden. Abhängig von der Verwendung weisen niedermolekulare PDMS-Produkte üblicherweise entweder $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ oder $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ als endständige Molekülgruppen auf. Die endständige -OH-Gruppe kann als breites, schwaches Signal bei 3450 cm^{-1} identifiziert werden. Harze können ebenso freie Hydroxylgruppen enthalten, die sich um 3600 cm^{-1} zeigen. Trimethylsilylgruppen absorbieren bei ca. 844 cm^{-1} und 755 cm^{-1} . PDMS kann in anderen Stoffen als Fremdstoff gefunden werden, da es breite Verwendung findet, u. a. als Vakuumpfett oder Schmiermittel. Ein Schlüsselhinweis auf die Anwesenheit von PDMS kann der scharfe CH_3 -Peak (symmetrische Deformation) um 1260 cm^{-1} sein.¹⁸

Polydimethylsiloxane

Bindung	Bereich	Modus	Intensität	Bemerkung
CH_3	2990-2930	Antisymmetr. Streckschw.	s	
CH_3	2930-2890	Symmetr. Streckschw.	m-w	
CH_3	1420-1400	Antisymmetr. Def.schw.	m-w	
CH_3	1280-1250	Symmetr. Def.schw.	s	Scharfer Peak
Si-O-Si	1110-1080	Streckschw.	s	
Si-O-Si	1050-1000	Streckschw.	s	
Si-C	830-770	Streckschw.	s	Intensiv, da Überlagerung mit CH_3
CH_3	830-770	Kombination	m	Deformationsschw./Pendeln



Silikon_orange	Rebound 25, Fa. KauPo, orange, opak	2010	ATR
Silikon_Backfolie	Folie, opak, rot	2009	ATR
10.1_SI	Stab, farblos, transparent, gegilbt	1985	ATR

Anhang 2

6. Probenverzeichnis

Im Probenverzeichnis sind die gemessenen Kunststoffproben aufgelistet, mit Foto, Beschreibung und Angaben zu Alter, Herkunft und Messmethode und gegebenenfalls offensichtlichen Alterungserscheinungen. Sie sind geordnet nach den Kunststoffklassen nach BRAUN 2013. Proben unbekannter Stoffklassen und ergänzende Proben finden sich am Ende der Auflistung.

Inhalt

6.1 Cellulosederivate	2
6.2 Phenoplaste und Aminoplaste	13
6.3 Polyacrylate	17
6.4 Polyamid	19
6.5 Polyester	20
6.5.1 Gesättigter Polyester	
6.5.2 Ungesättigter Polyester	
6.6 Polyolefine	21
6.6.1 Polyethylen	
6.6.2 Polypropylen	
6.8 Polyurethane	26
6.9 Polyvinylchlorid	28
6.10 Polytetrafluorethylen	29
6.11 Silicon	30
6.12 Sonstiges	30

6.1 Cellulosederivate



Probe

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IB-1-R2

Alkalizellulose zerfasert, Fasern, weiß
Kunststoffschule
1955
ATR
Alkalizellulose



Probe

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IB-1-R3

Natriumcellulose-Xanthogenat, Fasern, orange
Kunststoffschule
1955
ATR
Natriumcellulose-Xanthogenat



Probe

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IB-2-R2

Alkalizellulose zerfasert, Fasern, weiß
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ATR
Alkalizellulose



Probe

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IB-2-R3

Natriumcellulose-Xanthogenat, Fasern, orange
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ATR
Natriumcellulose-Xanthogenat



Probe

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Viskose

Weste, Innenfutter, grau
privat
ca. 2009
ATR
Natriumcellulose-Xanthogenat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-1-R1

Colloidiumwolle, Fasern, weiß, gegilbt
Kunststoffschule
1955
ATR
 α -Cellulose, leicht nitriert

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Zellstoff

Fa. dm, Küchenrolle, Recycling, weiß
privat
ca. 2013
ATR
Zellstoff

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-1-R4c

Stababschnitt Füllhalter, grau, opak
Kunststoffschule
1955
ATR
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-1-R4d

Stababschnitt Füllhalter, schwarz, opak
Kunststoffschule
1955
ATR
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-1-R4e

Stababschnitt Füllhalter, farblos, transparent, gegilbt
Kunststoffschule
1955
ATR
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Unbekannt_Folie_transparent_farblos

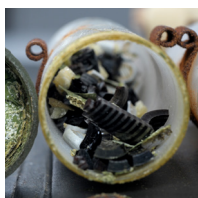
Lebensmitteltüte, farblos, transparent
Privatbesitz
2014
ATR
Cellulosehydrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-2-R1

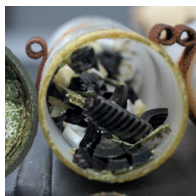
Colloidiumwolle, Fasern, weiß, gegilbt
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ATR
 α -Cellulose, leicht nitriert

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-2-R4c

Stababschnitt Füllhalter, grau, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ATR
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-2-R4d

Stababschnitt Füllhalter, schwarz, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ATR
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-2-R4e

Stababschnitt Füllhalter, farblos, transparent, gegilbt
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ATR
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Kampfer

natürlicher Kampfer, kristallin, weiß, transparent
Fa. Gerhard Eggebrecht Vegetabilien
Eingang 2006
ATR
-

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Tischtennisball

Joola Training Super, gedeckt weiß, opak
-
2013
ATR
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P1a

Celluloid, Plättchen: gelb, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P1b

Celluloid, Plättchen: grün, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P1c

Celluloid, Plättchen: rosa, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P1d

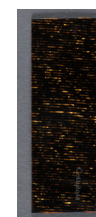
Celluloid, Plättchen: blau, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P1e

Celluloid, Plättchen: grün, transparent
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P1f

Celluloid, Plättchen: gestreift, schwarz u. goldbraun-irisierend
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P1a
Celluloid, Plättchen: gefleckt, Schlangenhautimitat, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P1b
Celluloid, Plättchen: rot, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P1c
Celluloid, Plättchen: grün, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P1d
Celluloid, Plättchen: weiß, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P1e
Celluloid, Plättchen: gelb, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P2a
Acetyl-Celluloid, Plättchen: rot, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Acetyl-Celluloid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P2b

Acetyl-Celluloid, Plättchen: grün, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Acetyl-Celluloid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P2c

Acetyl-Celluloid, Plättchen: hellocker, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Acetyl-Celluloid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P2d

Acetyl-Celluloid, Plättchen: weiß, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Acetyl-Celluloid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P2a

Acetyl-Celluloid, Plättchen: rot, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Acetyl-Celluloid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIA-2-P2b

Acetyl-Celluloid, Plättchen: hellocker, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Acetyl-Celluloid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P2c

Acetyl-Celluloid, Plättchen: grün, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Acetyl-Celluloid



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P2d
Acetyl-Celluloid, Plättchen: blau, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Acetyl-Celluloid



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P2e
Acetyl-Celluloid, Plättchen: weiß, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Acetyl-Celluloid



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P3
Celluloiderzeugnisse, Tischtennisball, gedeckt weiß, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P3
Celluloiderzeugnisse, Tischtennisball, gedeckt weiß, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P4.1
Celluloiderzeugnisse, Brillengestell, Hornimitat, Nasenauf-
fläche; u. gelbe Stelle am Außenbereich (brüchig gealtert)
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P5
Celluloiderzeugnisse, Puppe, rosa, opak, Arm
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P5.1

Celluloiderzeugnisse, Puppe, rosa, opak, Bein
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-P6

Celluloiderzeugnisse, Kamm, Hornimitat
Kunststoffschule
1955
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIA-P6

Celluloiderzeugnisse, Kamm, Hornimitat
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ER
Cellulosenitrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIB-1-R1

Spritzgussmasse, Granulat, rot, transparent
Kunststoffschule
1955
ATR
Celluloseacetat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IIB-2-R1

Spritzgussmasse, Granulat, rot, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Celluloseacetat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-P2

Weidezaun-Isolator gespritzt, gelb, transparent
Kunststoffschule
1955
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-P2
Weidezaun-Isolator gespritzt, gelb, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-P3
Autowinker gespritzt, orange, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-P3
Autowinker gespritzt, orange, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-P4.0
Güterwagenaufsatz, Märklin, Dach, grau
Kunststoffschule
1955
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-P4.1
Güterwagenaufsatz, Märklin, Seitenwand, braun
Kunststoffschule
1955
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-P4.0
Güterwagenaufsatz, Märklin, Dach, grau
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-P4.1
Güterwagenaufsatz, Märklin, Seitenwand, braun
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-P5
Spritzgussteil, Schraubendrehergriff, rot, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetobutyrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Cellofan
Folie, farblos, transparent, gebräunt
IBR
unbekannt
ATR
Cellulosehydrat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-R2c
Celluloseacetat Spritzgussteile, stranggepresstes Rohr,
Tastenkopf grün, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-R2d
Tastenkopf grau, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Celluloseacetat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-R2e
Tastenkopf weiß, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Celluloseacetat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-R2d

Tastenkopf grün, opak, Belegung: *D* über .
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-R2e

Tastenkopf grün, opak, Belegung: *+_*
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-R3c

Celluloseacetobutyrat, Spritzgussteil und Folienanwendung, un
Folienkondensator, Hülle, rosa, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetobutyrat (innenliegend)

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-R3b

Folienkondensator, Hülle, rosa, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetobutyrat (innenliegend)

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIB-R3d.0

Celluloseacetobutyrat, Spritzgussteil und Folienanwendung,
Stift mit Kopf zum Aufschrauben (Pinne?), grau, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Celluloseacetobutyrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2-IIB-R3c

s.o., Stift mit Kopf zum Aufschrauben (Pinne?), grau, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Celluloseacetobutyrat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

5.1 Celluloseacetat

Stäbchen, schwarz, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Celluloseacetat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Schnürsenkelende

Folie, farblos, transparent
Schuh, Marke *Esprit*
ca. 2005
ATR
Celluloseacetat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Zigarettenfilter

Fasern, gepresst, weiß, opak
Zigarette
ca. 2013
ATR
Celluloseacetat

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Vulkanfiber_Fa.Hornex_rot

Vulkanfiber, Fa. Hornex, Platte, rot
Privatbesitz
2014
ATR
Vulkanfiber

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Vulkanfiber_Fa.Hornex_grau

Vulkanfiber, Fa. Hornex, Platte, grau
Privatbesitz
2014
ATR
Vulkanfiber

6.2 Phenoplaste und Aminoplaste

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VII-1-R1

Phenolharz Novolak, Klumpen, rot, transparent
Kunststoffschule
1955
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VII-1-R2

Versch. Phenolharzpressmassen, Krümel, braun
Kunststoffschule
1955
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VII-1-R3

Versch. Phenolharzpressmassen, Krümel, hellbraun mit dunklem Rand
Kunststoffschule
1955
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VII-1-R4

Versch. Phenolharzpressmassen, Fasern und Klumpen, schwarz, opak
Kunststoffschule
1955
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VII-2-R1

Phenolharz Novolak, Klumpen, rot, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VII-2-R4

Versch. Phenolharzpressmassen, Fasern, Klumpen, schwarz
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

KPS_PF

Stäbchen, schwarz, opak
Kunststoffprobensammlung
2015
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz; *Bakelite 31-9005-S1*

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

6.1 PF

Stäbchen, schwarz, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PF nochmal.2

Stäbchen, schwarz, opak
Kunststoff-Probensammlung
2004
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

7.1 MF u PF braun nochmal

Melamin-Schichtpressstoff, Unterseite: Phenoplast PF, braun, gerieft
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Pfeifenmundstück

Schwarz, opak
privat
ca. 1960er
ATR
Phenol-Formaldehyd-Harz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VII-1-R5

Harnstoffharz-Pressmasse, Pulver, hellblau
Kunststoffschule
1955
ATR
Harnstoffharz

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Harnstoff

Feststoff, kristallin, transparent, farblos; Bezug: Apotheke
IBR
2015
ATR
-



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

7.1 PF u MF weiß nochmal
Melamin-Schichtpressstoff, Oberseite: Melamin, weiß, geprägt
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Melamin-Formaldehyd-Harz



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

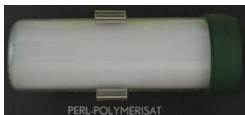
Tasse_Melamin
Campingtasse *PS Melamin 5150/1*, hellblau, opak
privat
ca. 1960er
ATR
Melamin-Formaldehyd-Harz



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Kinderteller
Petit Jour Paris, Maisy, LC, Fa. Rice, weiß, opak
privat
2012
ATR
Melamin-Formaldehyd-Harz

5.3 Polyacrylate



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

V-1-R1
Perl-Polymerisat, Pulver, weiß
Kunststoffschule
1955
ATR
Polymethylmethacrylat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

V-1-R2
Farbloses Granulat, kl. Stangen, transparent
Kunststoffschule
1955
ATR
Polymethylmethacrylat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

4.1 PMMA
Stäbchen, farblos, transparent
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polymethylmethacrylat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

V-2-R2_nochmal
Farbloses Granulat, kl. Stangen, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ATR
Polymethylmethacrylat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PMMA
Stäbchen, farblos, transparent
Kunststoff-Probensammlung
2004
ATR
Polymethylmethacrylat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

V-1-R3
Farbiges Granulat, Bruch von kl. Stangen, blau, transparent
Kunststoffschule
1955
ATR
einfaches Polyacrylat, vermutlich Polyethylmethacrylat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

V-2-R3
Farbiges Granulat, Bruch von kl. Stangen, blau, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er Jahre
ATR
einfaches Polyacrylat, vermutlich Polyethylmethacrylat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Plextol K 360 Aufstrich
Feindisperse, wässrige Dispersion eines thermoplastischen Acrylpolymeren
Fa. Kremer Pigmente
-
ATR
2-Ethylhexylacrylat



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Plextol B 500 Aufstrich
Wässrige Dispersion eines thermoplastischen Acrylpolymeren auf Basis von Ethylacrylat und Methylmethacrylat. Konzentration ca. 50 %, weißlich trüb.
Fa. Kremer Pigmente
-
ATR
Ethylacrylat und Methylmethacrylat

Probe

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

Plextol D 306 Aufstrich

Copolymer aus Acrylpolymeren auf Basis von Styrol und n-Butylacrylat, weich, weiß, opak.

Fa. Synthomer

ca. 2013

ATR

Styrol, n-Butylacrylat

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

Plextol D 360 Aufstrich

Wässrige Dispersion basierend auf Butylacrylat und Methylmethacrylat Copolymer

Fa. Kremer Pigmente

-

ATR

Butylacrylat und Methylmethacrylat

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

Plextol D 498 Aufstrich

Wässrige Dispersion eines thermoplastischen Acrylpolymeren, Basis von Methylmethacrylat und Butylacrylat, weiß, milchig

Fa. Kremer Pigmente

-

ATR

Methylmethacrylat und Butylacrylat

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

Plextol M 630 Aufstrich

Wässrige Dispersion eines thermoplastischen Acrylpolymeren, Basis von Methylmethacrylat und Butylacrylat

Fa. Synthomer

-

ATR

Methylmethacrylat und Butylacrylat

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

KPS_PMMA

Stäbchen, farblos, transparent

Kunststoffprobensammlung

2015

ATR

Polymethylmethacrylat; *Plexiglas 7N*

6.4 Polyamid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VIIIA-1-R1

Polyamid Spritzgussmasse, Granulat, farblos, milchig trüb
Kunststoffschule
1955
ATR
Polyamid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VIIIA-2-R1

Polyamid Spritzgussmasse, Granulat, farblos, milchig trüb
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Polyamid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

KPS_PA_6PA

Stäbchen, farblos, opak
Kunststoffprobensammlung
2015
ATR
Polyamid; *Ultramid B3L*

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PA

Stäbchen, farblos, opak
Kunststoff-Probensammlung
2004
ATR
Polyamid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

5.3 PA

Stäbchen, grün, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyamid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Leggins

Fa. nurdie, dunkelblau, 97 % Polyamid, 3 % Elasthan
Privatbesitz
ca. 2014
ATR
Polyamid, lineares Polyurethan



Probe
 Beschreibung
 Entnahmeort
 Datierung
 Messmethode
 Kunststoff

Perlonfaden
 Fa. Knorr, transparent, farblos
 Privatbesitz
 ca. 2011
 ATR
 -

6.5 Polyester

6.5.1 Gesättigte Polyester



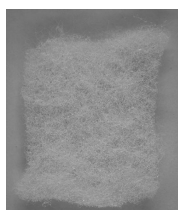
Probe
 Beschreibung
 Entnahmeort
 Datierung
 Messmethode
 Kunststoff

PC-CD
 CD-Datenträger, Rohling
 IBR
 2013
 ATR
 Polycarbonat



Probe
 Beschreibung
 Entnahmeort
 Datierung
 Messmethode
 Kunststoff

5.2 PC
 Stäbchen, farblos, transparent
 Probensammlung zur Kunststoffkunde
 1985
 ATR
 Polycarbonat



Probe
 Beschreibung
 Entnahmeort
 Datierung
 Messmethode
 Kunststoff

Polyesterwatte
 Wattevlies *Tangafill* (Fa. Karstadt), weiß, weich
 -
 2012
 ATR
 Polyethylenterephthalat



Probe
 Beschreibung
 Entnahmeort
 Datierung
 Messmethode
 Kunststoff

Spueliflasche_PET
 Spülmittelflasche, Fa. Frosch, transparent, farblos
 -
 2014
 ATR
 Polyethylenterephthalat

6.5.2 Ungesättigte Polyester

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

8.1 UP

Stäbchen, hart, rot, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyester, ungesättigt

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

8.2 GF_UP nochmal

Tafel, farblos, transparent, gegilbt
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyester, ungesättigt, glasfaserverstärkt

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

UP

Stäbchen, hart, grau, opak
Kunststoff-Probensammlung
2004
ATR
Polyester, ungesättigt

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

KPS_UP

Stäbchen, hart, grau, opak
Kunststoffprobensammlung
2015
ATR
Polyesterharz, ungesättigt; *Ralupol UP 804*

6.6 Polyolefine

6.6.1 Polyethylen

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

III-1-R1

Spritzguss- bzw. Strangpressmasse, Granulat, farblos, transparent
Kunststoffschule
1955
ATR
Polyethylen Low Density

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

III-1-R2

Flammspritzpulver, weiß, sehr fein
Kunststoffschule
1955
ATR
Polyethylen Low Density

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

III-2-R1

Spritzguss- bzw. Strangpressmasse, Granulat, farblos, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Polyethylen Low Density

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PE

Stäbchen, farblos, opak
Kunststoff-Probensammlung
2004
ATR
Polyethylen Low Density

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1.1 PE HD

Stäbchen, orange, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyethylen High Density

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1.2 PE HD

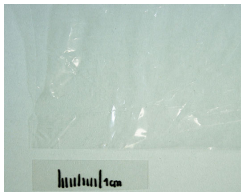
Polyethylen hart, Folie, transparent, farblos
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyethylen High Density

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1.3 PE LD

Polyethylen weich, Folie, farblos, transparent
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyethylen Low Density



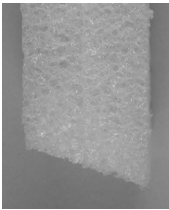
Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

LD_PE_Tuete_farblos_transparent
Folie, farblos, transparent
Privatbesitz
2013
ATR
Polyethylen Low Density



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

LD_PE_Tuete_gelb
Lego-Store-Tüte, Folie, gelb
Privatbesitz
2015
ATR
Polyethylen Low Density



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Unbekannt_Schaum
Verpackungsschaum, farblos, transparent, fest
Privatbesitz
2014
ATR
Polyethylen Low Density



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

KPS_PE
Stäbchen, farblos, opak
Kunststoffprobensammlung
2015
ATR
Polyethylen; *Lupolen 1800S*

6.6.2 Polypropylen



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PP-Dose
Dose aus dem Laborbedarf, transparent, farblos
IBR
2013
ATR
Polypropylen



Probe
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1.4 PP
Stäbchen, gelb, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polypropylen

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1.5 PP

Folie, farblos, transparent
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polypropylen

6.7 Polystyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IV-1-R1

Spritzguss- bzw. Strangpressmasse, Granulat, farblos, transparent
Kunststoffschule
1955
ATR
Polystyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IV-1-R2

Spritzguss- bzw. Strangpressmasse, Granulat, blau, opak
Kunststoffschule
1955
ATR
Polystyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IV-2-R1

Spritzguss- bzw. Strangpressmasse, Granulat, farblos, transp.
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Polystyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

IV-2-R2

Spritzguss- bzw. Strangpressmasse, Granulat, blau, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Polystyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

KPS_PS

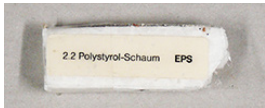
Stäbchen, farblos, transparent
Kunststoffprobensammlung
2015
ATR
Polystyrol; *Styrolution PS 124N*

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2.1 PS

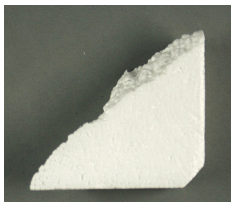
Stäbchen, hart, braun, transparent
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polstyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2.2 EPS

Schaum, weiß, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polstyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Styropor

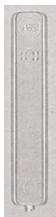
Schaublock, weiß, opak
privat
ca. 2013
ATR
Polstyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

2.3 ABS

Stäbchen, blau, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PS

Stäbchen, hart, farblos, transparent
Kunststoff-Probensammlung
2004
ATR
Polstyrol

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Unbekannt 1995

Lampensteg, farblos, transparent; gealtert: gegilbt, brüchig
Privatbesitz
1995
ATR
Polstyrol

6.8 Polyurethane

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

VIII B-1-P1oP2oP3

Krümeler von *Zahnriemen endlos* o. *Dichtungsring* o. *Plattenabschnitt*, Vollstoff (ehemals Gummi), braun, opak, gealtert, hart, Kristalle auf Oberfläche

Kunststoffschule

1955

ATR

Polyesterurethan, vernetzt

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

VIII B-2-P2

Zahnriemen endlos, Vollstoff (ehemals Gummi), braun, opak, gealtert, hart, Kristalle auf der Oberfläche

Kunststoffschule

vermutl. Anfang 1960er Jahre

ATR

Polyesterurethan, vernetzt

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

9.1 PUR

Stab, ursprüngl. beige, Vollstoff (Gummi), heute gealtert, wachsartige Konsistenz, weinrot, opak, helle Kristalle auf der Oberfläche

Probensammlung zur Kunststoffkunde

1985

ATR

Polyesterurethan, vernetzt

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

VIII A-1-R3

Polyurethan Spritzgussmasse, Granulat, farblos, transparent

Kunststoffschule

1955

ATR

Polyurethan, linear

**Probe**

Beschreibung

Entnahmeort

Datierung

Messmethode

Kunststoff

VIII A-2-R3

Polyurethan Spritzgussmasse, Granulat, farblos, transparent

Kunststoffschule

vermutl. Anfang 1960er Jahre

ATR

Polyesterurethan, linear

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Ponal_Duo_2K_PUR

Fa. Henkel, Reparaturspachtel, gelblich, sehr fest.
-
ca. 2013
ATR
Polyesterurethan, vernetzt

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Spülschwamm

Fa. dm, Schaum, gelb, opak
Kunststoffschule
ca. 2013
ATR
Polyetherurethan, vernetzt

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VIII B-1-P4oP5

Schaum, ehemals weich, *Schulterkissen* o. *Elastisch*, gegilbt, brüchig
Kunststoffschule
1955
ATR
Polyesterurethan, vernetzt

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VIII B-2-P4oP5

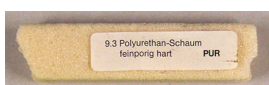
Schaum, *Schulterkissen elastisch*, gegilbt, brüchig
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Polyesterurethan, vernetzt

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

9.2 PUR

Stab, Schaum, grün, weich, Ränder gegilbt
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyetherurethan, vernetzt

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

9.3 PUR

Stab, Schaum, hart, gedeckt weiß
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyurethan, vernetzt

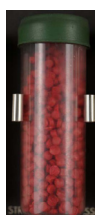
6.9 Polyvinylchlorid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VI-1-R1

P.V.C. Pulver, weiß, klumpig
Kunststoffschule
1955
ATR
Polyvinylchlorid, hart

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VI-1-R2

Strangpressmasse, Pellets, rot, opak
Kunststoffschule
1955
ATR
Polyvinylchlorid, weich

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

VI-2-R2

Strangpressmasse, Pellets, rot, opak
Kunststoffschule
vermutl. Anfang 1960er Jahre
ATR
Polyvinylchlorid, weich

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

3.1 PVC h

Stäbchen, grau, hart, opak
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyvinylchlorid, hart

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

3.2 PVC h

Folie, farblos, transparent
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyvinylchlorid, hart, vermutlich ein Copolymer

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

3.3 PVC w

Folie, farblos, transparent
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polyvinylchlorid, weich

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PVC

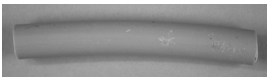
Stäbchen, hart, weiß, opak
Kunststoff-Probensammlung
2004
ATR
Polyvinylchlorid, hart, vermutlich PVC-Vinylacetat-Copolymer

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PVC_Folie

Folie, weich, transparent, farblos
-
2014
ATR
Polyvinylchlorid, weich

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PVC_Kabelummantelung

Schlauch, weich, grau, opak
-
2014
ATR
Polyvinylchlorid, weich

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

KPS_PVC

Stäbchen, weiß, hart, opak
Kunststoffprobensammlung
2015
ATR
Polyvinylchlorid, hart; *G49.0.1.1263.A*

6.10 Polytetrafluorethylen

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

PTFE-Spachtel

Spachtel, weiß, opak
IBR
2010
ATR
Polytetrafluorethylen

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

3.4 PTFE

Folie, farblos, milchig trüb
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Polytetrafluorethylen

6.11 Silicon

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

10.1 SI

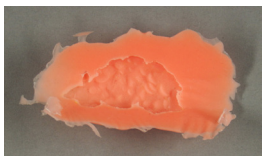
Stab, farblos, transparent, gegilbt
Probensammlung zur Kunststoffkunde
1985
ATR
Silicon

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Silikon_Backfolie

Folie, Fa. Rossmann, rot, opak
privat
2010
ATR
Silicon

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

Silikon_orange

Rebound 25 brush-on-Silicone-Rubber, Fa. KauPo, orange, opak
privat
ca. 2010
ATR
Silicon

6.12 Sonstiges

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Kunststoff

1-IIA-R1

Deckel, elastisch, grün, opak
Kunststoffschule
1955
ER
Polyvinylchlorid

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Stoff

1-IIA-R4

Röhrchen, farblos, transparent; gealtert: milchig trüb
Kunststoffschule
1955
ER
Glas

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Stoff

2-IIA-R1

Röhrchen, farblos, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Glas

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Stoff

2-IIA-R4

Röhrchen, farblos, transparent; gealtert: milchig trüb
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Glas

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Stoff

2-IIB-R2.1

Röhrchen, farblos, transparent
Kunststoffschule
vermutl. Anfang der 1960er
ER
Glas

**Probe**

Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Stoff

1-IIB-R2.Röhrchen

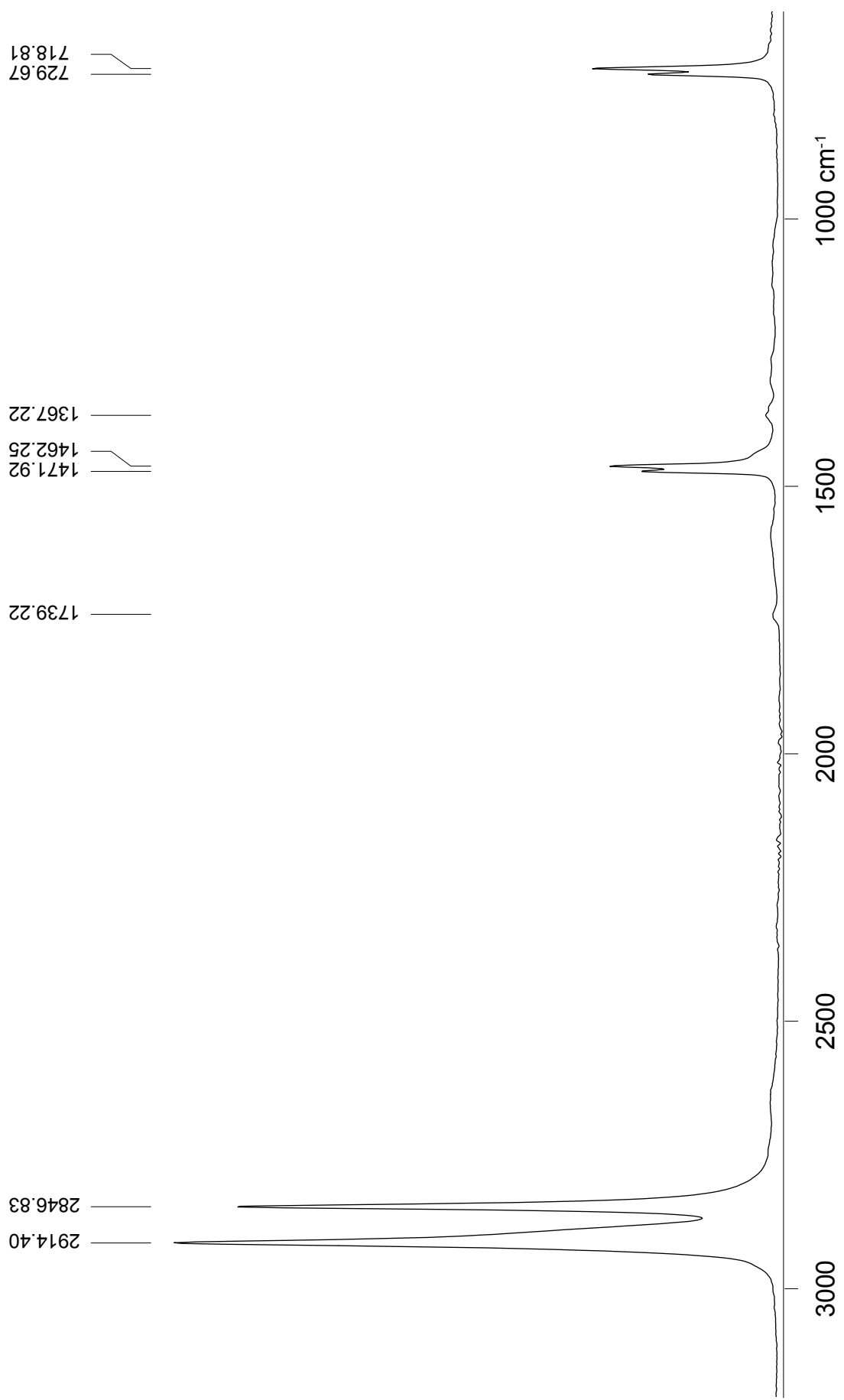
Röhrchen, farblos, transparent
Kunststoffschule
1955
ER
Glas

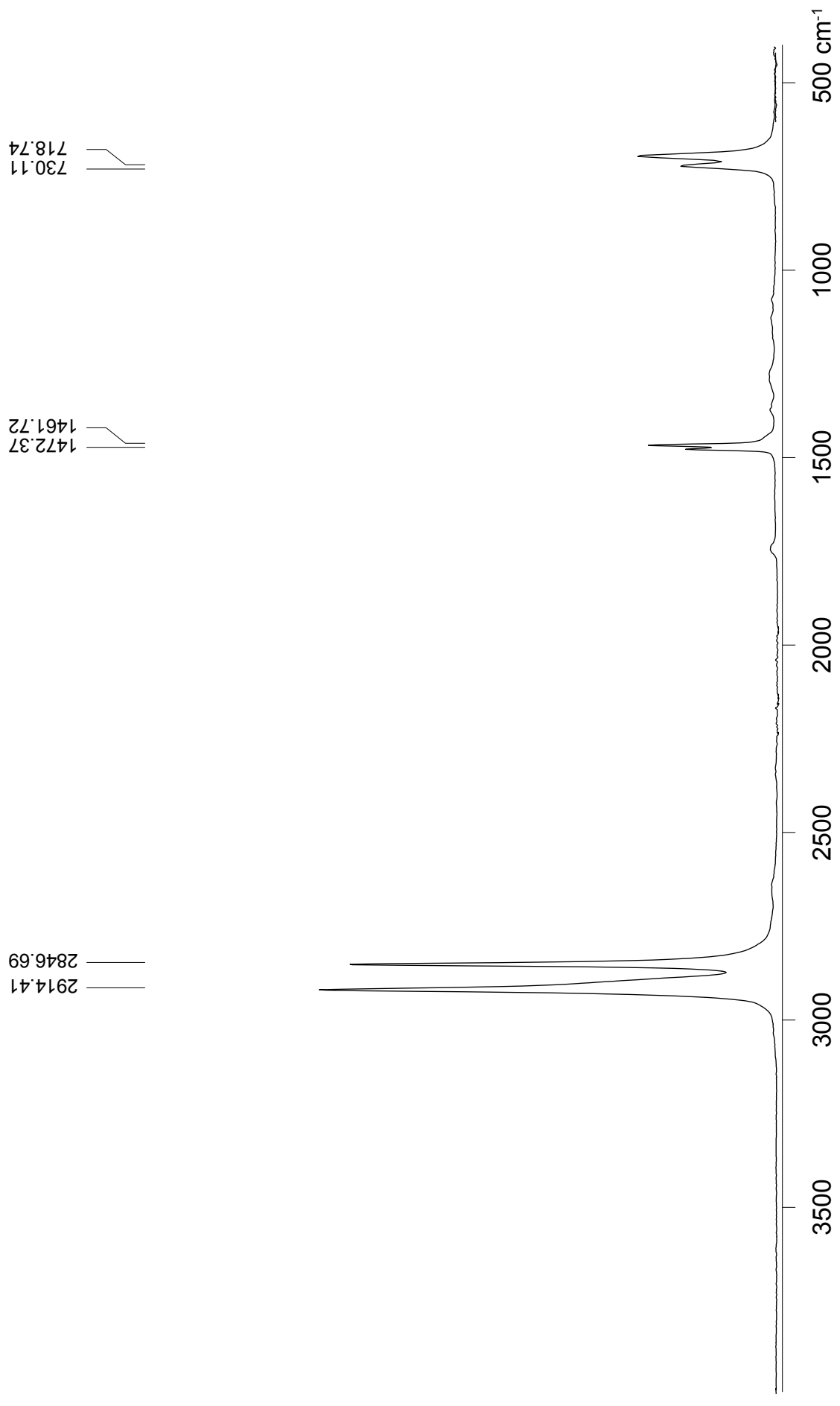
**Probe**

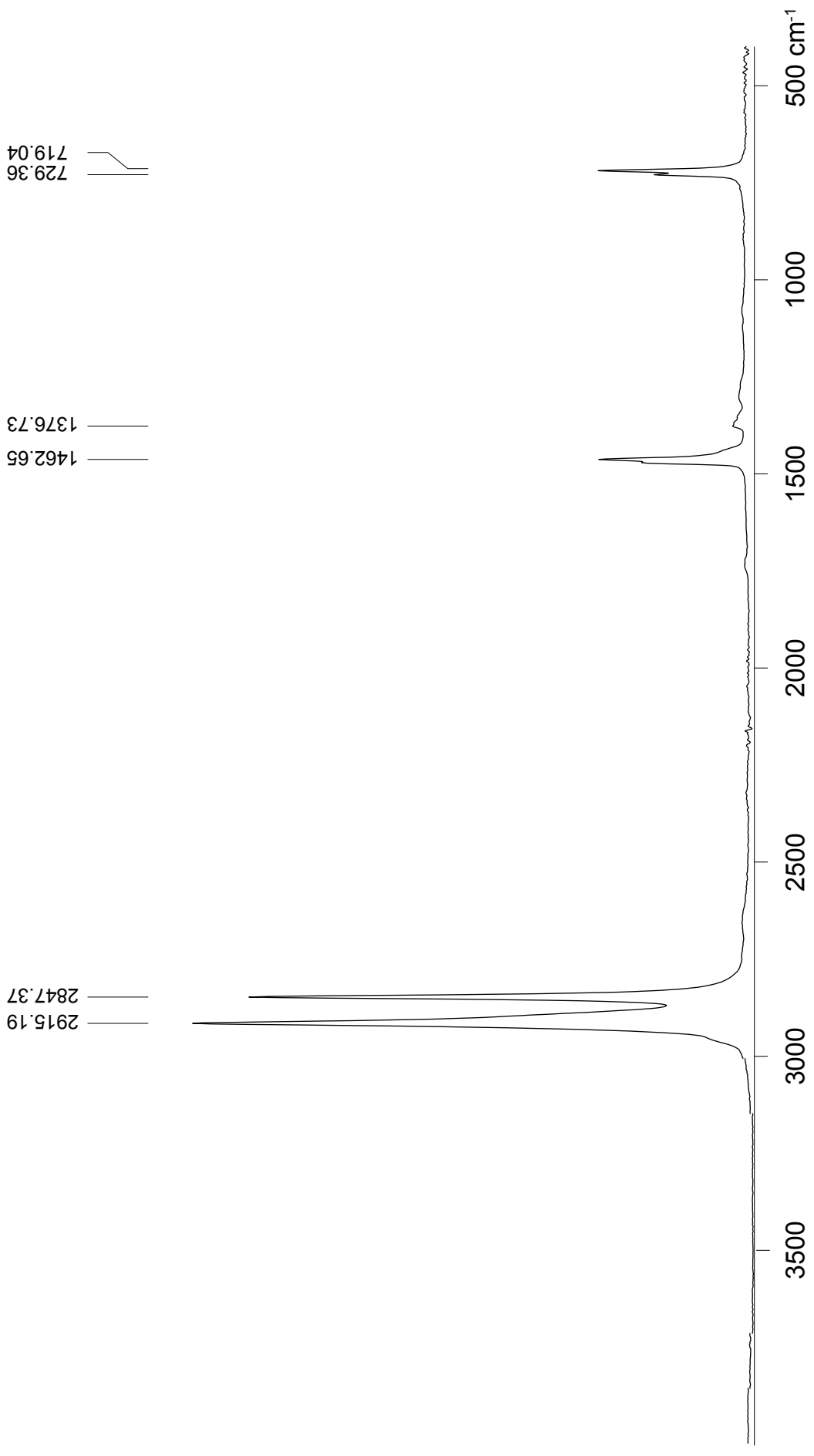
Beschreibung
Entnahmeort
Datierung
Messmethode
Stoff

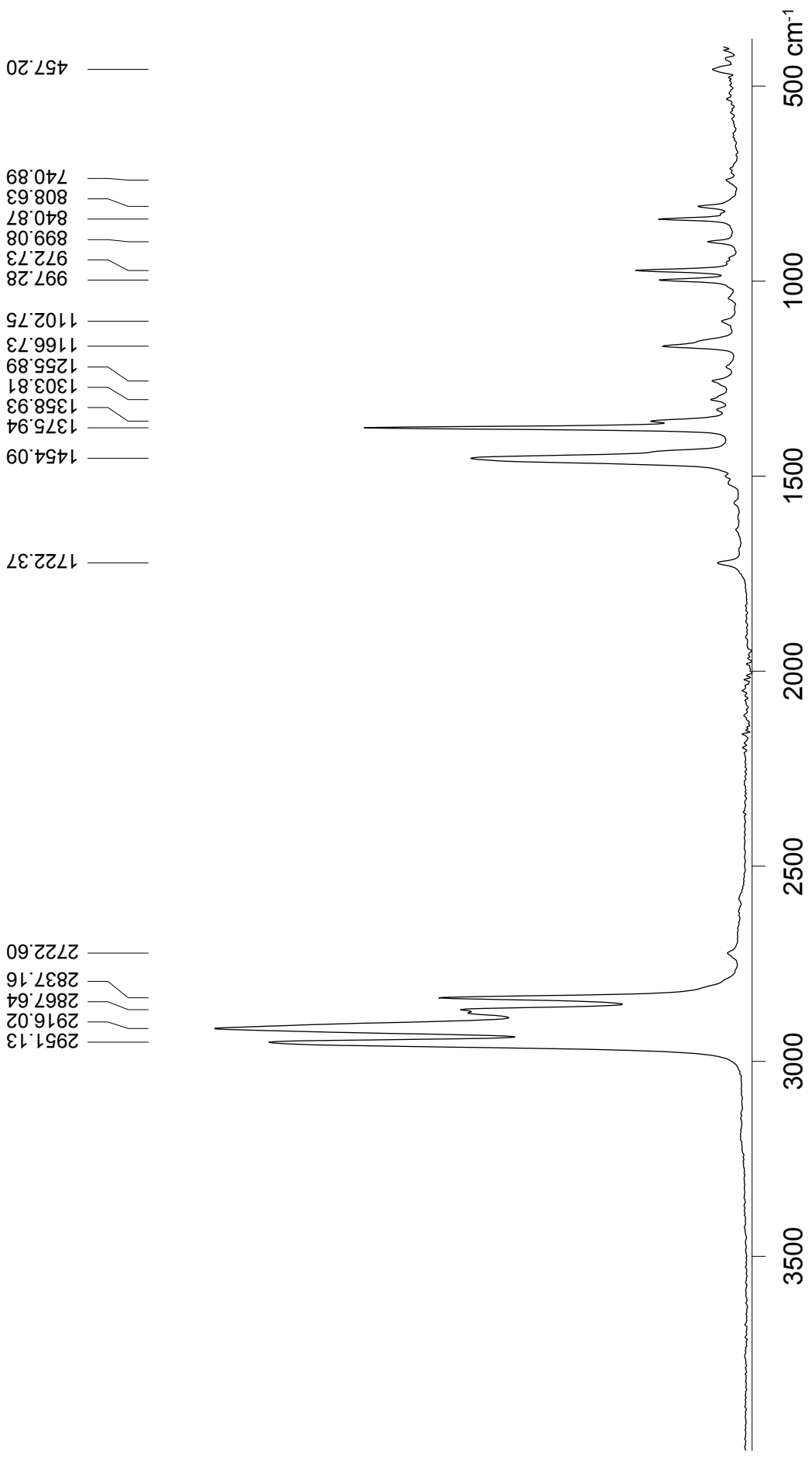
1-IIA-R1.Röhrchen

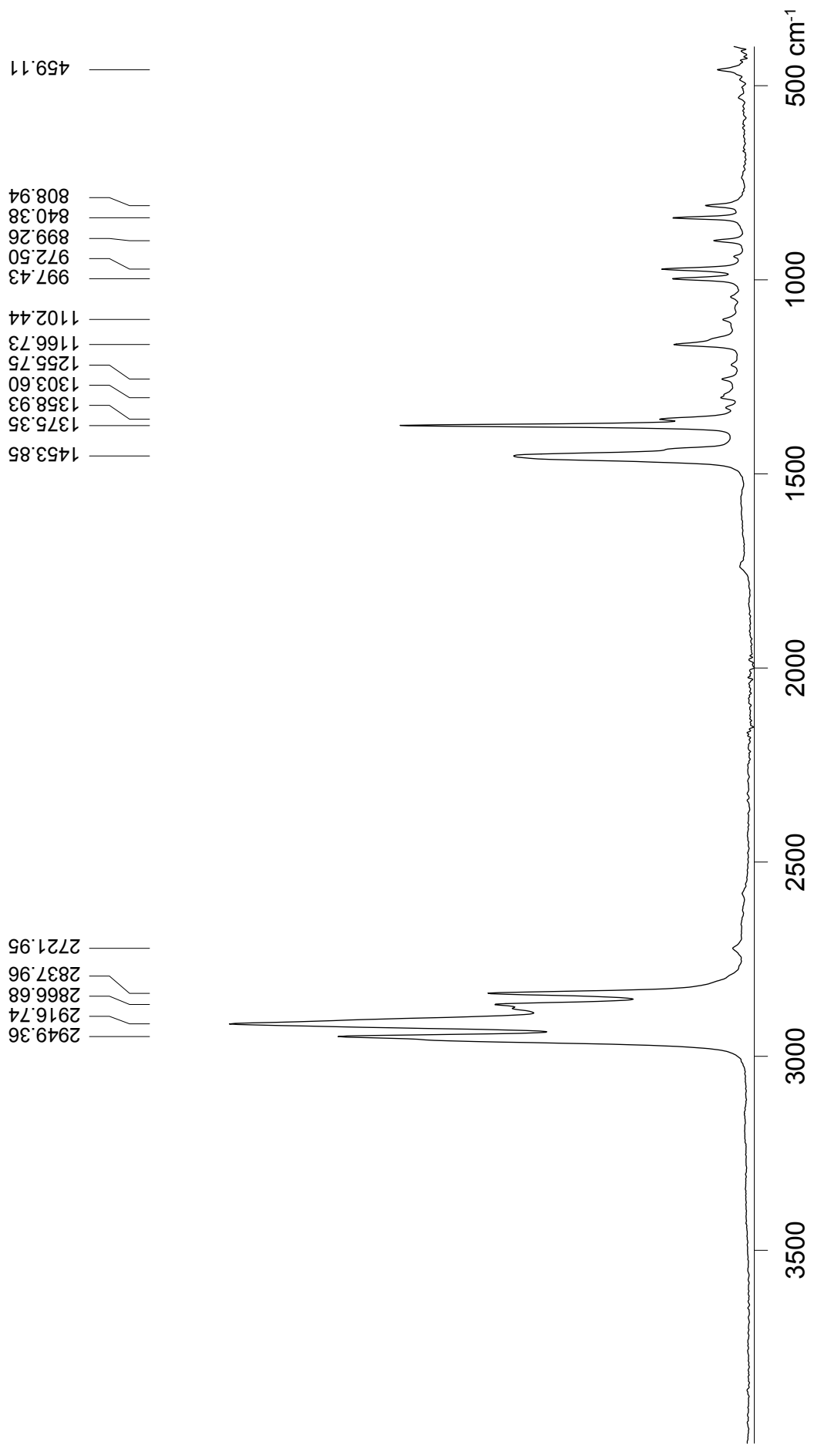
Röhrchen, farblos, transparent
Kunststoffschule
1955
ER
Glas

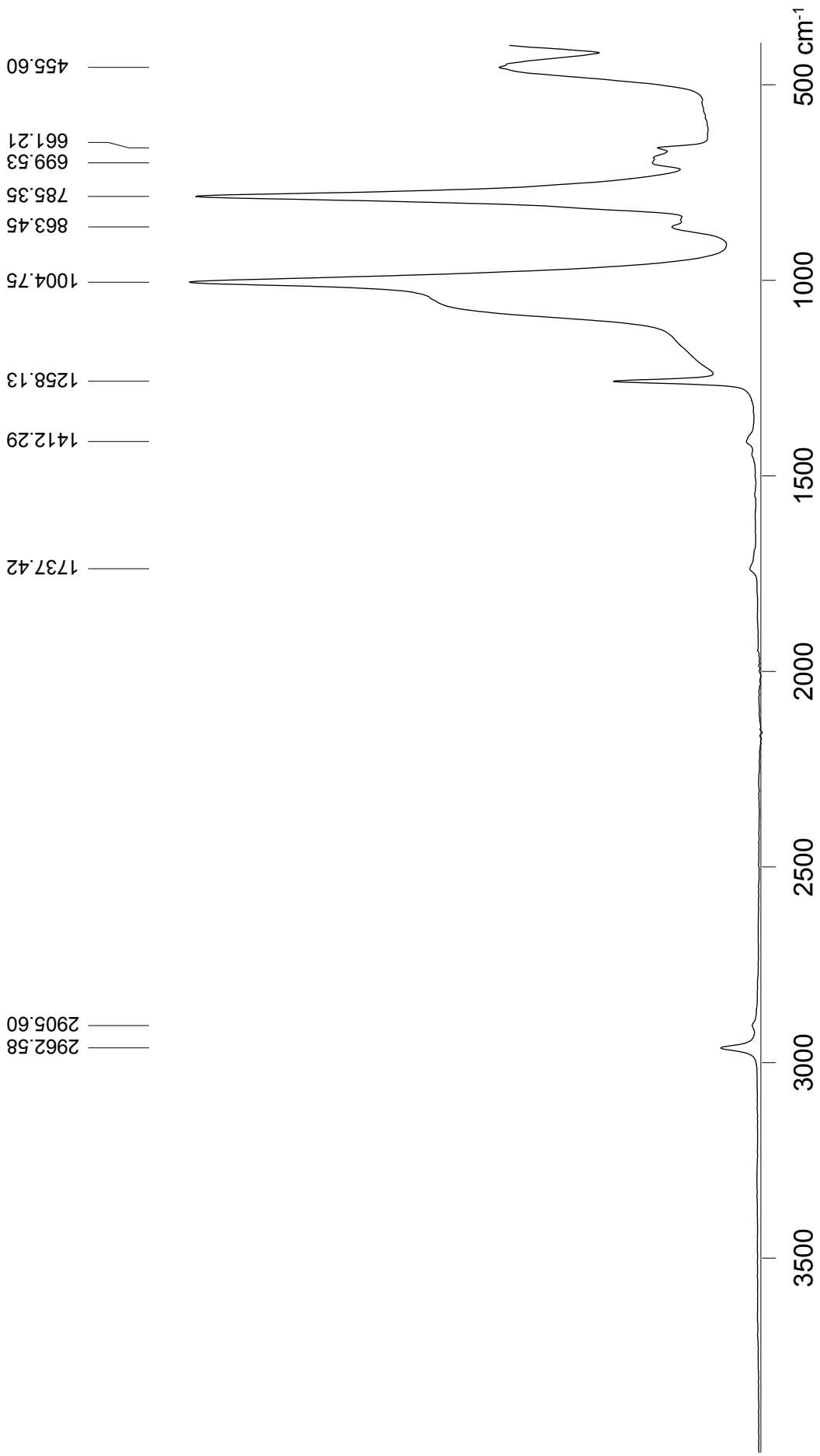


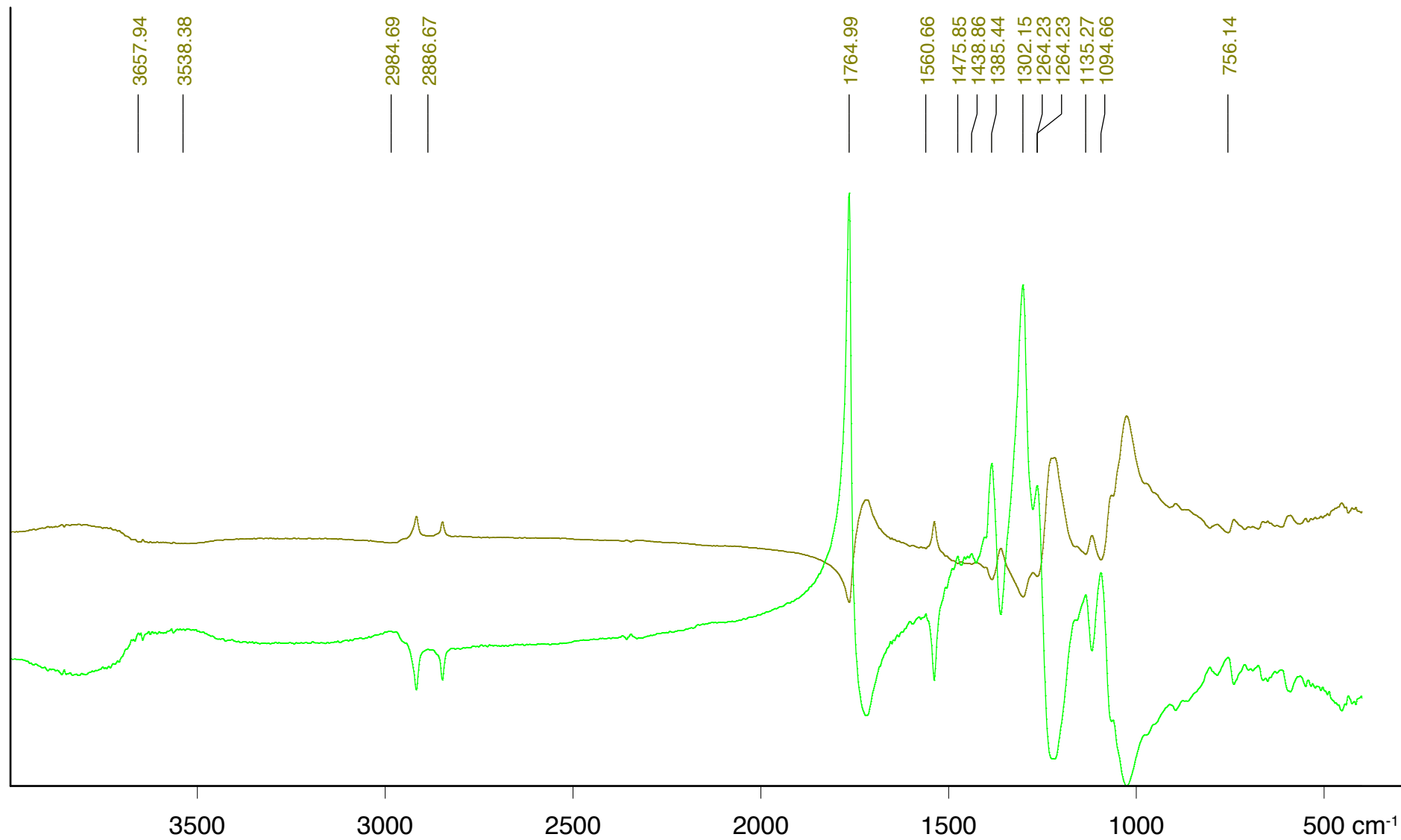






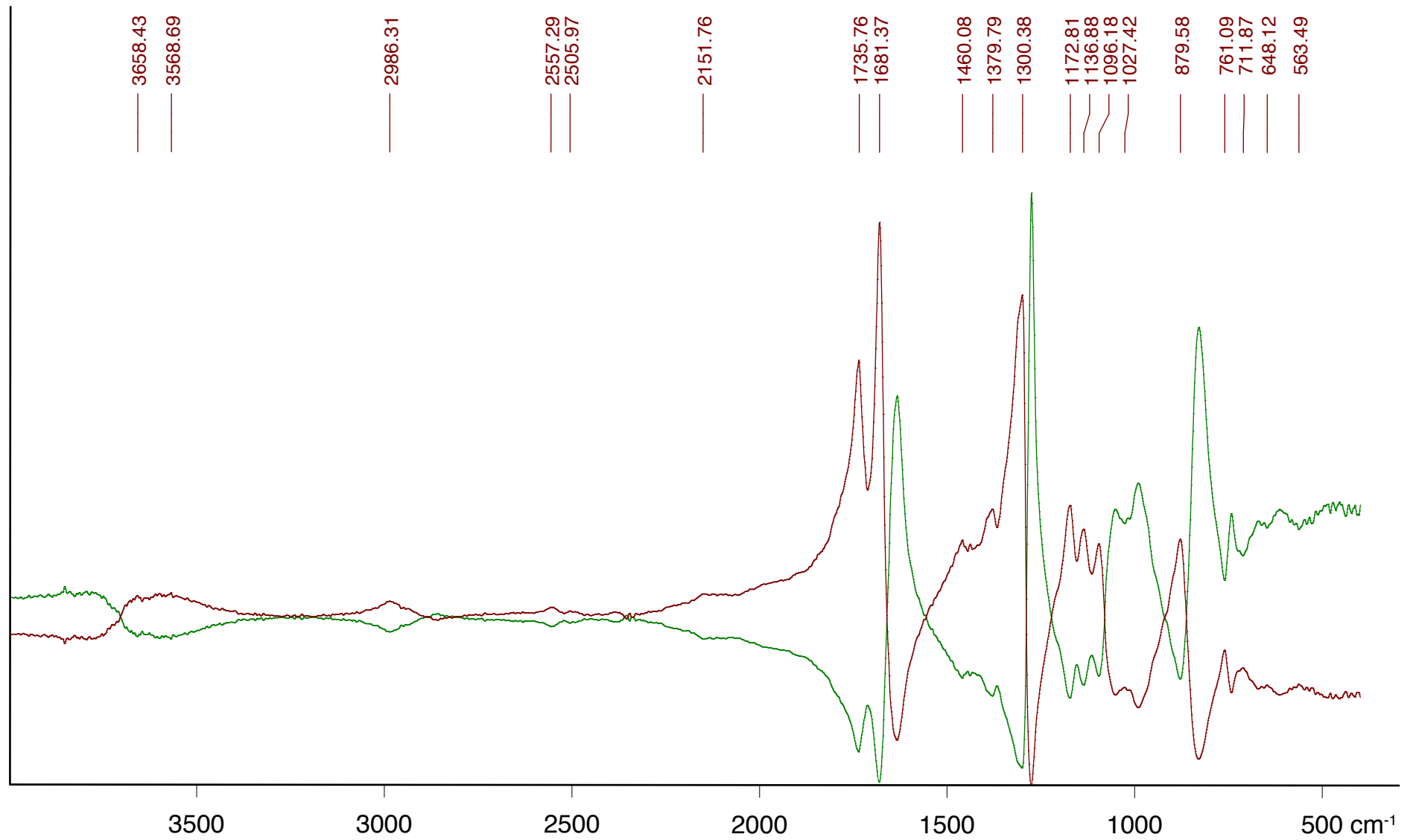






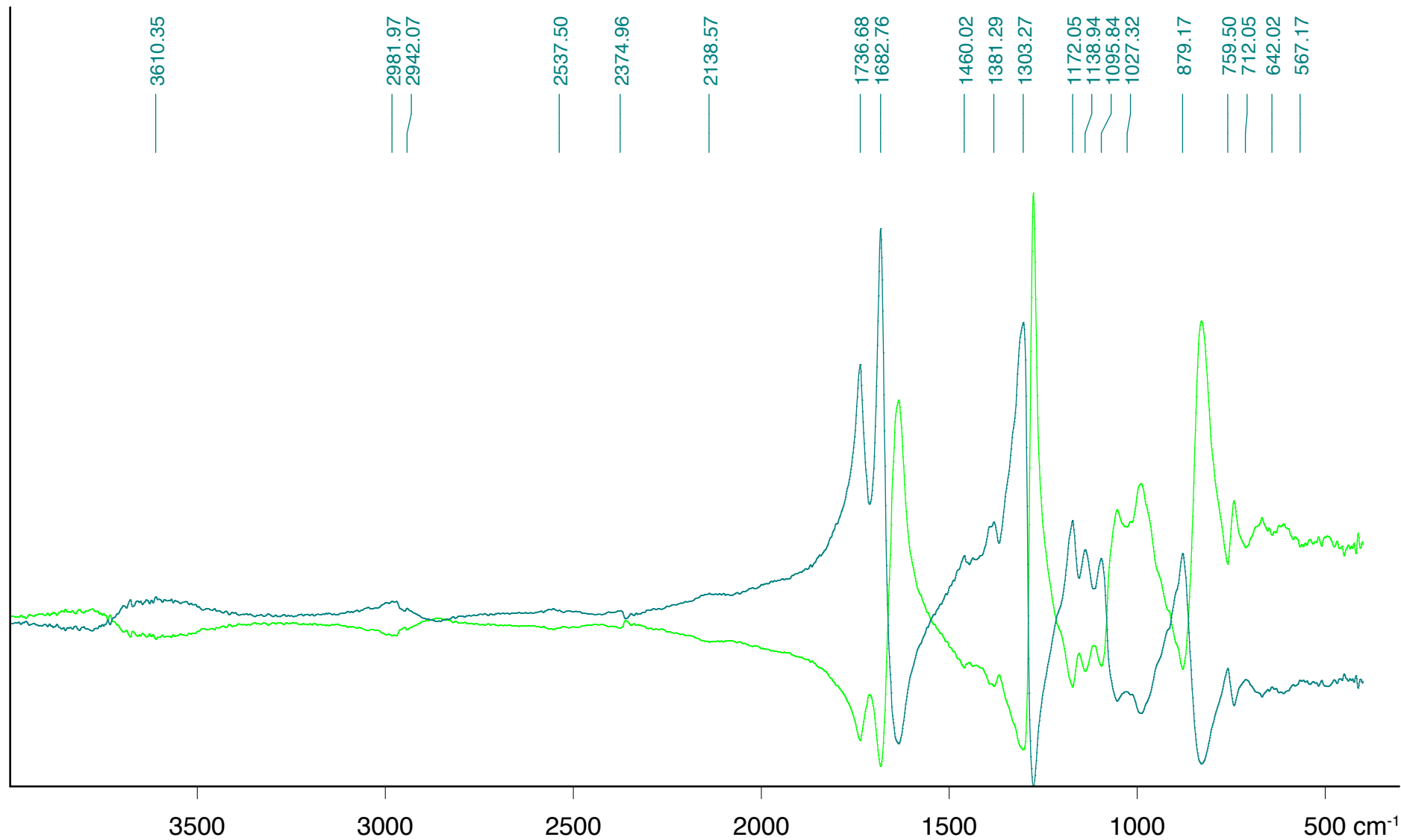
IIA-1-P1a Celluloid, Plättchen: gelb, opak 1955 Cellulosenitrat DR

IIA-1-P1a Celluloid, Plättchen: gelb, opak 1955 Cellulosenitrat DR Kubelka Munk



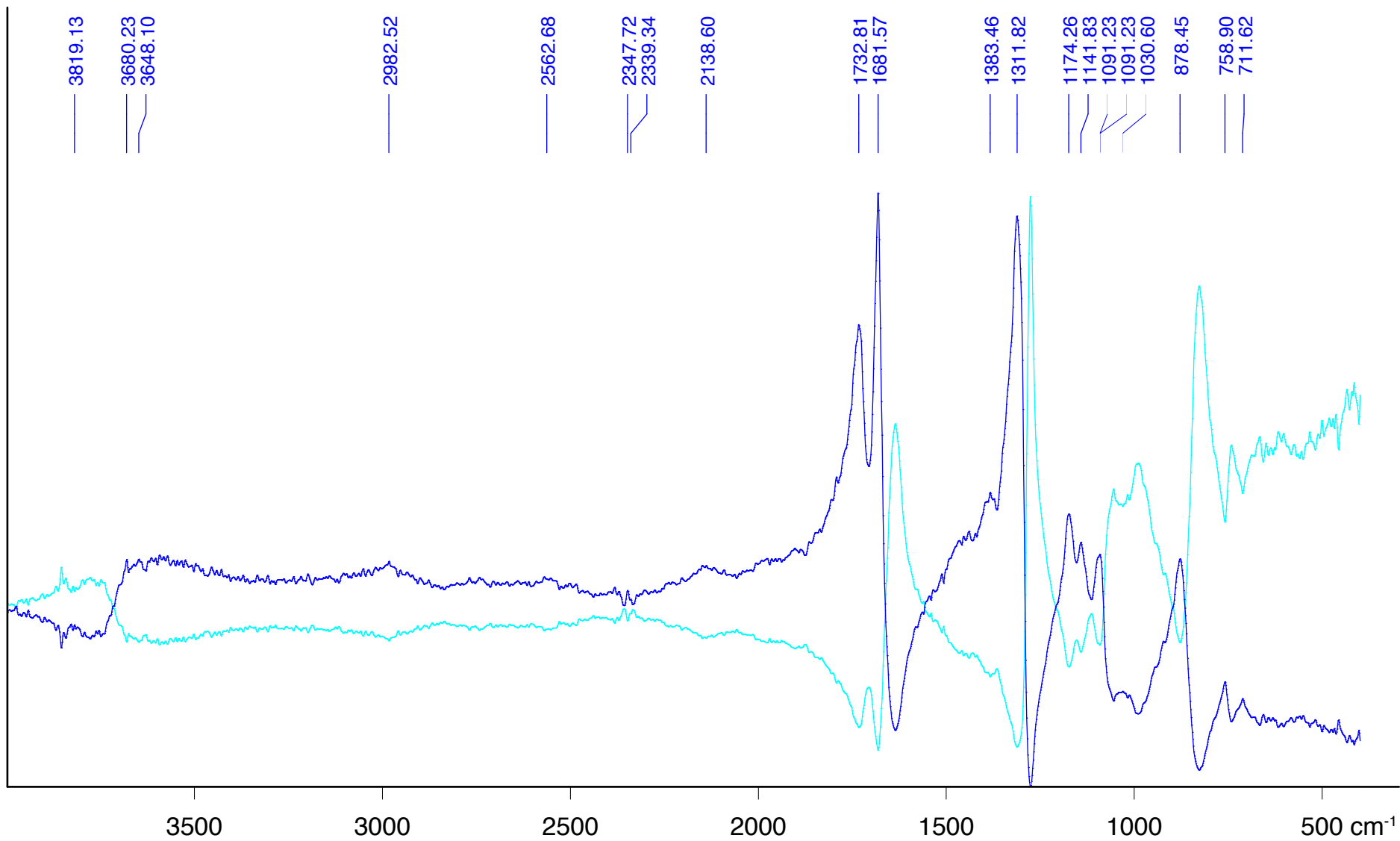
1-IIA-P1b.0 Celluloid, Plättchen: grün, opak 1955 DR Kubelka Munk

1-IIA-P1b.0 Celluloid, Plättchen: grün, opak 1955 DR



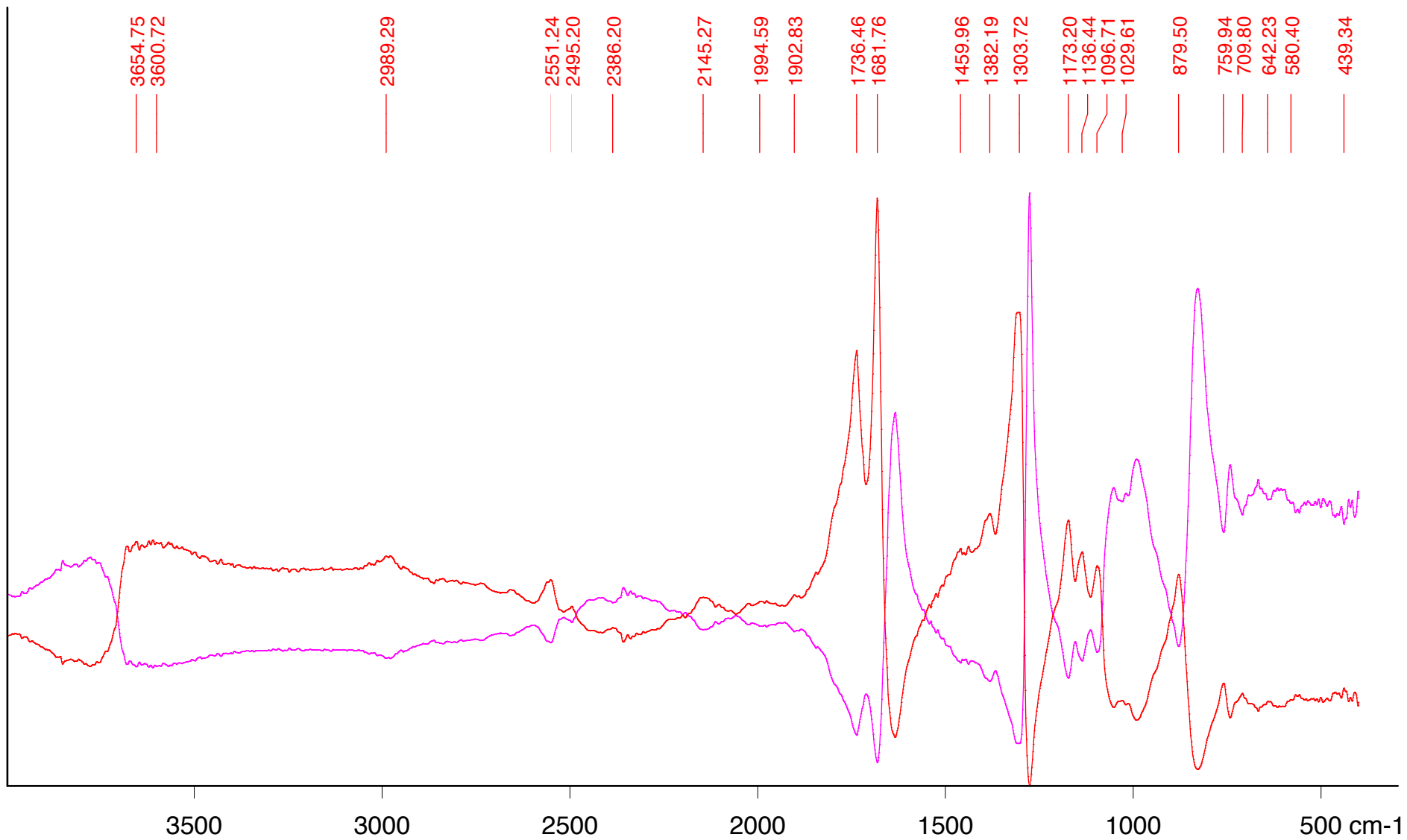
1-IIA-P1c.0 Celluloid, Plättchen: rosa, opak 1955 DR Kubelka Munk

1-IIA-P1c.0 Celluloid, Plättchen: rosa, opak 1955 DR



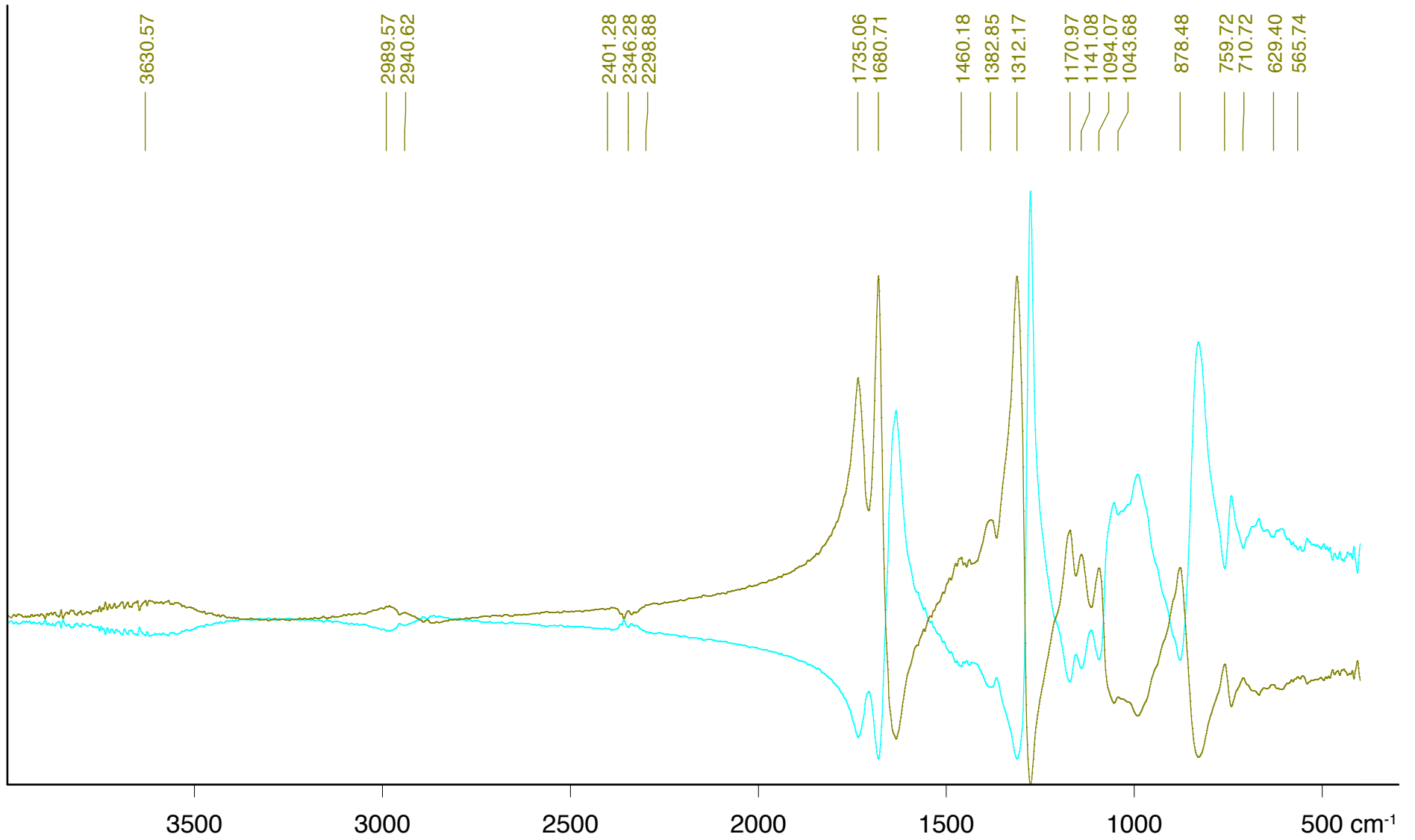
1-IIA-P1d.0 Celluloid, Plättchen: blau, opak 1955 DR Kubelka Munk

1-IIA-P1d.0 Celluloid, Plättchen: blau, opak 1955 DR



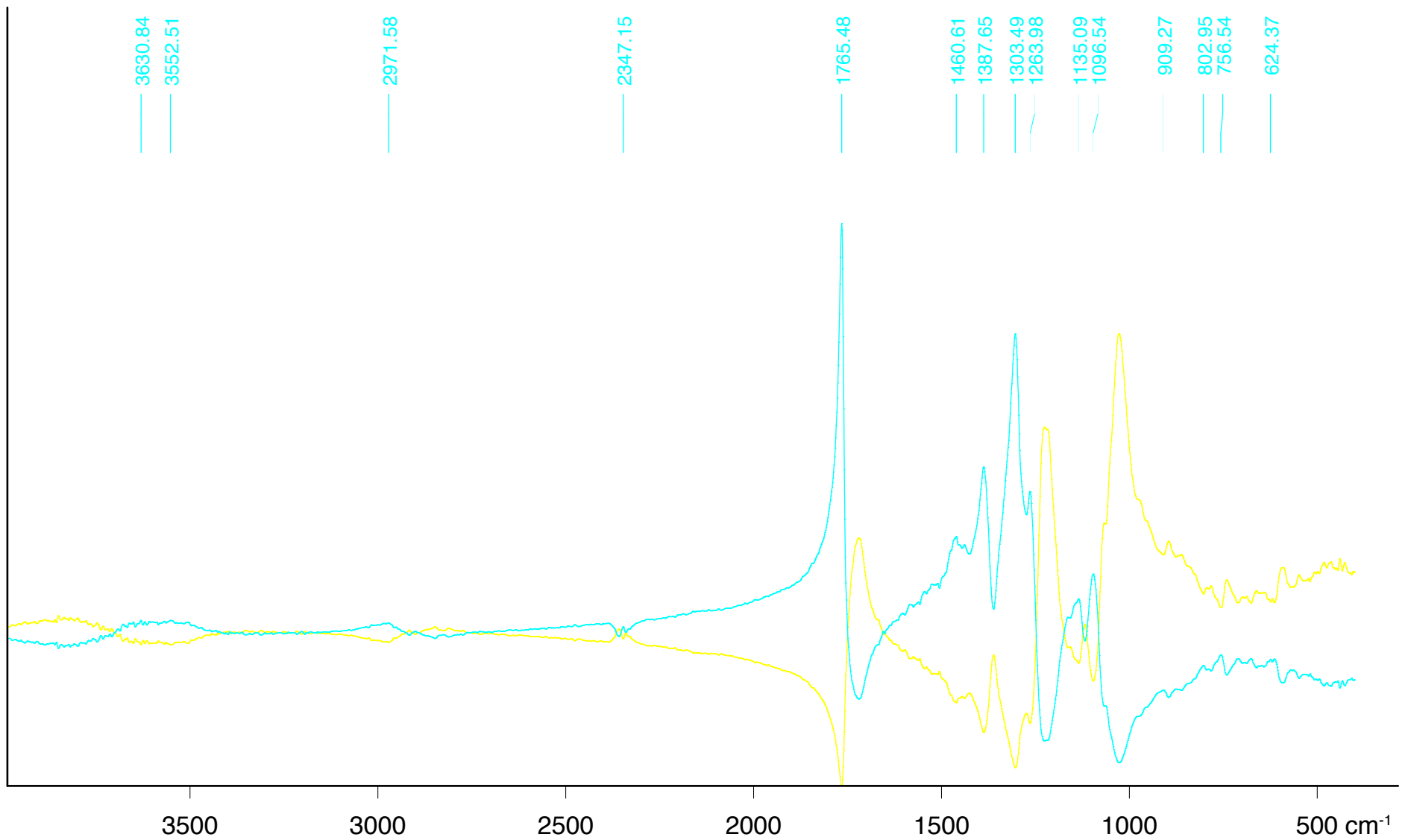
1-IIA-P1e Celluloid, Plättchen: grün, transparent 1955 DR Kubelka Munk

1-IIA-P1e Celluloid, Plättchen: grün, transparent 1955 DR



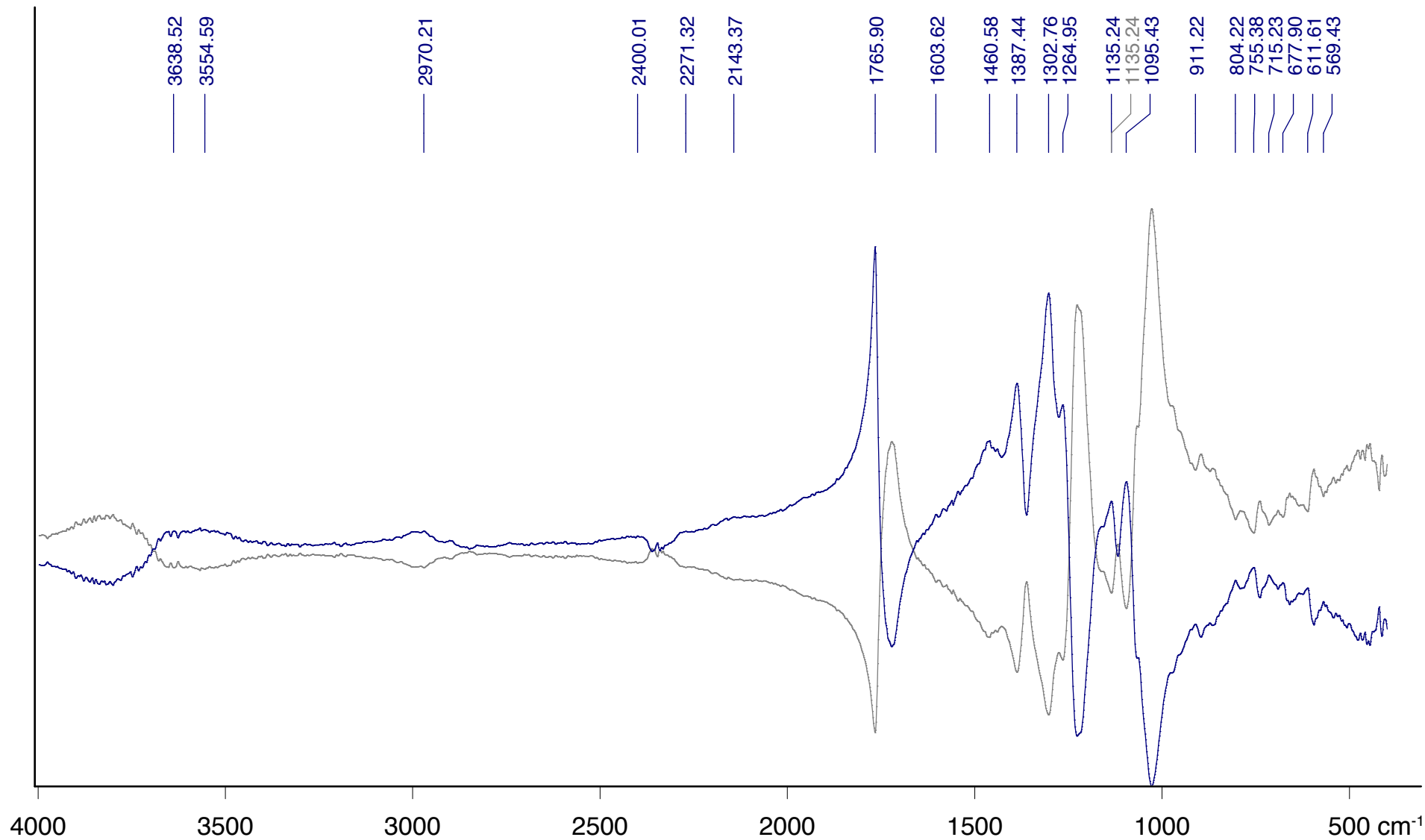
1-IIA-P1f Celluloid, Plättchen: gestreift, schwarz und goldbraun-irisierend 1955 DR Kubelka Munk

1-IIA-P1f Celluloid, Plättchen: gestreift, schwarz und goldbraun-irisierend 1955 DR



1-IIA-P2a Acetyl-Celluloid, Plättchen: rot, opak 1955 DR Kubelka Munk

1-IIA-P2a Acetyl-Celluloid, Plättchen: rot, opak 1955 DR

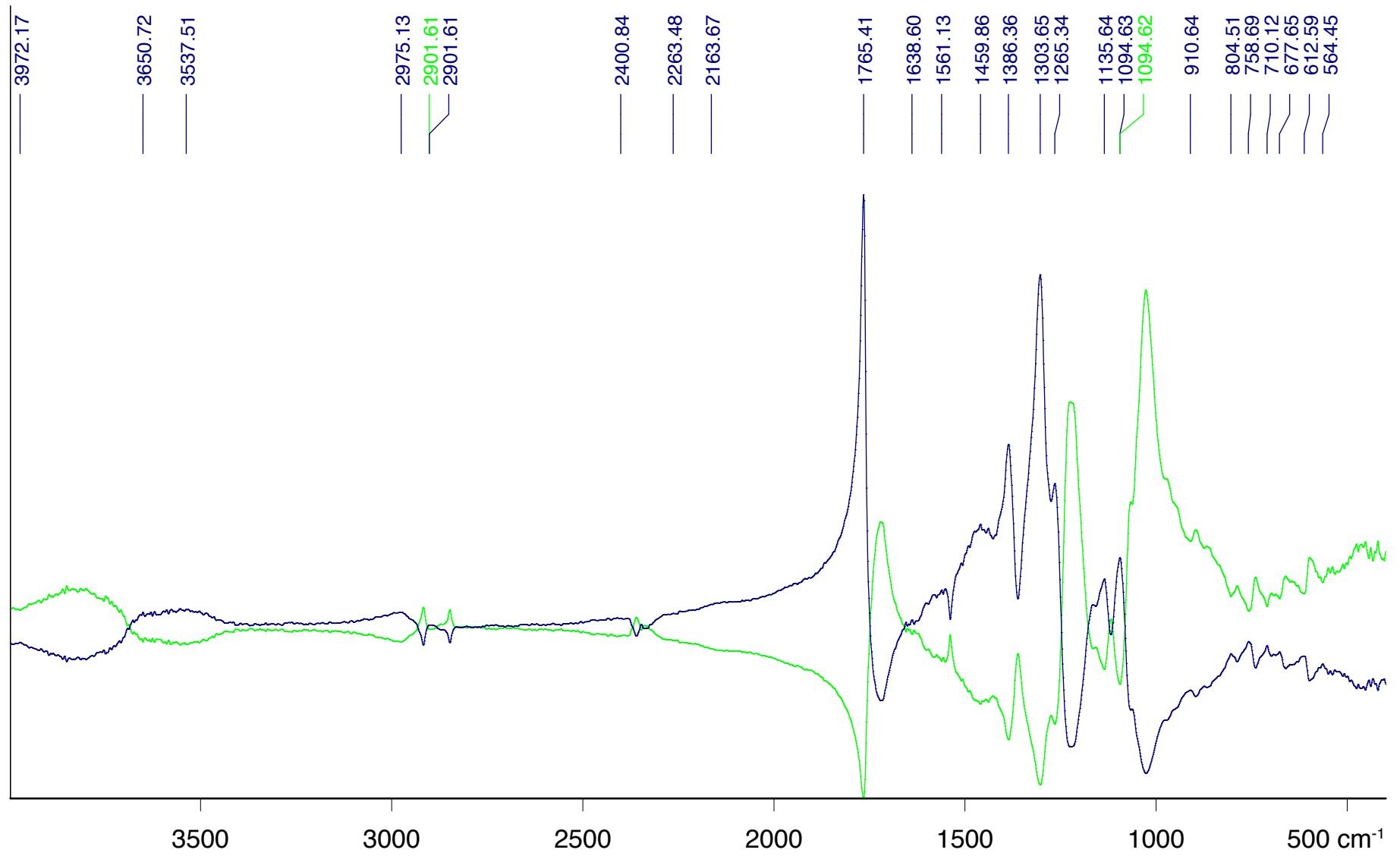


1-IIA-P2c.0 Acetyl-Celluloid, Plättchen: hellocker, opak

1955 umgewandelt DR -> logRef

1-IIA-P2c.0 Acetyl-Celluloid, Plättchen: hellocker, opak

1955 DR



1-IIA-P2d.0

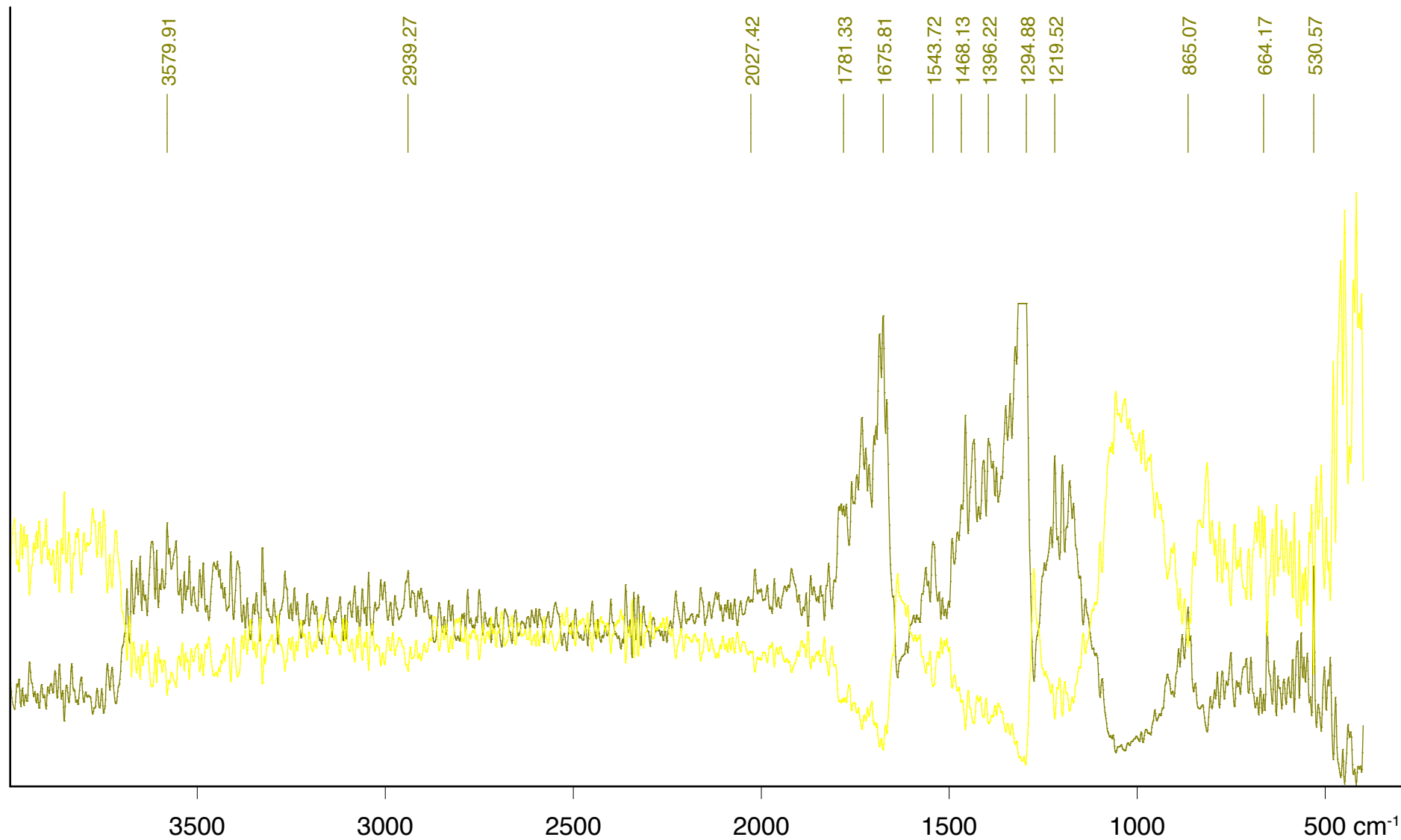
Acetyl-Celluloid, Plättchen: weiß, opak

1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk

1-IIA-P2d.0

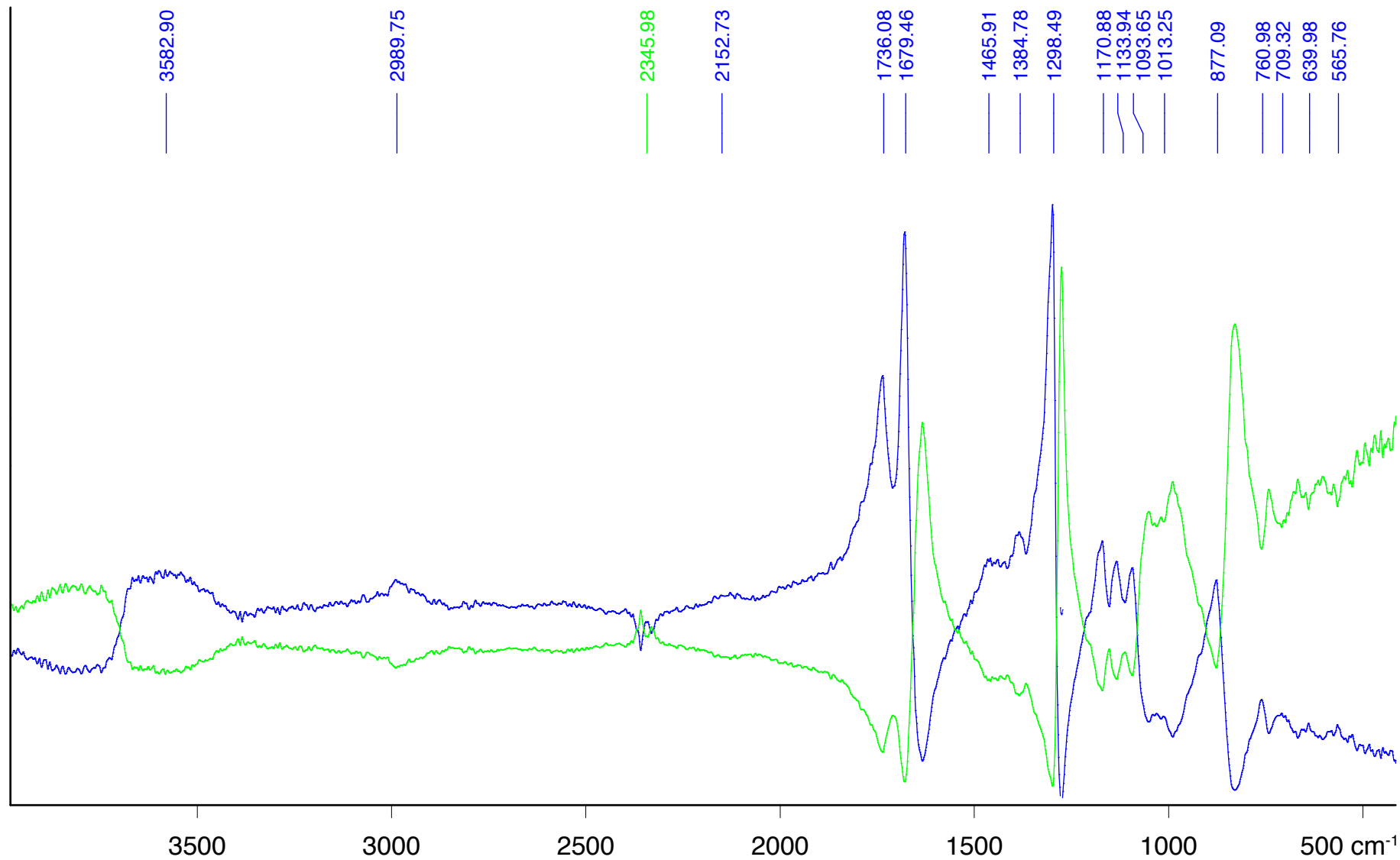
Acetyl-Celluloid, Plättchen: weiß, opak

1955 DR



1-IIA-P3 Celluloiderzeugnisse, Tischtennisball, gedeckt, weiß, opak 1955 DR

1-IIA-P3 Celluloiderzeugnisse, Tischtennisball, gedeckt, weiß, opak 1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk

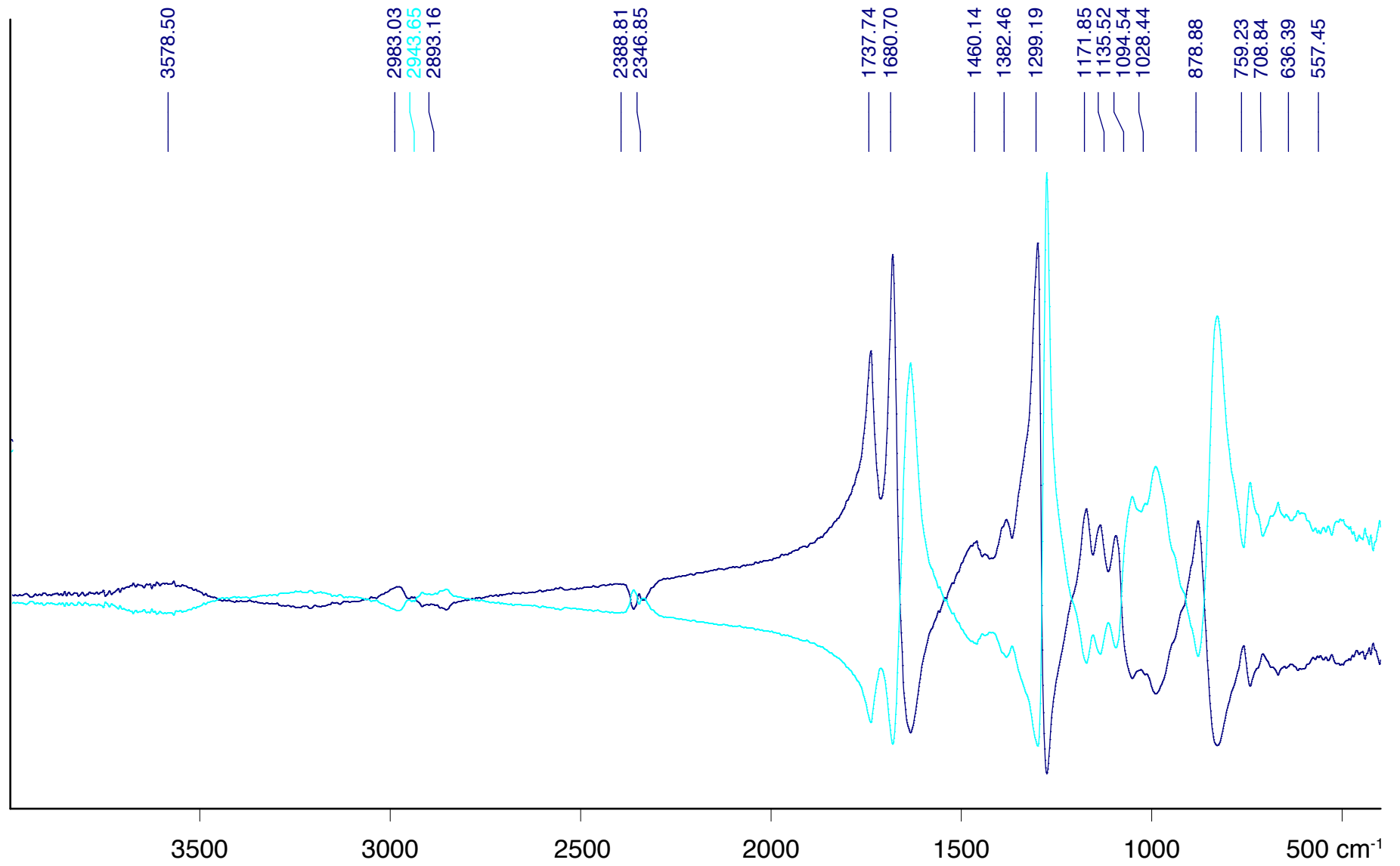


1-IIA-P5.0 Celluloiderzeugnisse, Puppe, rosa, opak

1955 DR

1-IIA-P5.0 Celluloiderzeugnisse, Puppe, rosa, opak

1955 umgewandelt DR -> logRef



1-IIA-P6.0 Celluloiderzeugnisse, Kamm, Hornimitat

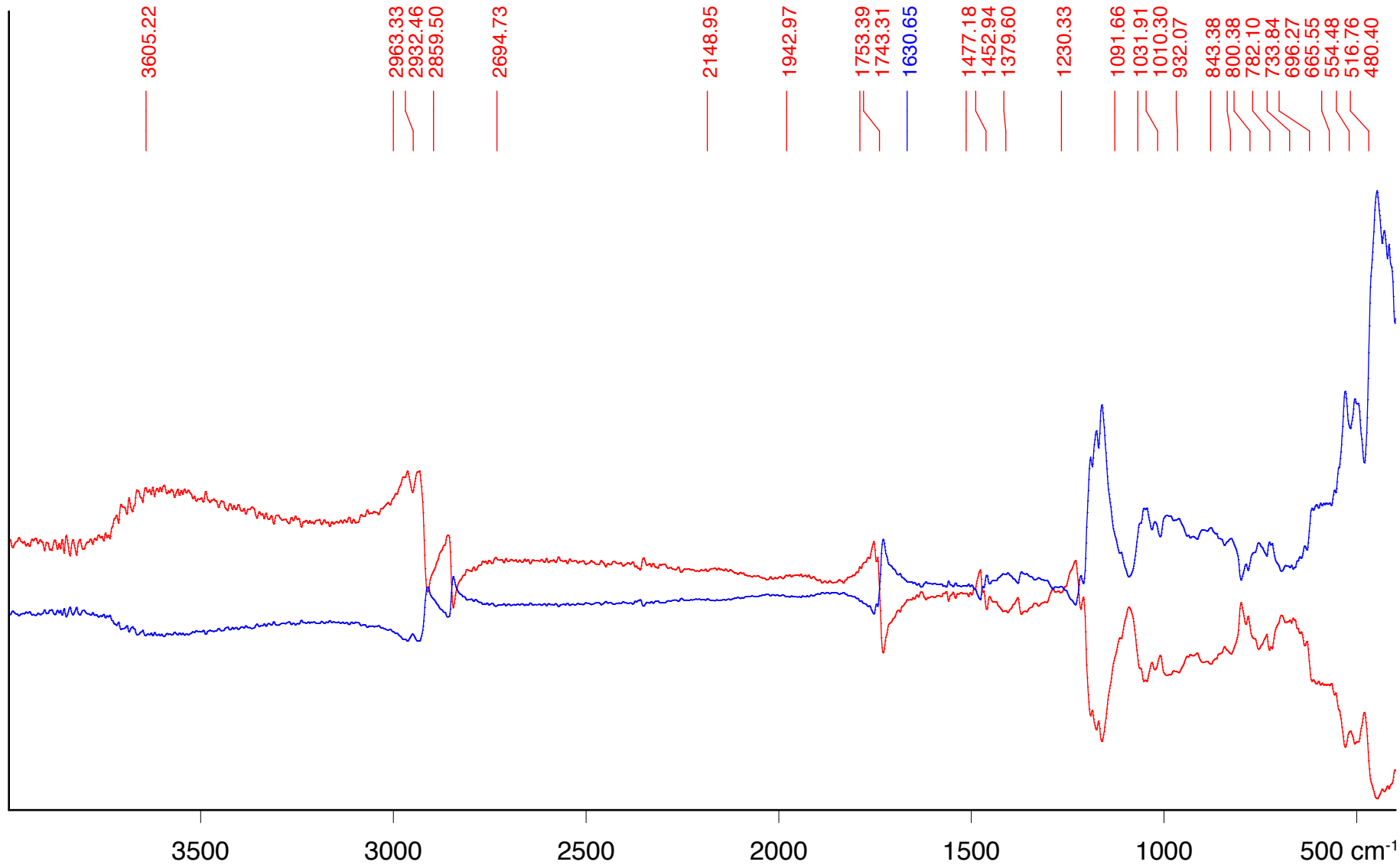
1960er Jahre

DR

1-IIA-P6.0 Celluloiderzeugnisse, Kamm, Hornimitat

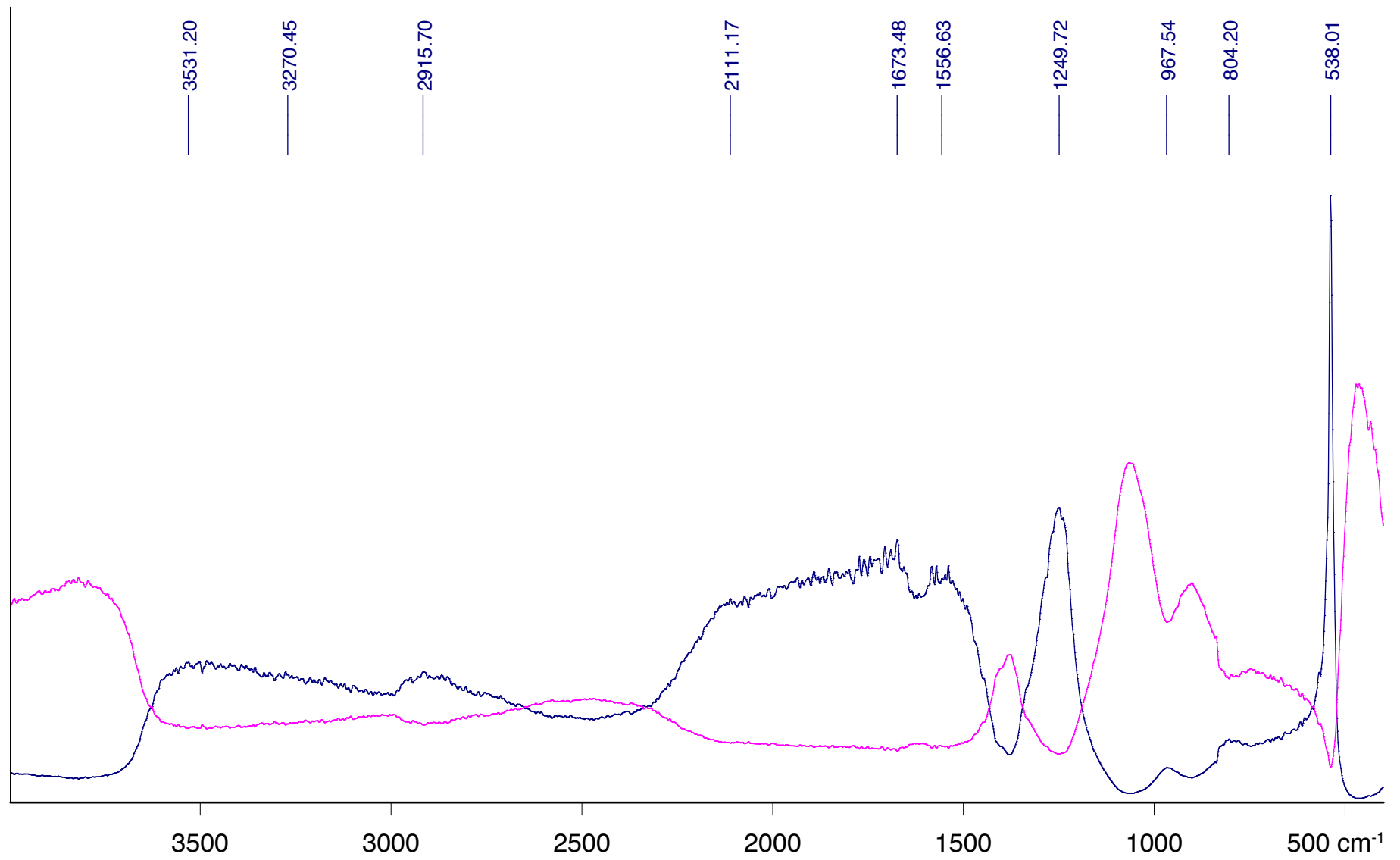
1960er Jahre

umgewandelt DR -> logRef



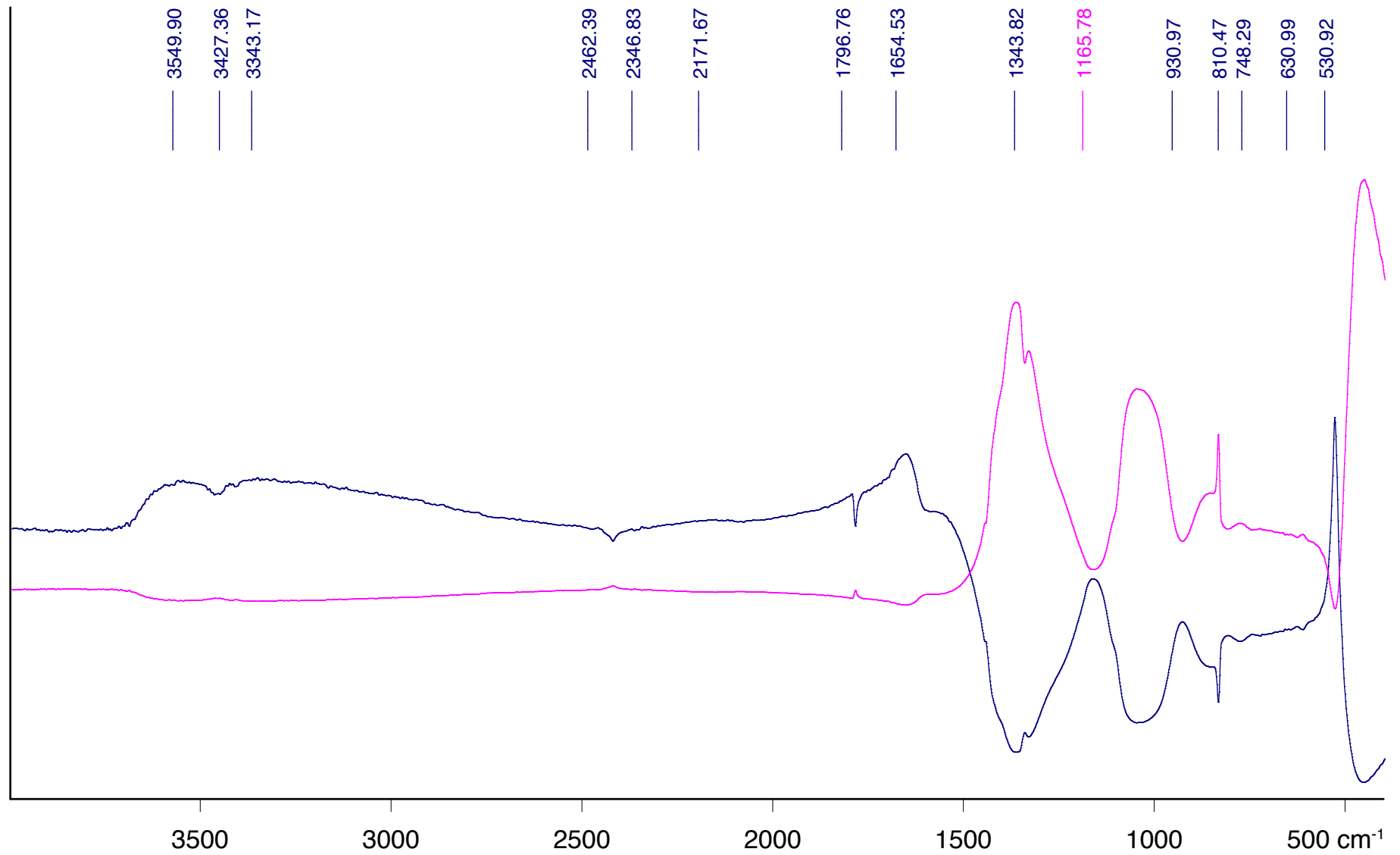
1-IIA-R1-Deckel.0 elastisch, grün, opak 1955 DR

1-IIA-R1-Deckel.0 elastisch, grün, opak 1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk



1-IIA-R1-Röhrchen.0 Röhrchen, farblos, transparent 1955 DR

1-IIA-R1-Röhrchen.0 Röhrchen, farblos, transparent 1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk

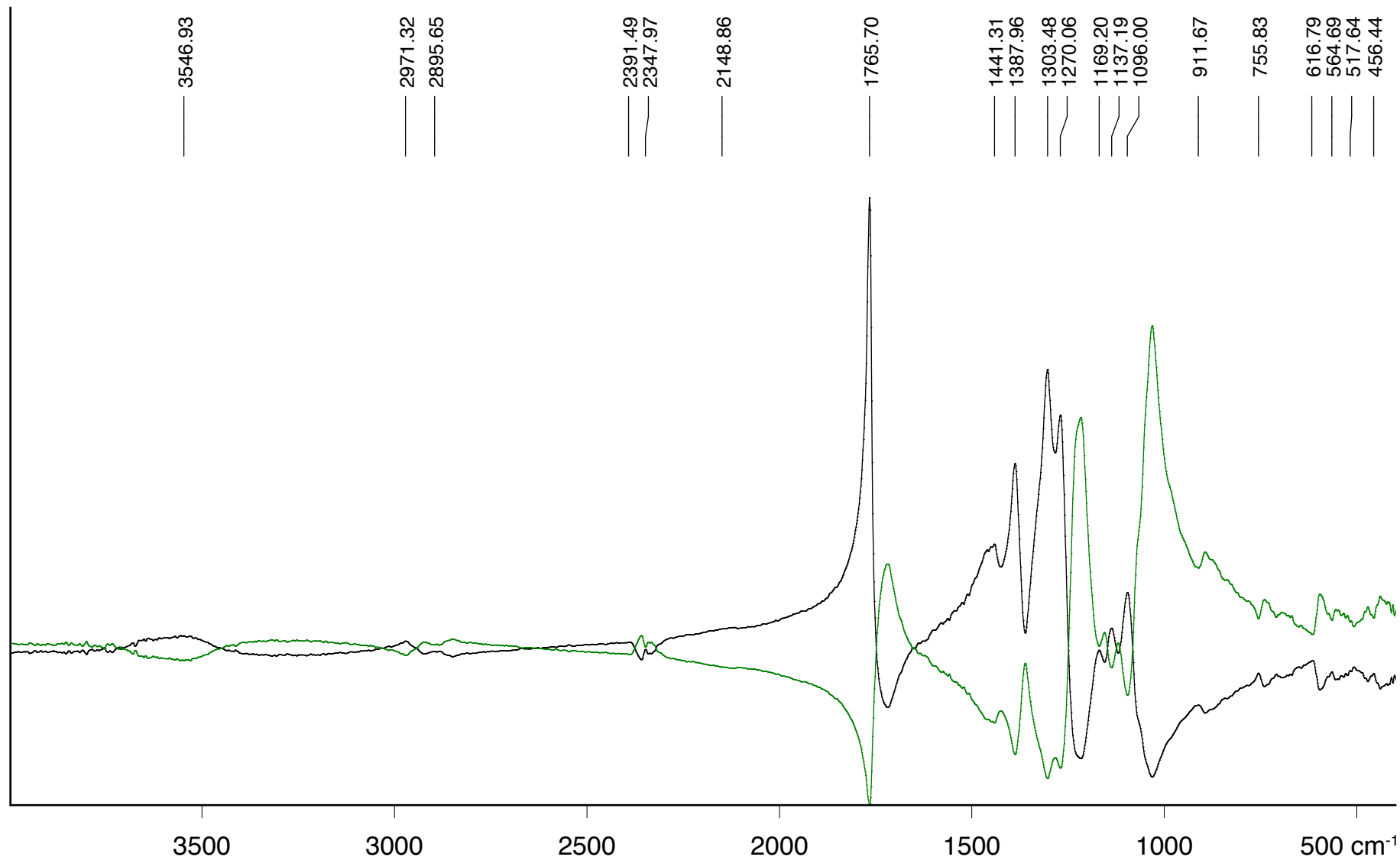


1-IIA-R4-Röhrchen.0

Röhrchen, farblos, transparent; gealtert: milchig, trüb 1955 DR

1-IIA-R4-Röhrchen.0

Röhrchen, farblos, transparent; gealtert: milchig, trüb 1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk

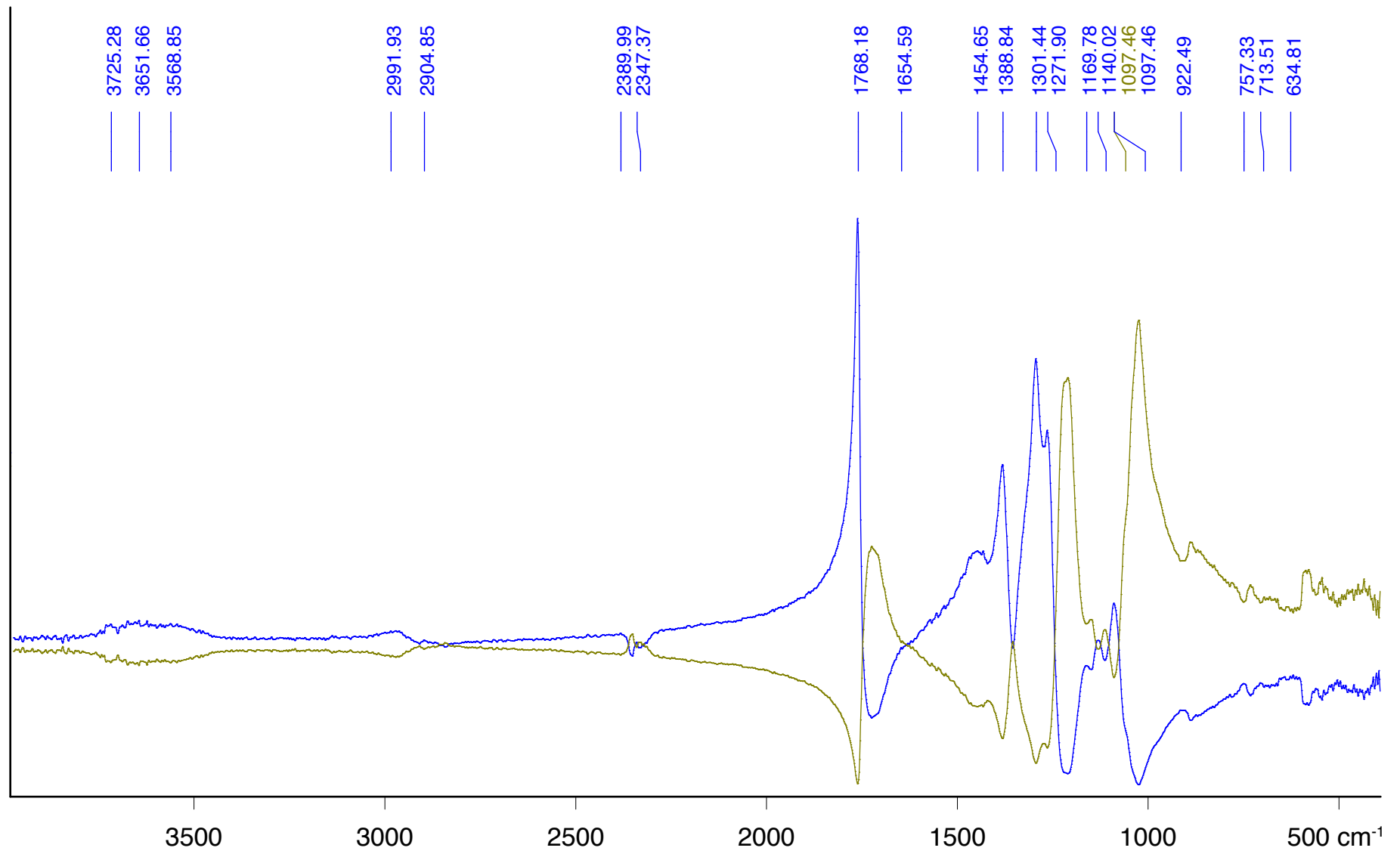


1-IIB-P2.0 Weidezaun-Isolator gespritzt, gelb, transparent

1955 DR

1-IIB-P2.0 Weidezaun-Isolator gespritzt, gelb, transparent

1955 umgewandelt DR -> logRef

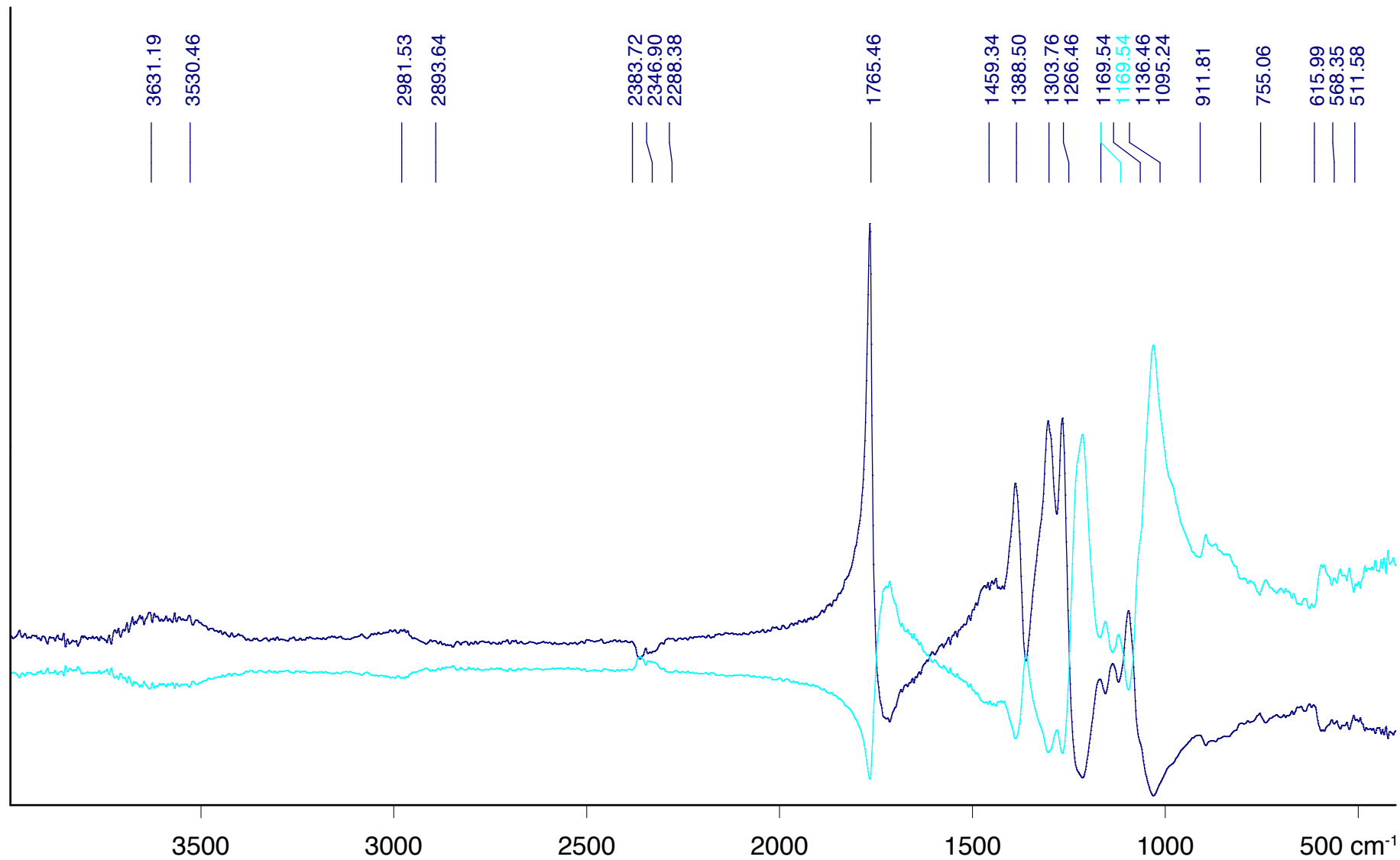


1-IIB-P3.0 Autowinker gespritzt, orange, opak

1955 DR

1-IIB-P3.0 Autowinker gespritzt, orange, opak

1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk

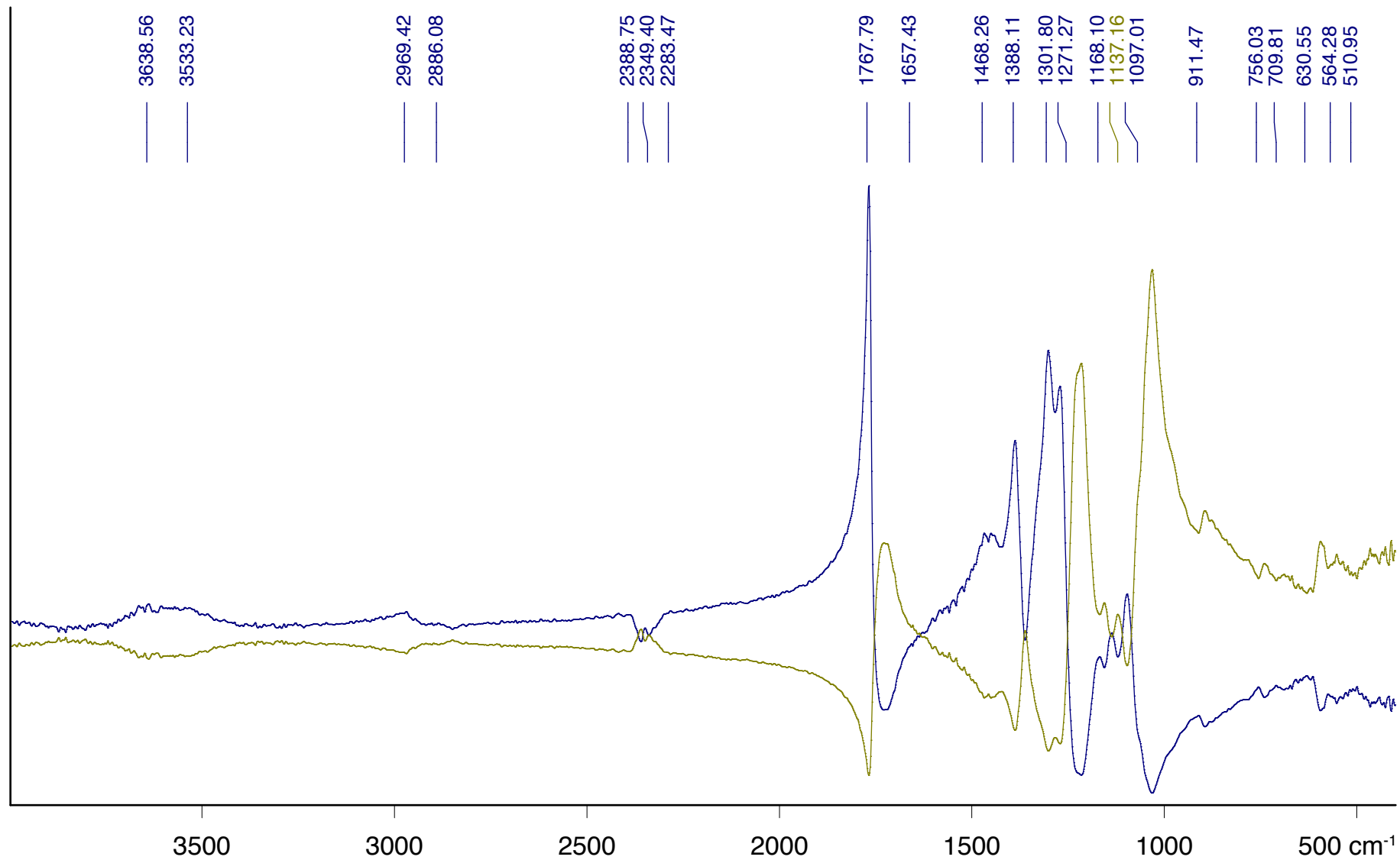


1-IIB-P4.0 Güterwagenaufsatz, Märklin, Dach, grau

1955 DR

1-IIB-P4.0 Güterwagenaufsatz, Märklin, Dach, grau

1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk

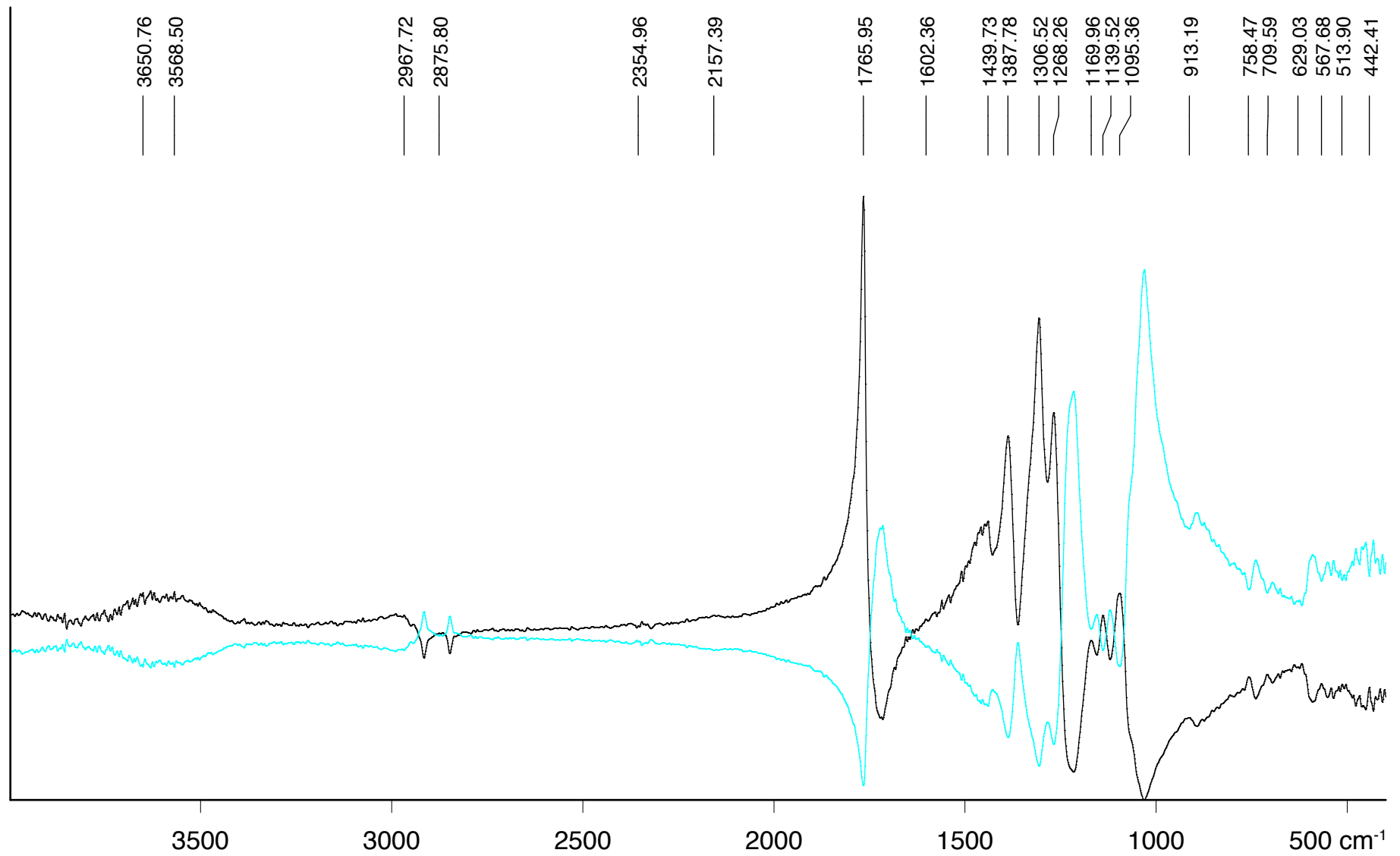


1-IIB-P4.1 Güterwagenaufsatz, Märklin, Seitenwand, braun

1955 DR

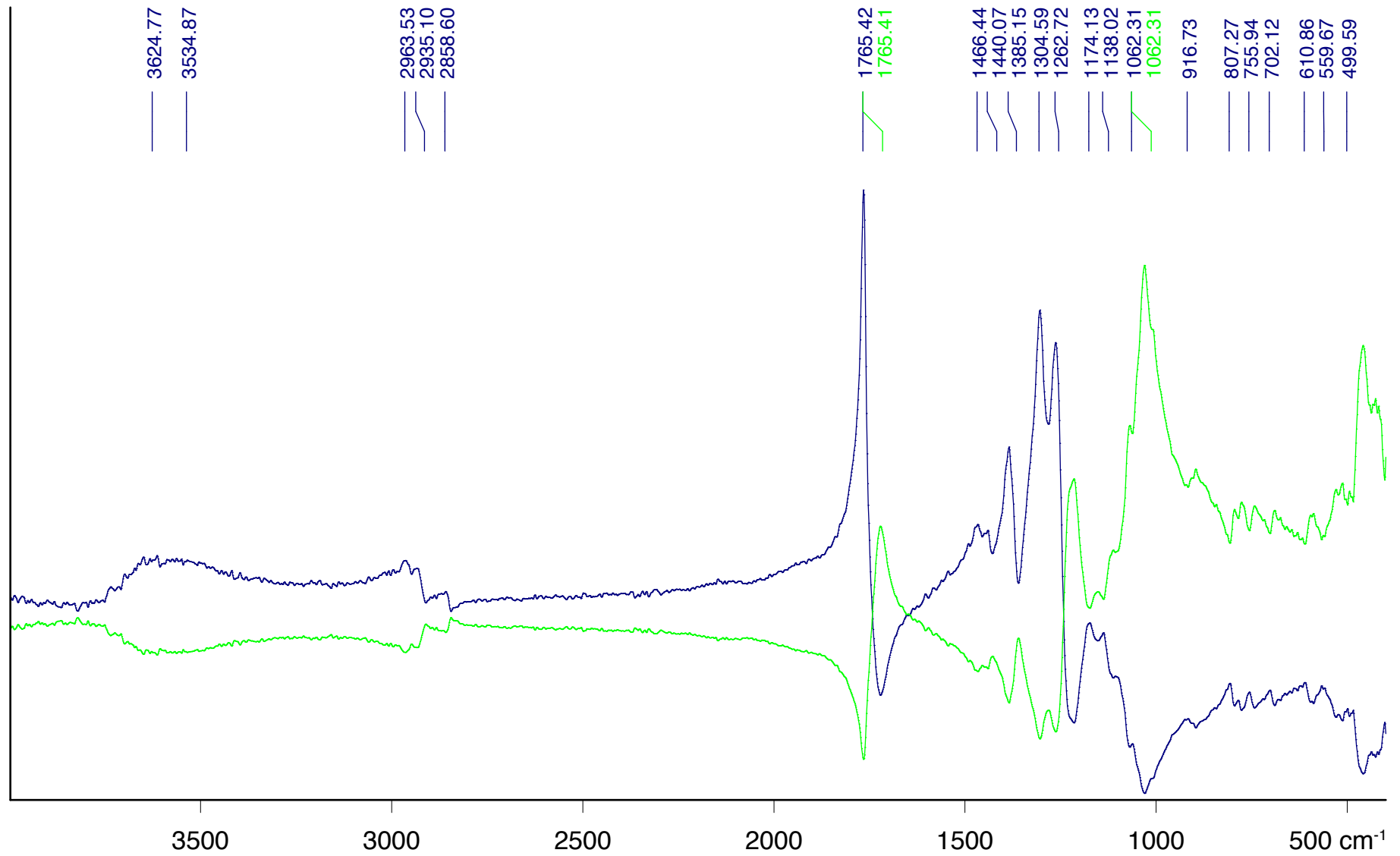
1-IIB-P4.1 Güterwagenaufsatz, Märklin, Seitenwand, braun

1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk



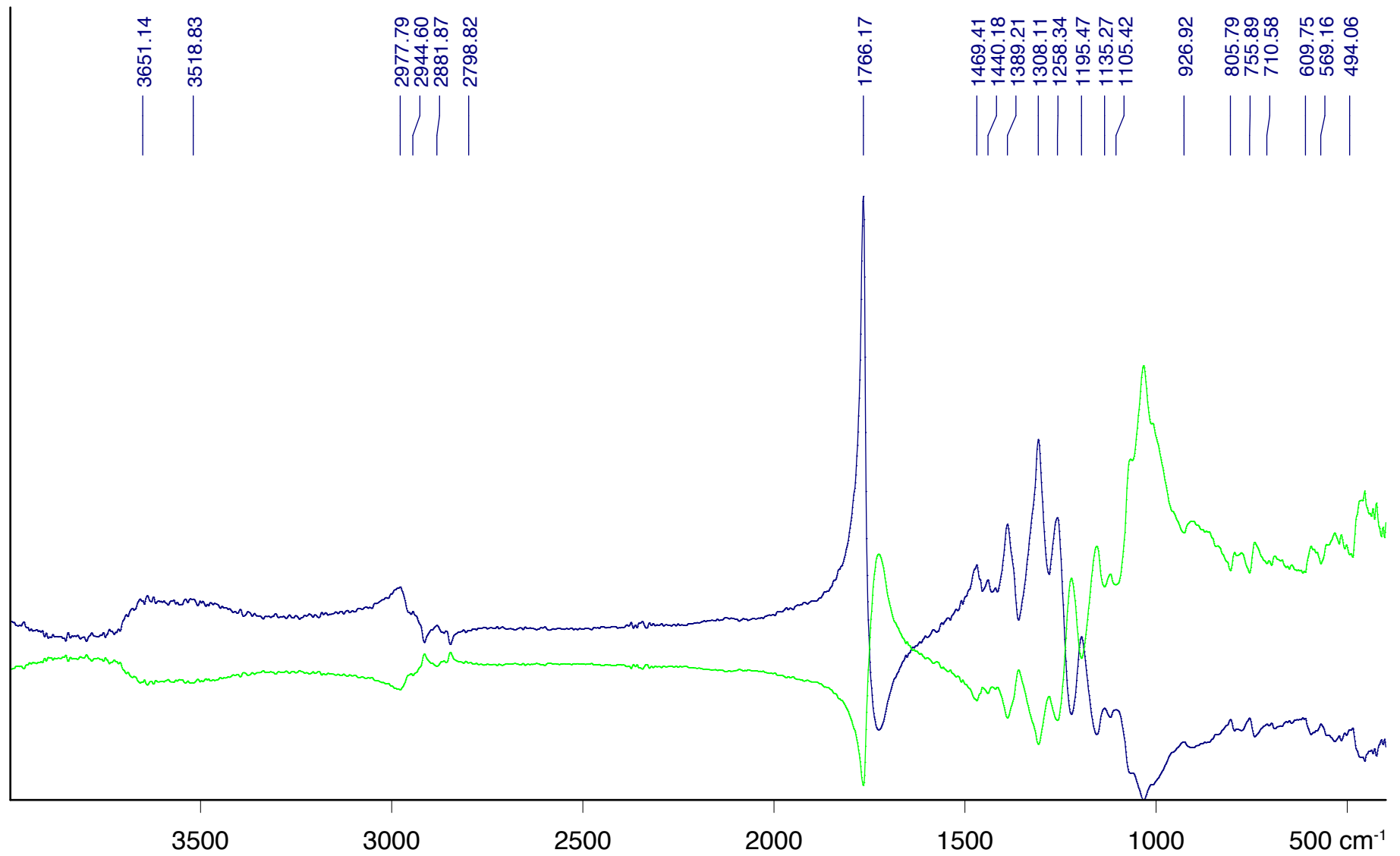
1-IIB-R2c.0 Celluloseacetat Spritzgussteile, stranggepresstes Rohr, Tastenkopf grün, opak 1955 DR

1-IIB-R2c.0 Celluloseacetat Spritzgussteile, stranggepresstes Rohr, Tastenkopf grün, opak 1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk



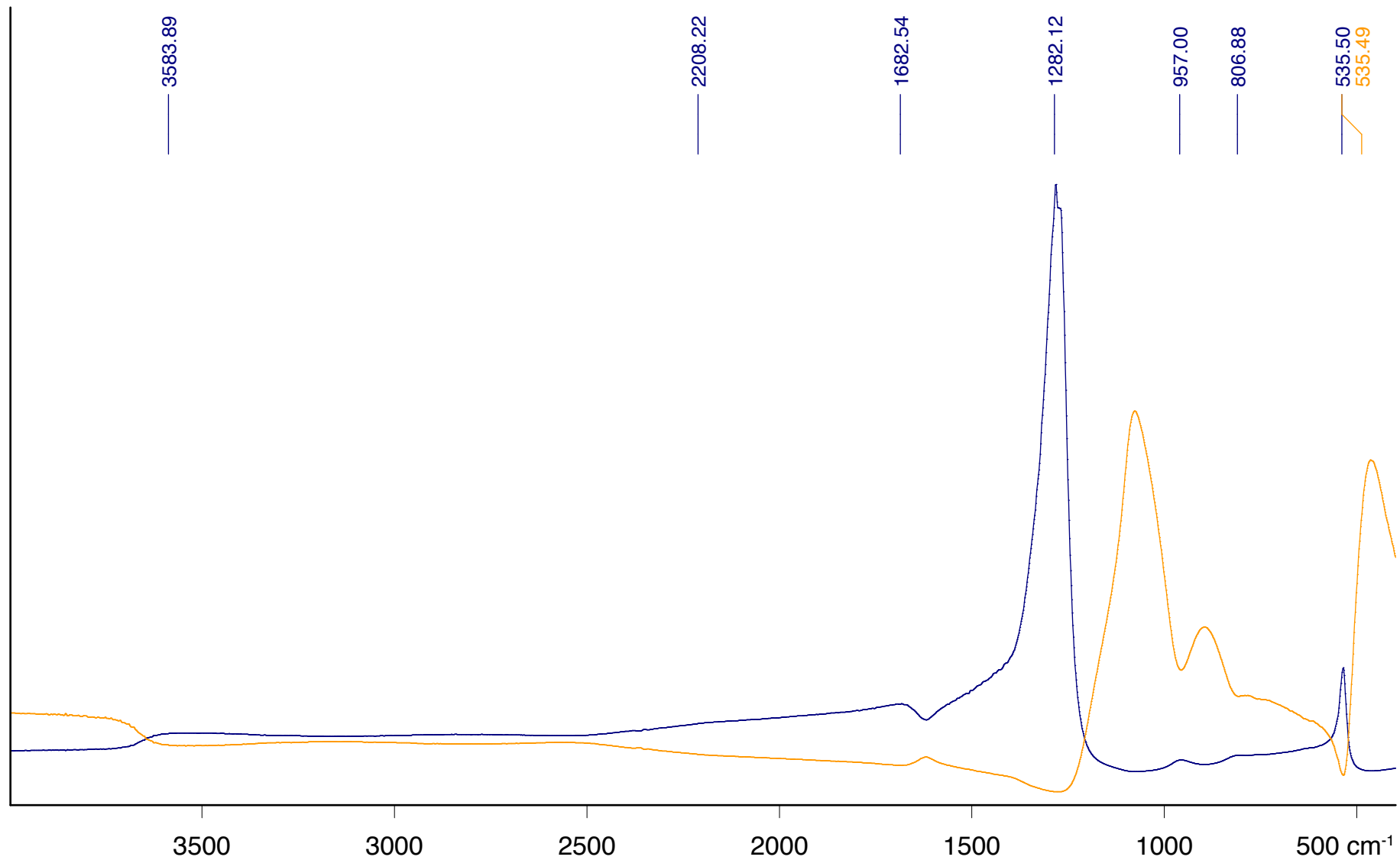
1-IIB-R2d.0 Celluloseacetat Spritzgussteile, stranggepresstes Rohr, Tastenkopf grau, opak 1955 DR

1-IIB-R2d.0 Celluloseacetat Spritzgussteile, stranggepresstes Rohr, Tastenkopf grau, opak 1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk



1-IIB-R2e.0 Celluloseacetat Spritzgussteile, stranggepresstes Rohr, Tastenkopf weiß, opak 1955 DR

1-IIB-R2e.0 Celluloseacetat Spritzgussteile, stranggepresstes Rohr, Tastenkopf weiß, opak 1955 umgewandelt DR -> Kubelka Munk



1-IIB-R2-Röhrchen.0

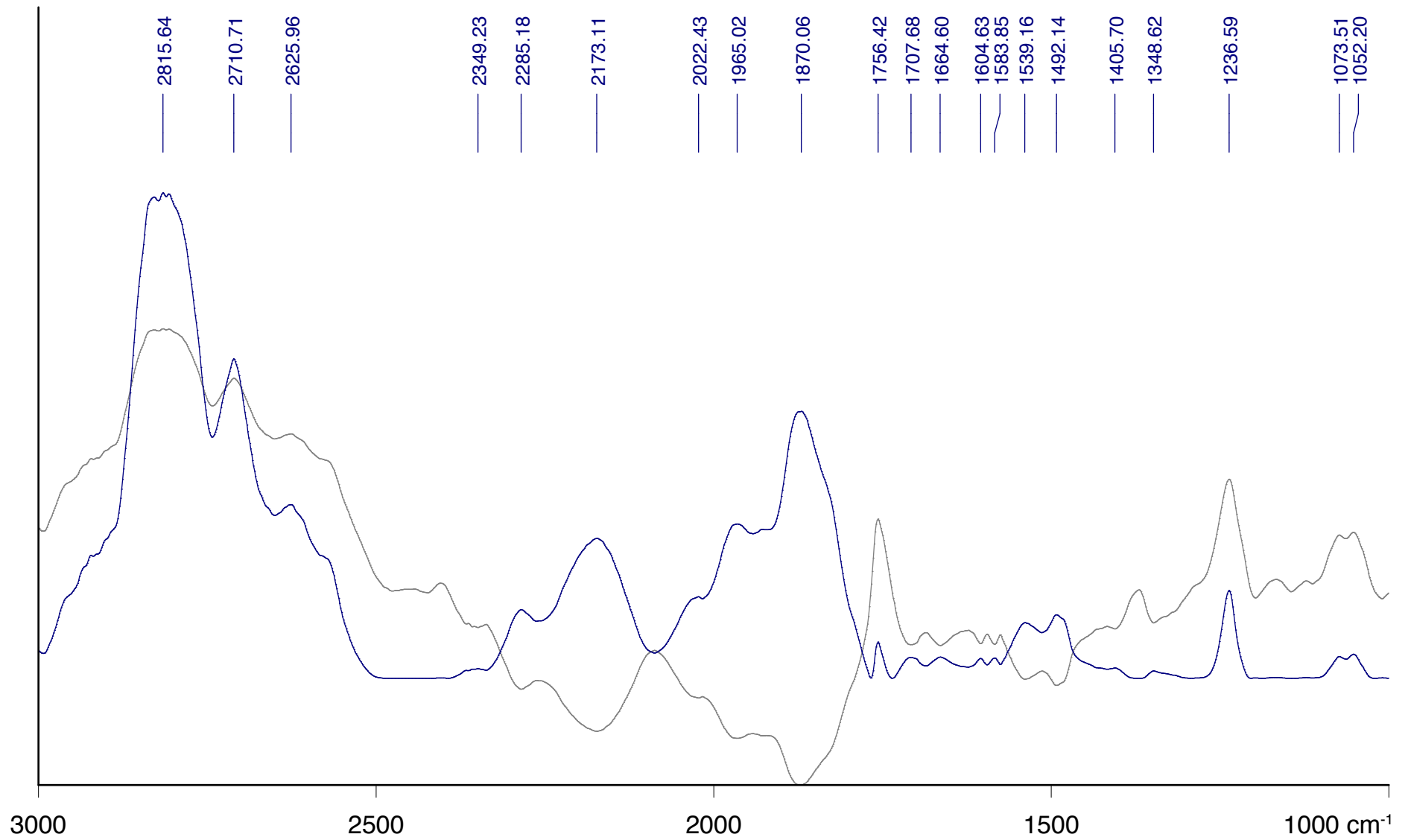
Röhrchen, farblos, transparent

DR

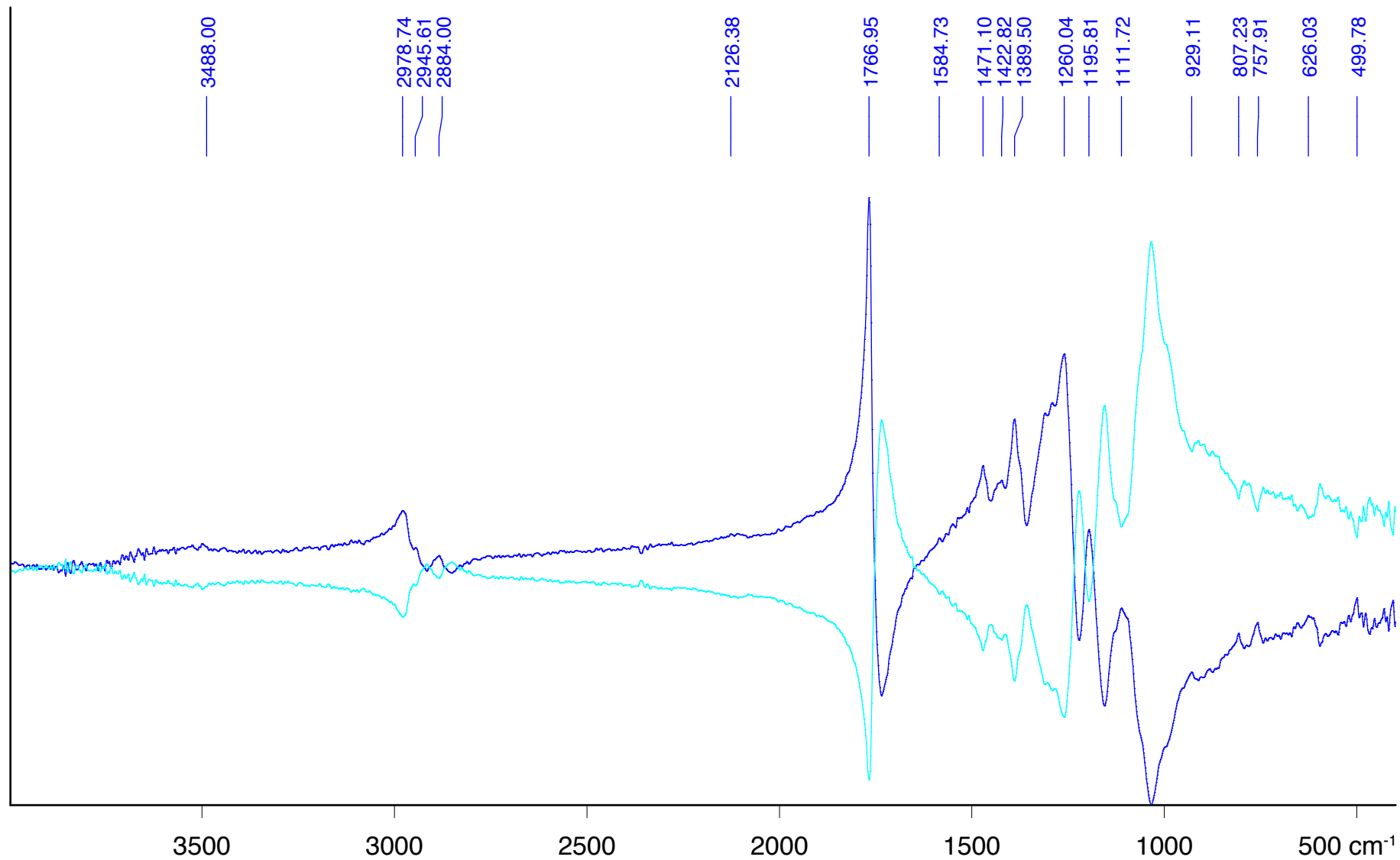
1-IIB-R2-Röhrchen.0

Röhrchen, farblos, transparent

umgewandelt DR -> Kubelka Munk

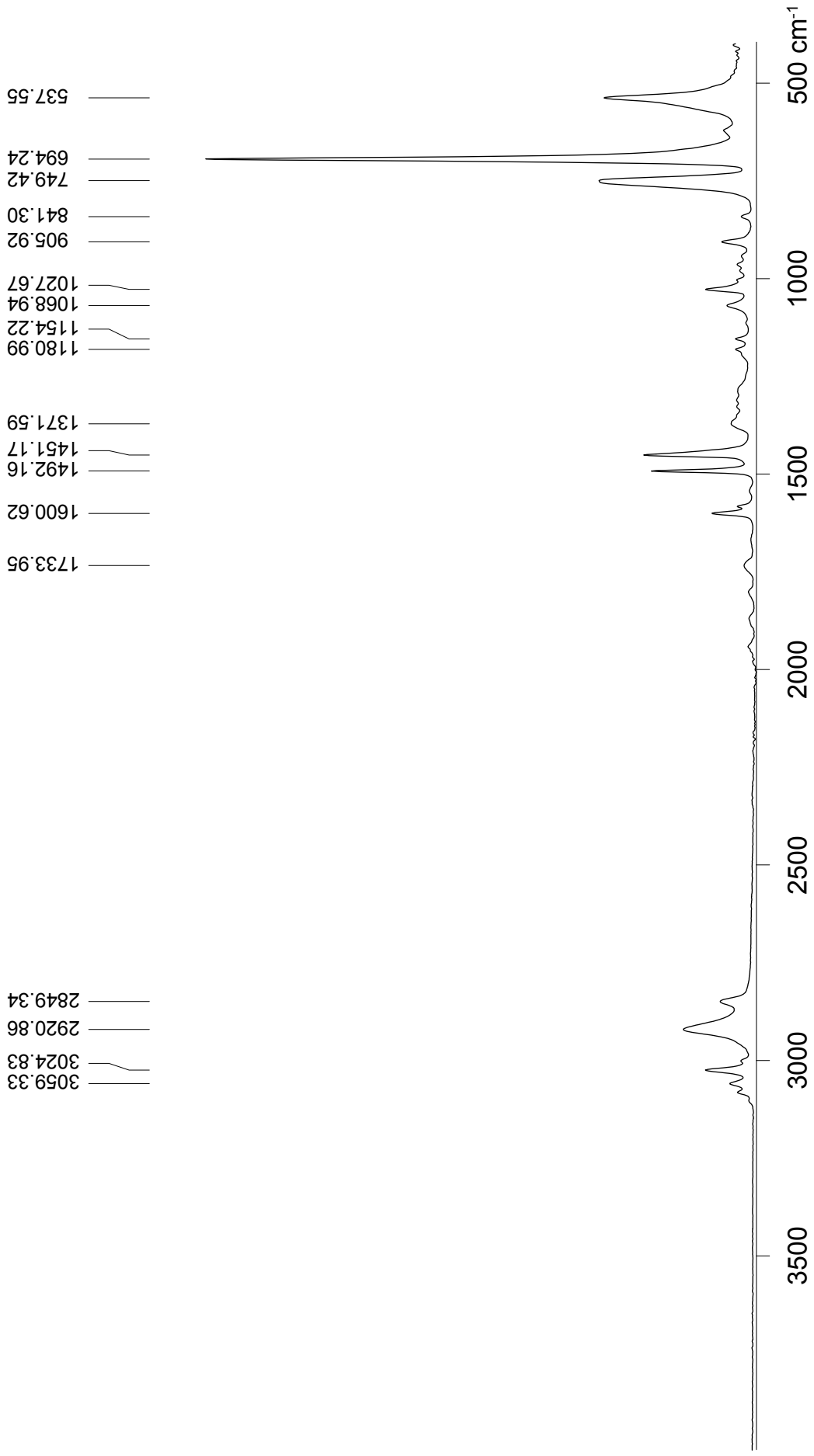


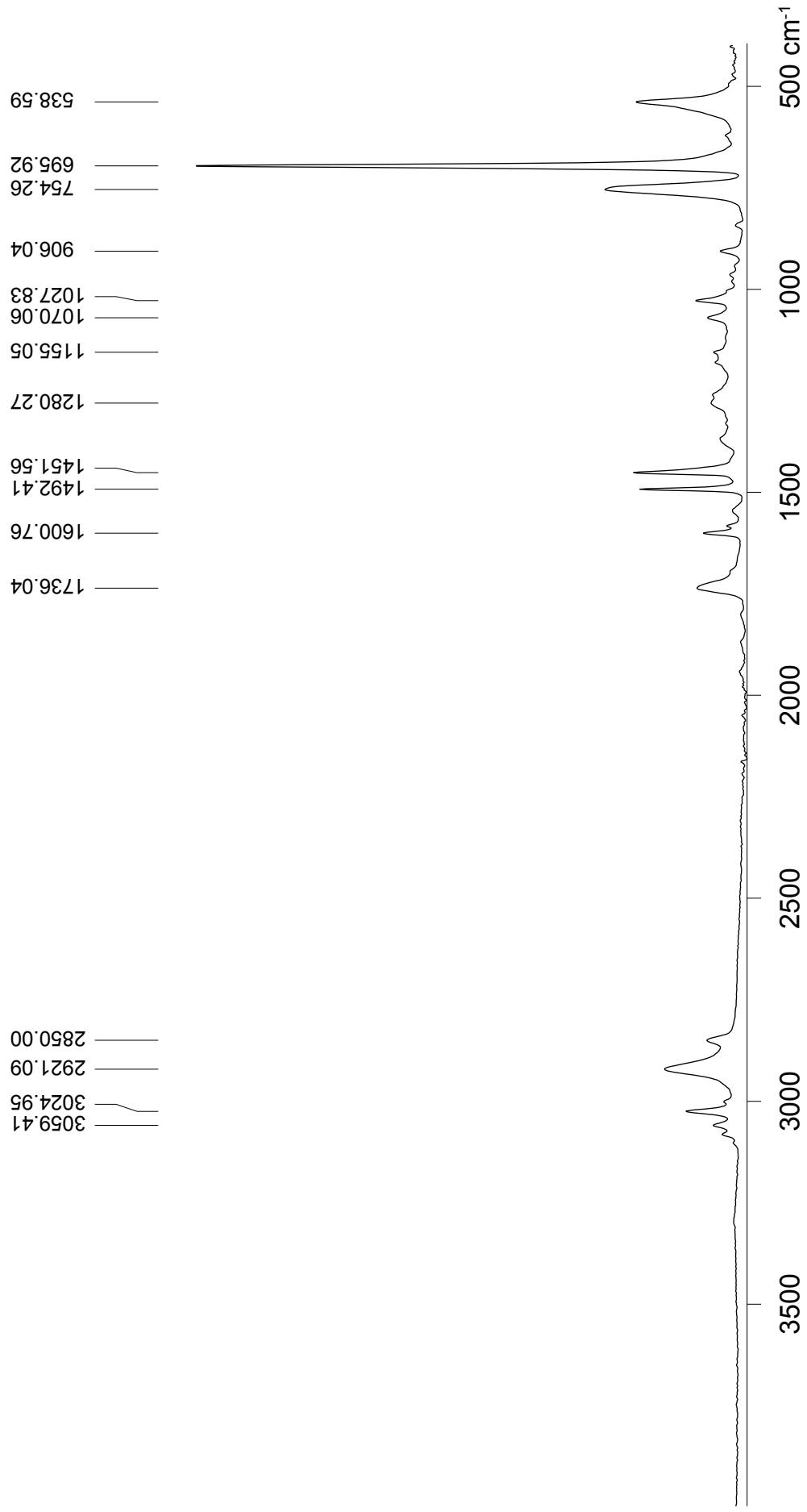
1-IIB-R3c.1	Celluloseacetobutytrat, Folienkondensator, Hülle, rosa, transparent	1960er	umgewandelt DR -> Kubelka Munk
1-IIB-R3c.1	Celluloseacetobutytrat, Folienkondensator, Hülle, rosa, transparent	1960er	DR

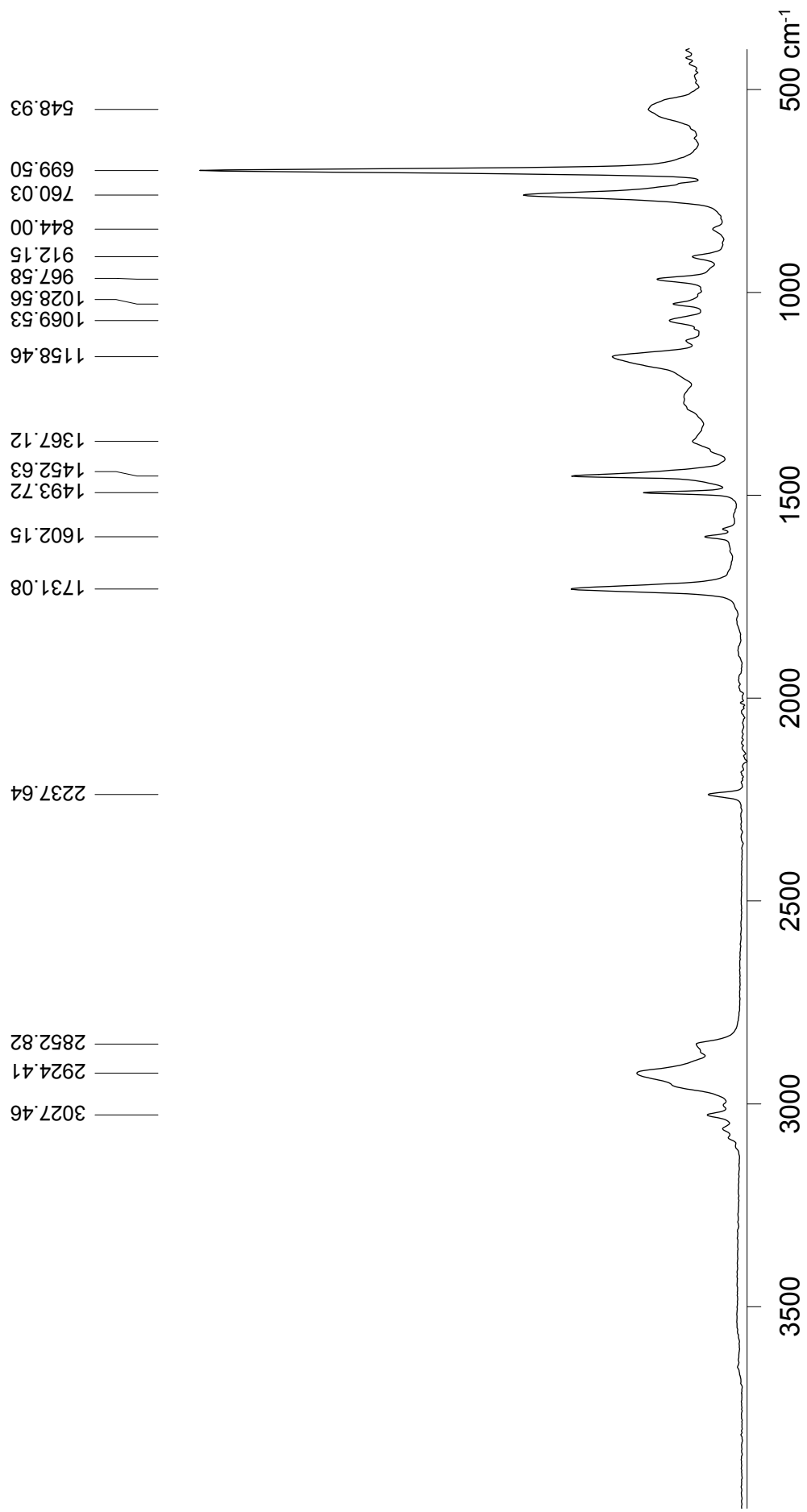


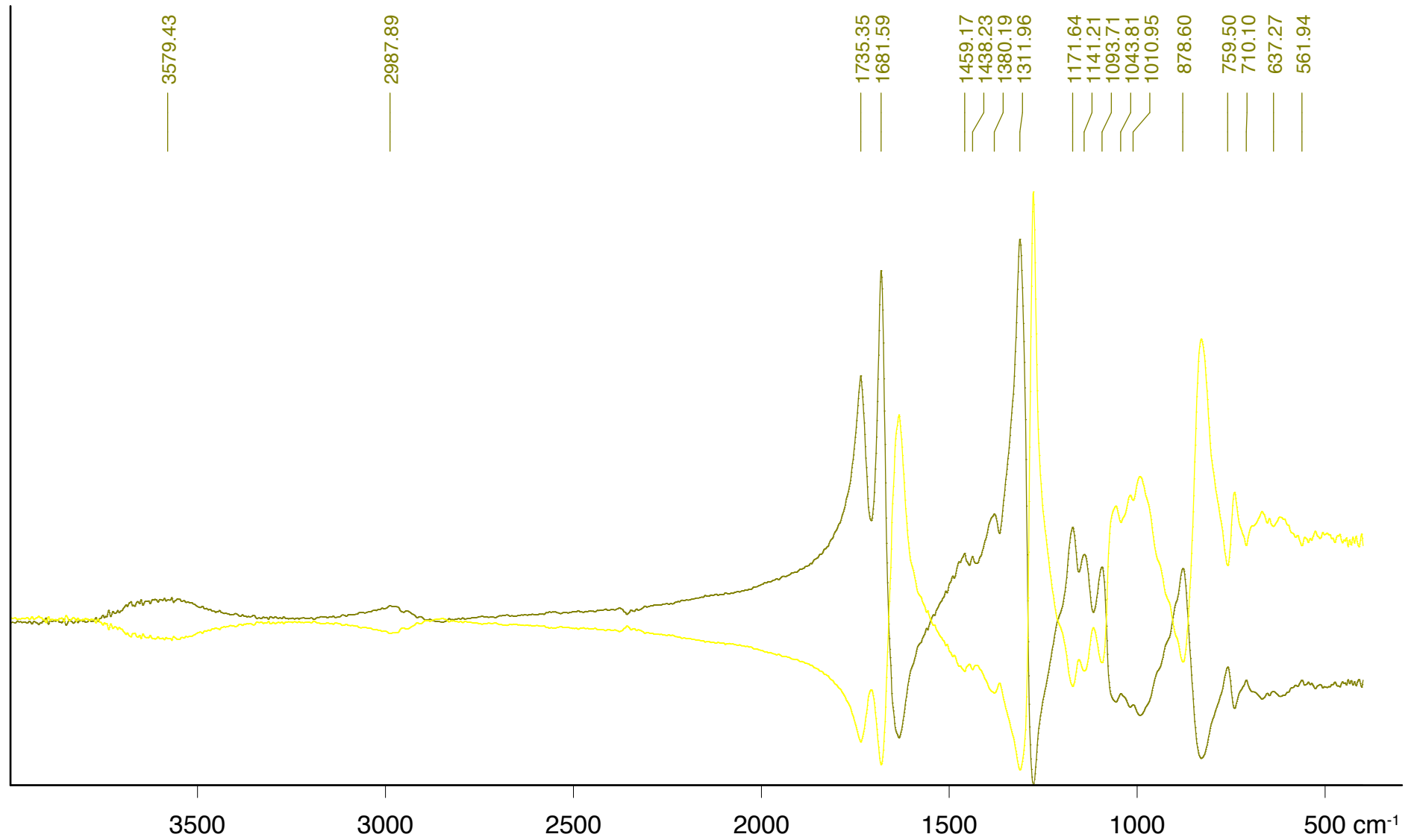
1-IIB-R3d.0 Celluloseacetobutytrat, Spritzgussteil und Folienanwendung, Stift mit Kopf, grau, opak 1955 DR

1-IIB-R3d.0 Celluloseacetobutytrat, Spritzgussteil und Folienanwendung, Stift mit Kopf, grau, opak 1955 umgewandelt DR -> logRef







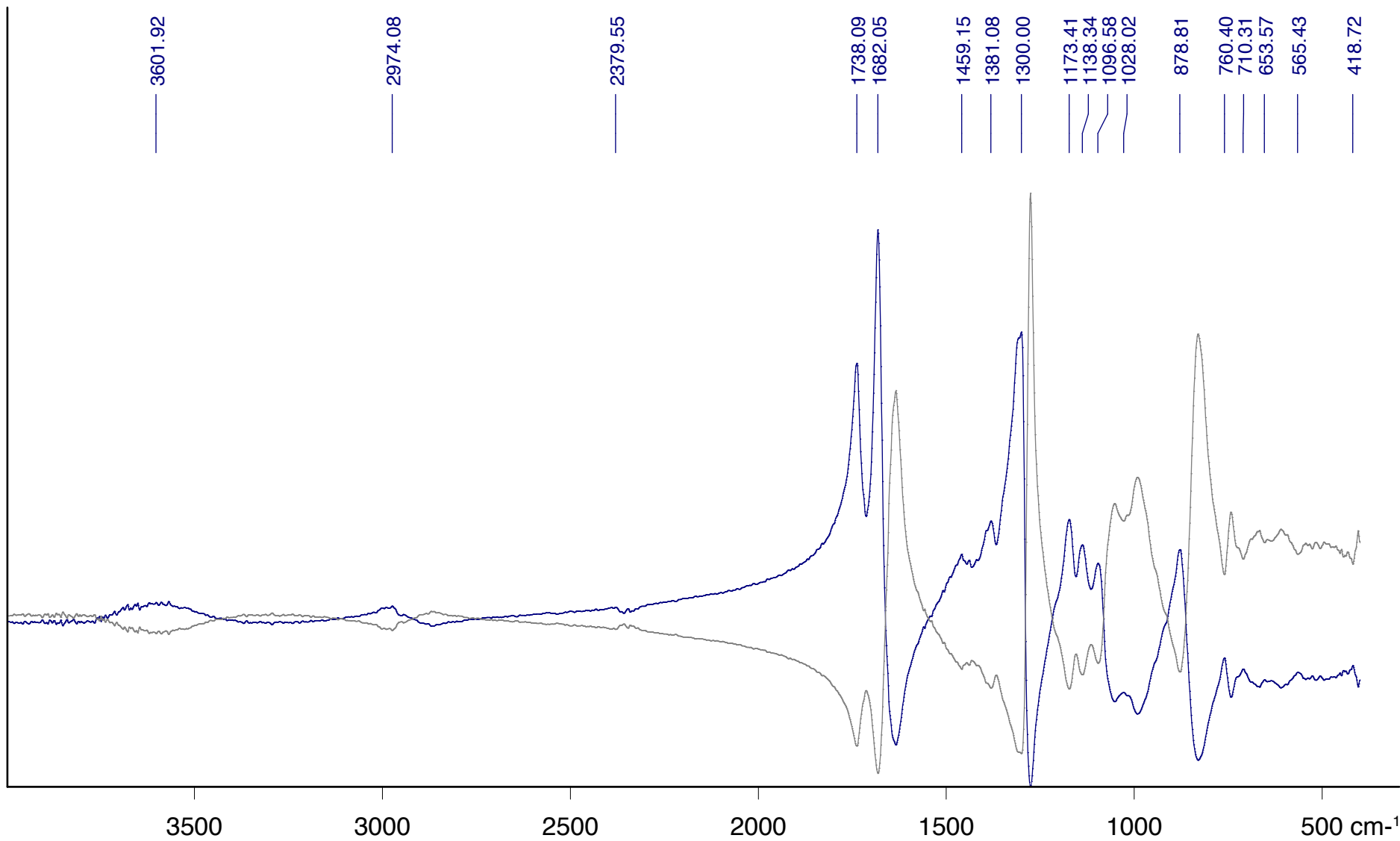


IA-P1a.0 Celluloid, Plättchen: gefleckt, Schlangenhautimitation, opak

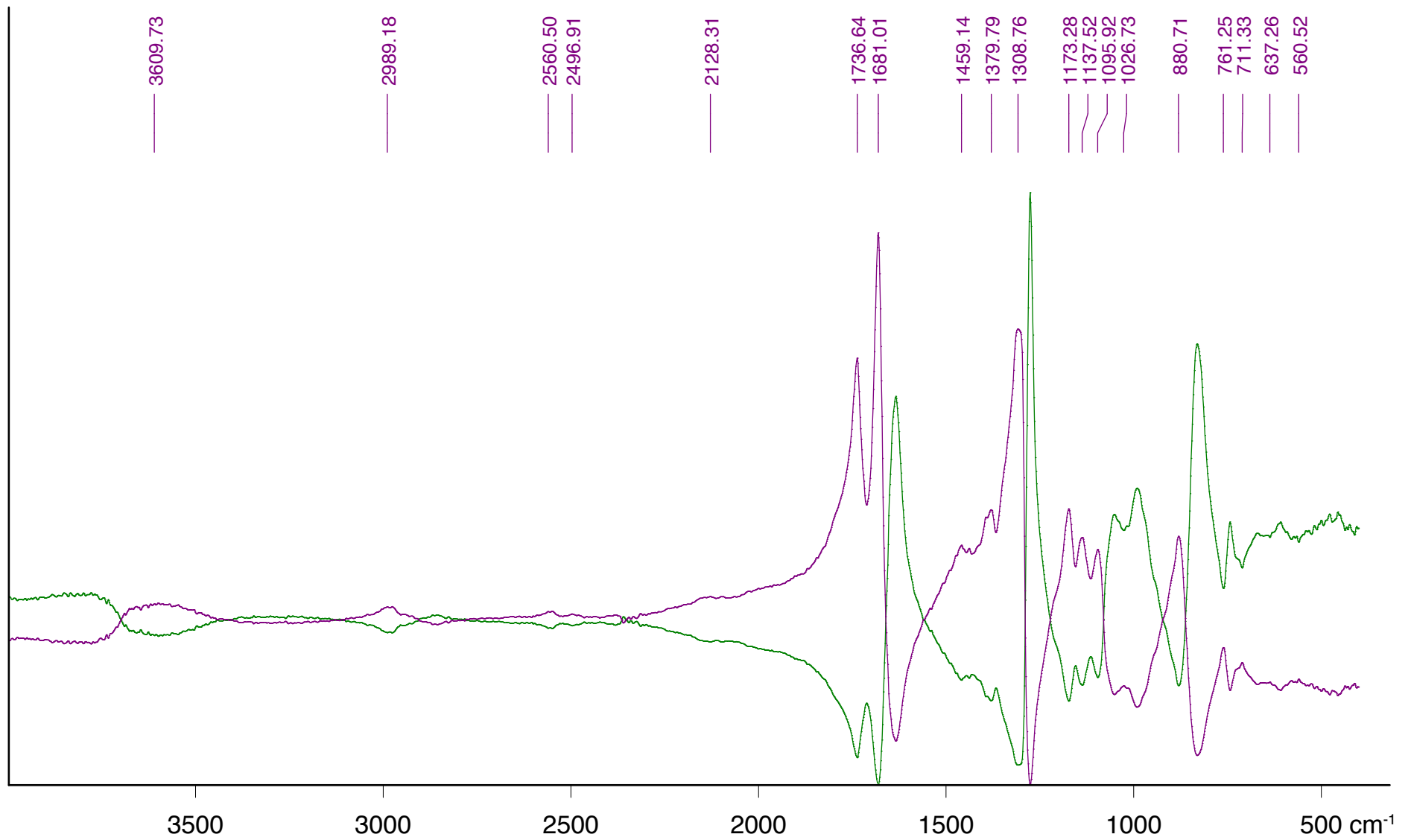
1955 DR Kubelka Munk

IA-P1a.0 Celluloid, Plättchen: gefleckt, Schlangenhautimitation, opak

1955 DR

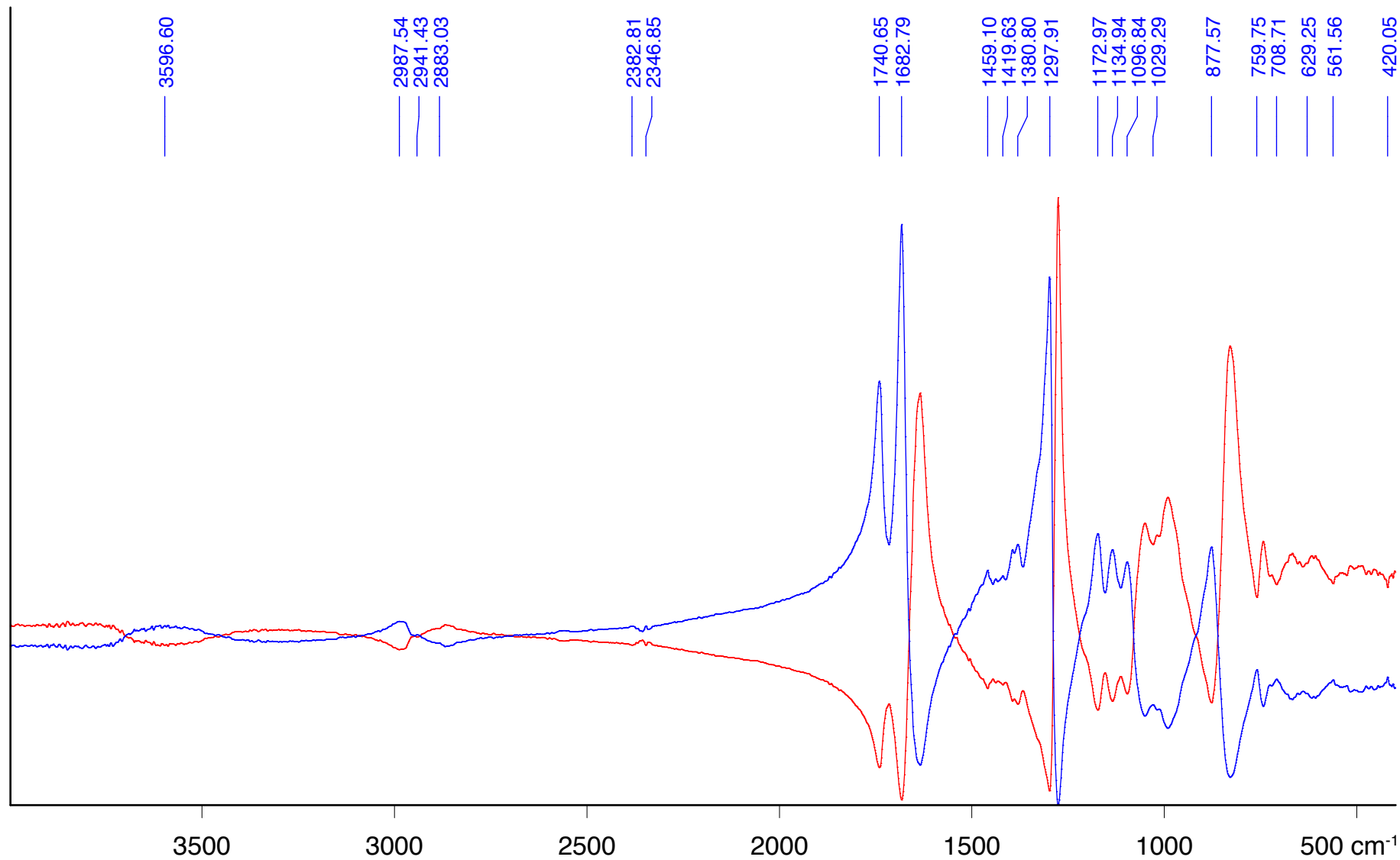


2-IIA-P1b.0	Celluloid, Plättchen: rot, opak	1960er	DR	
2-IIA-P1b.0	Celluloid, Plättchen: rot, opak	1960er	DR	Kubelka Munk



2-IIA-P1c Celluloid, Plättchen: grün, opak 1960er DR Kubelka Munk

2-IIA-P1c Celluloid, Plättchen: grün, opak 1960er DR



2-IIA-P1d.0 Celluloid, Plättchen: weiß, opak

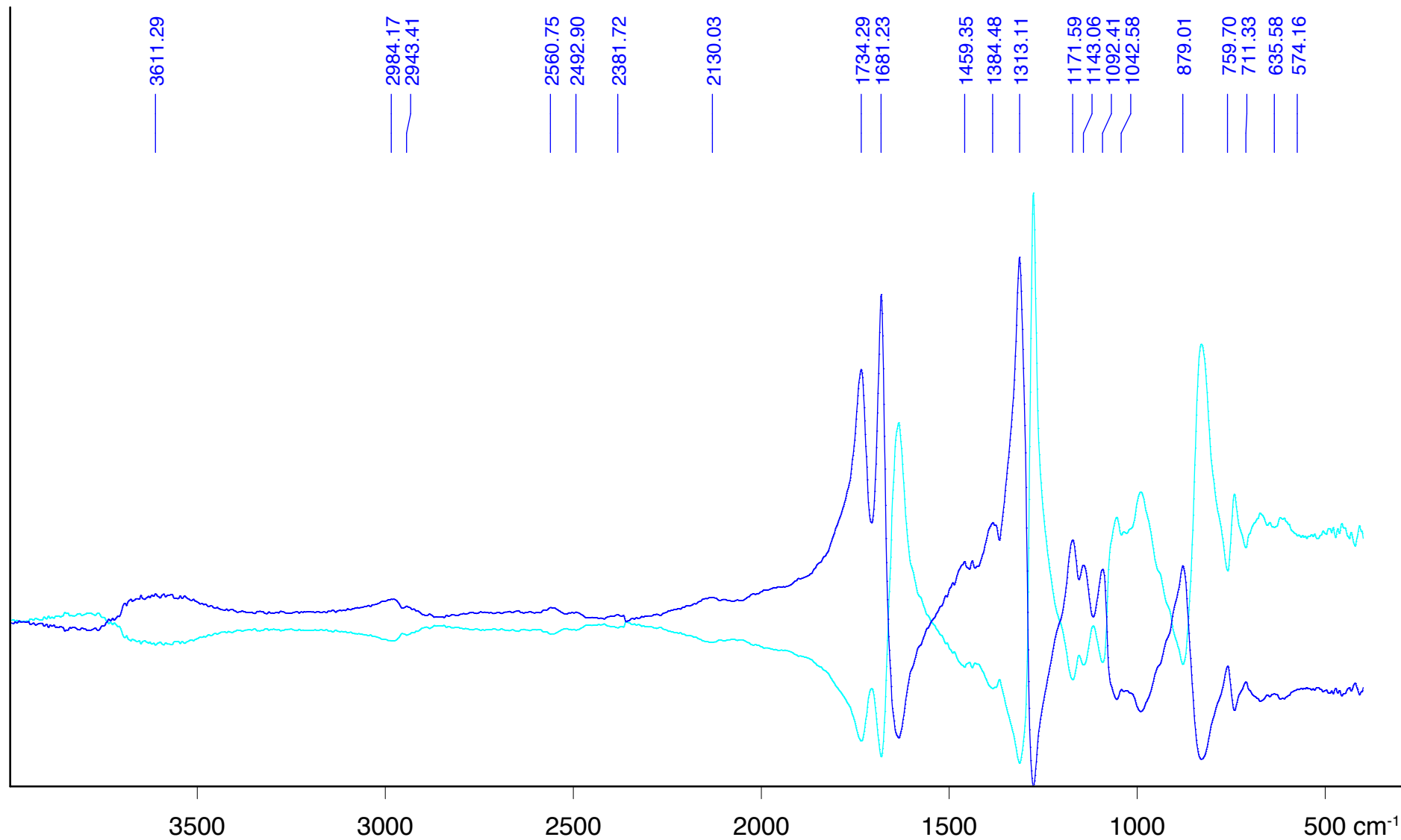
1960er

umgewandelt DR -> Kubelka Munk

2-IIA-P1d.0 Celluloid, Plättchen: weiß, opak

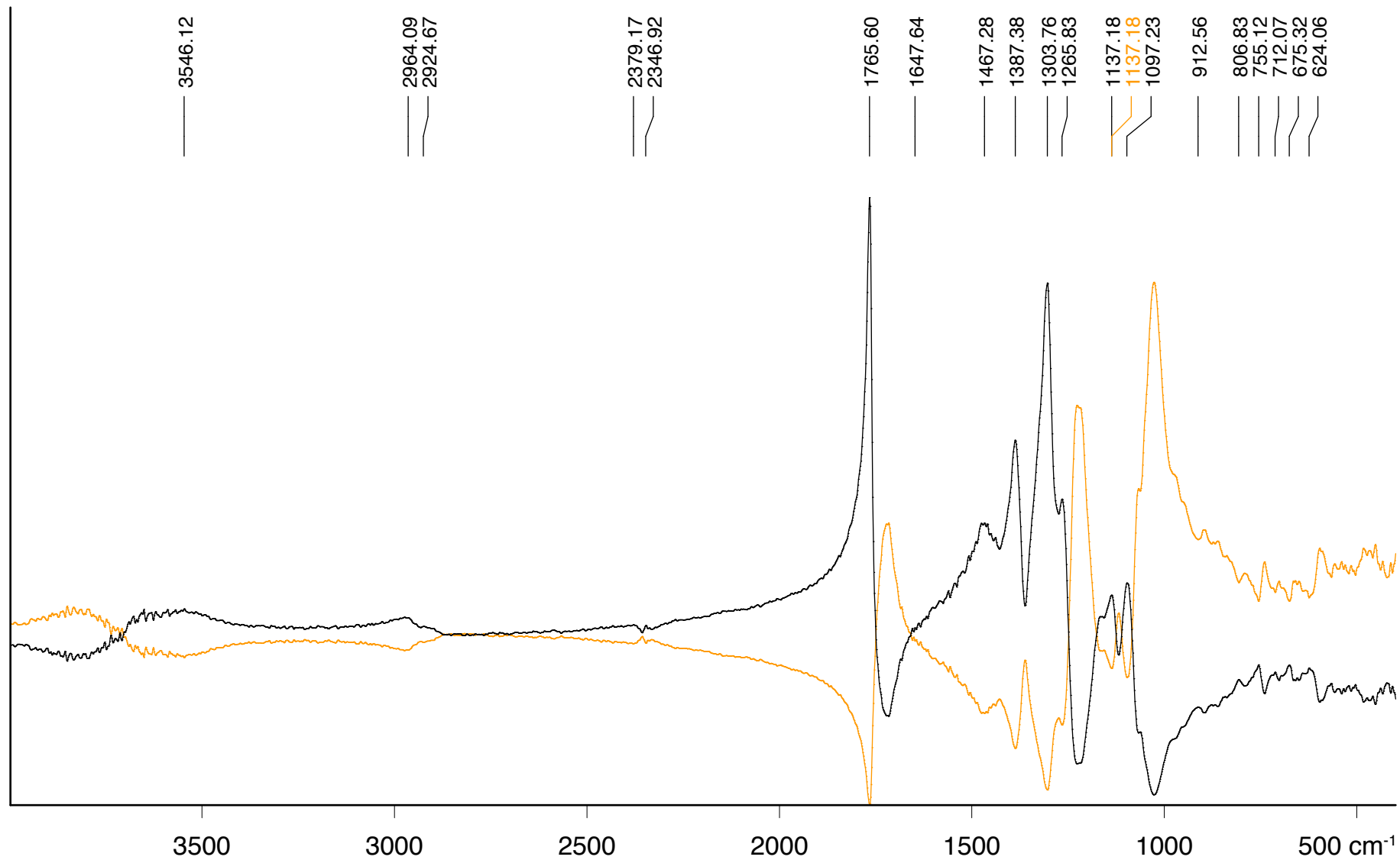
1960er

DR



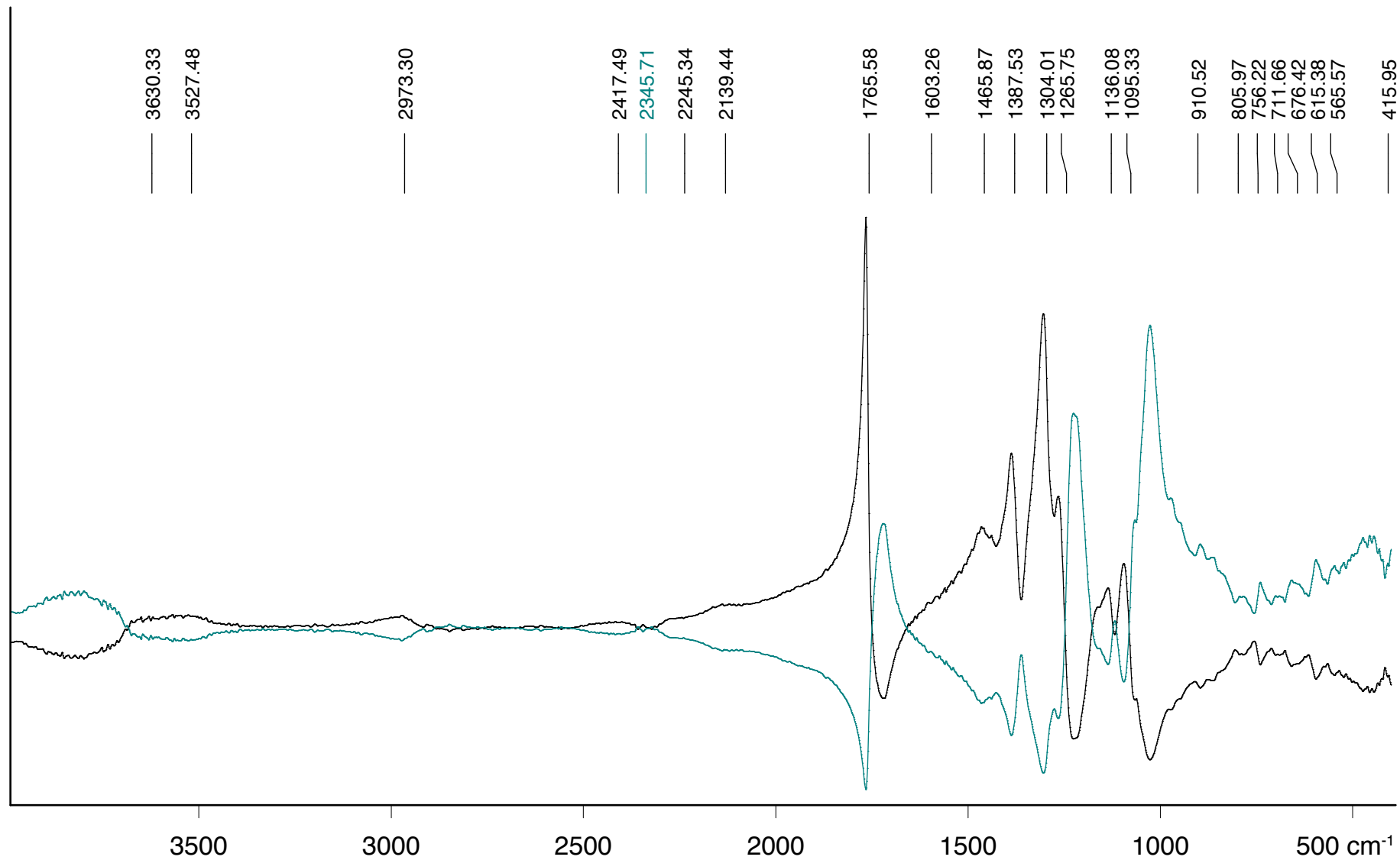
2-IIA-P1e Celluloid, Plättchen: gelb, opak 1960er DR Kubelka Munk

2-IIA-P1e Celluloid, Plättchen: gelb, opak 1960er DR



2-IIA-P2a.0 Acetyl-Celluloid, Plättchen: rot, opak 1960er umgewandelt DR -> Kubelka Munk

2-IIA-P2a.0 Acetyl-Celluloid, Plättchen: rot, opak 1960er DR



2-IIA-P2b.0 Acetyl-Celluloid, Plättchen: hellocker, opak

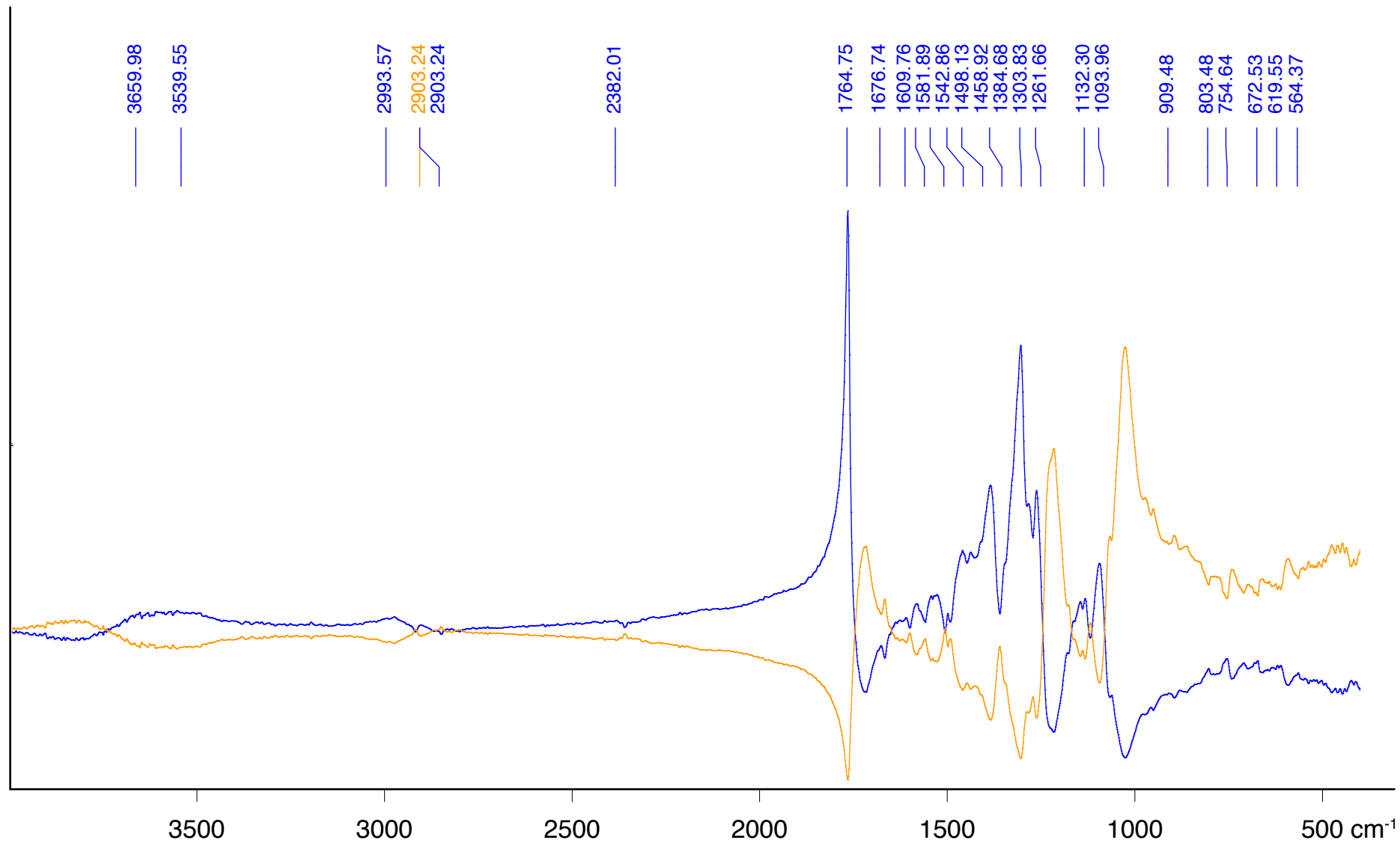
1960er

DR

2-IIA-P2b.0 Acetyl-Celluloid, Plättchen: hellocker, opak

1960er

umgewandelt DR -> Kubelka Munk

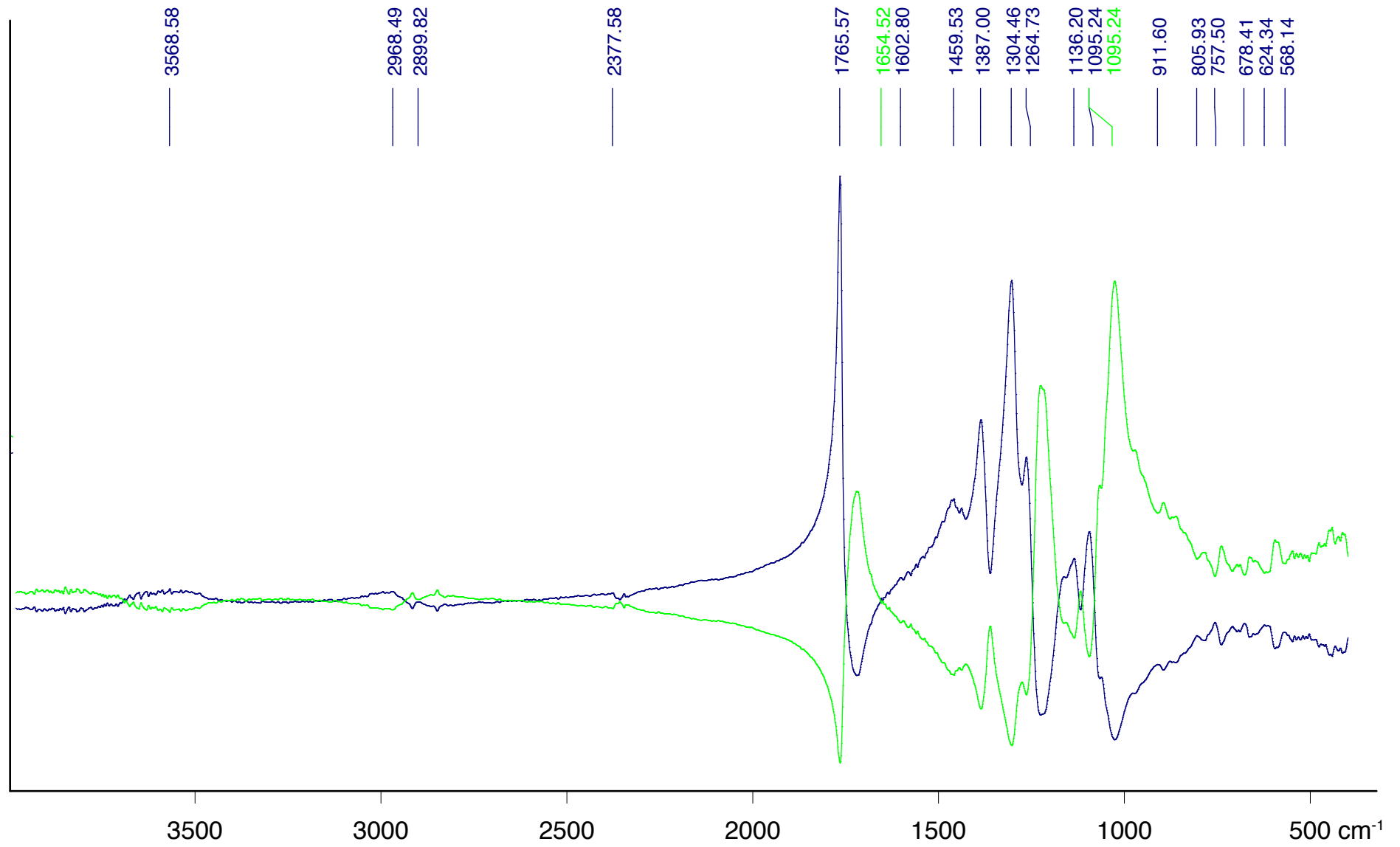


2-IIA-P2c.0 Acetyl-Celluloid, Plättchen: grün, opak 1960er

DR

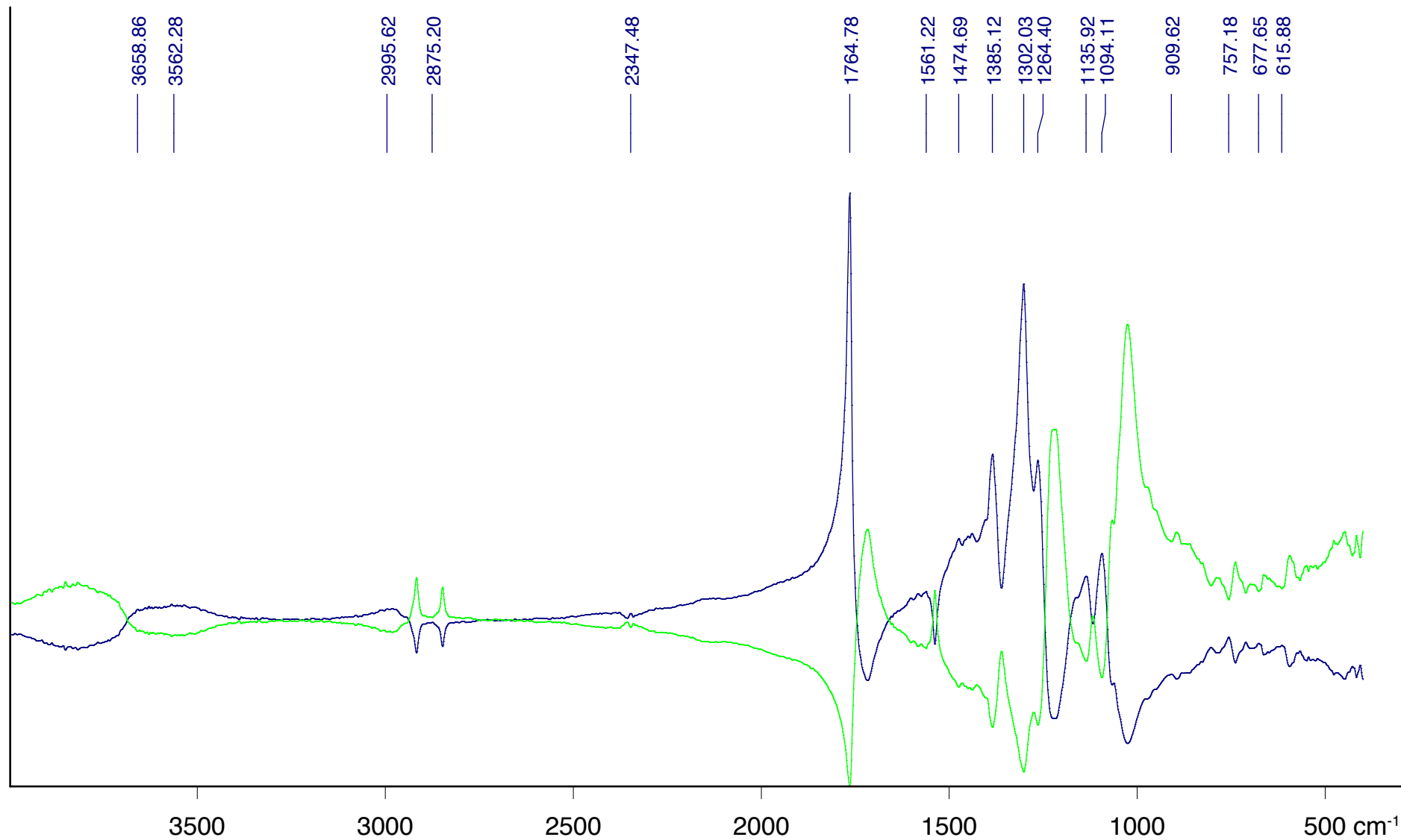
2-IIA-P2c.0 Acetyl-Celluloid, Plättchen: grün, opak 1960er

umgewandelt DR -> Kubelka Munk



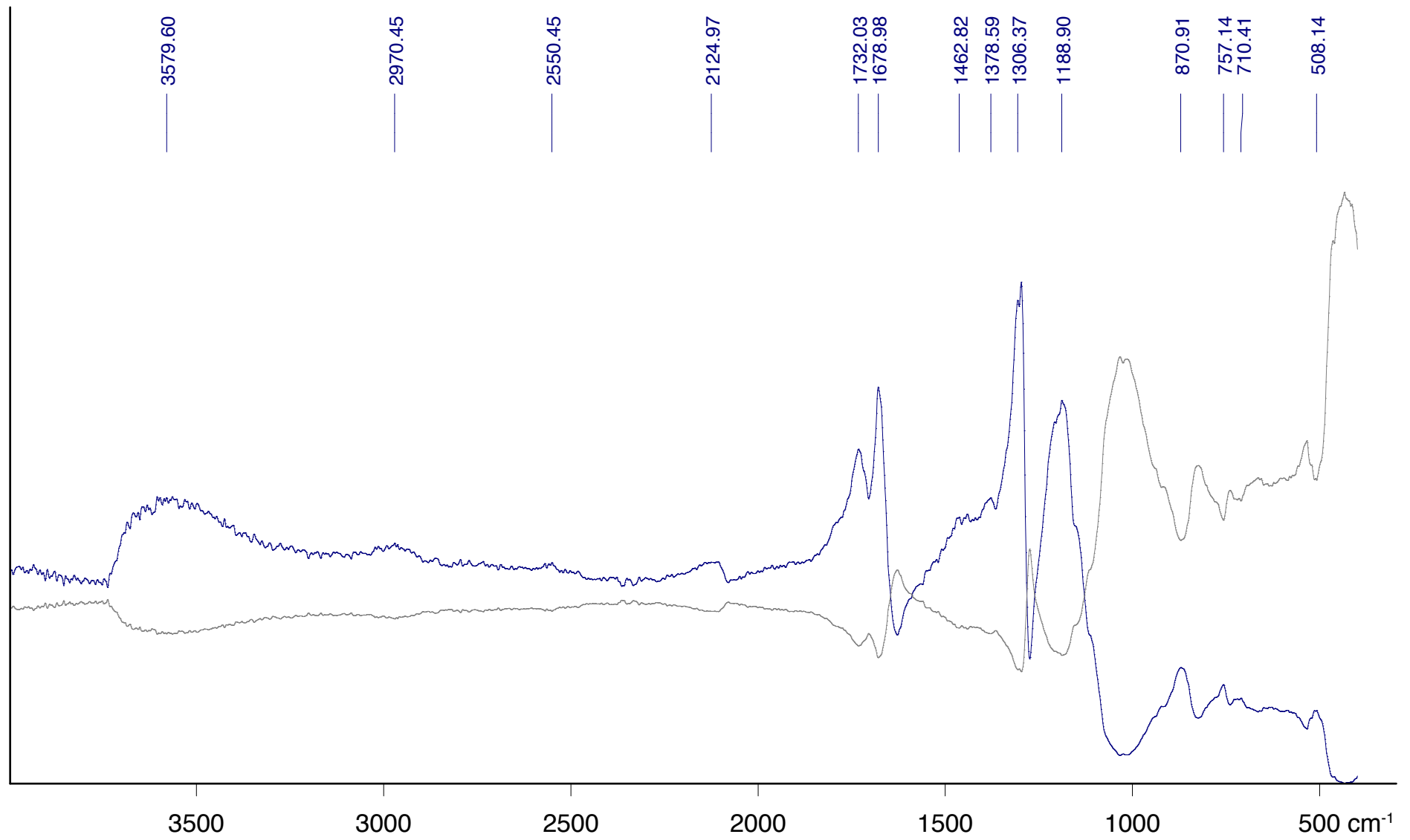
2-IIA-P2d Acetyl-Celluloid, Plättchen: blau, opak 1960er DR

2-IIA-P2d Acetyl-Celluloid, Plättchen: blau, opak 1960er umgewandelt: DR -> logRef



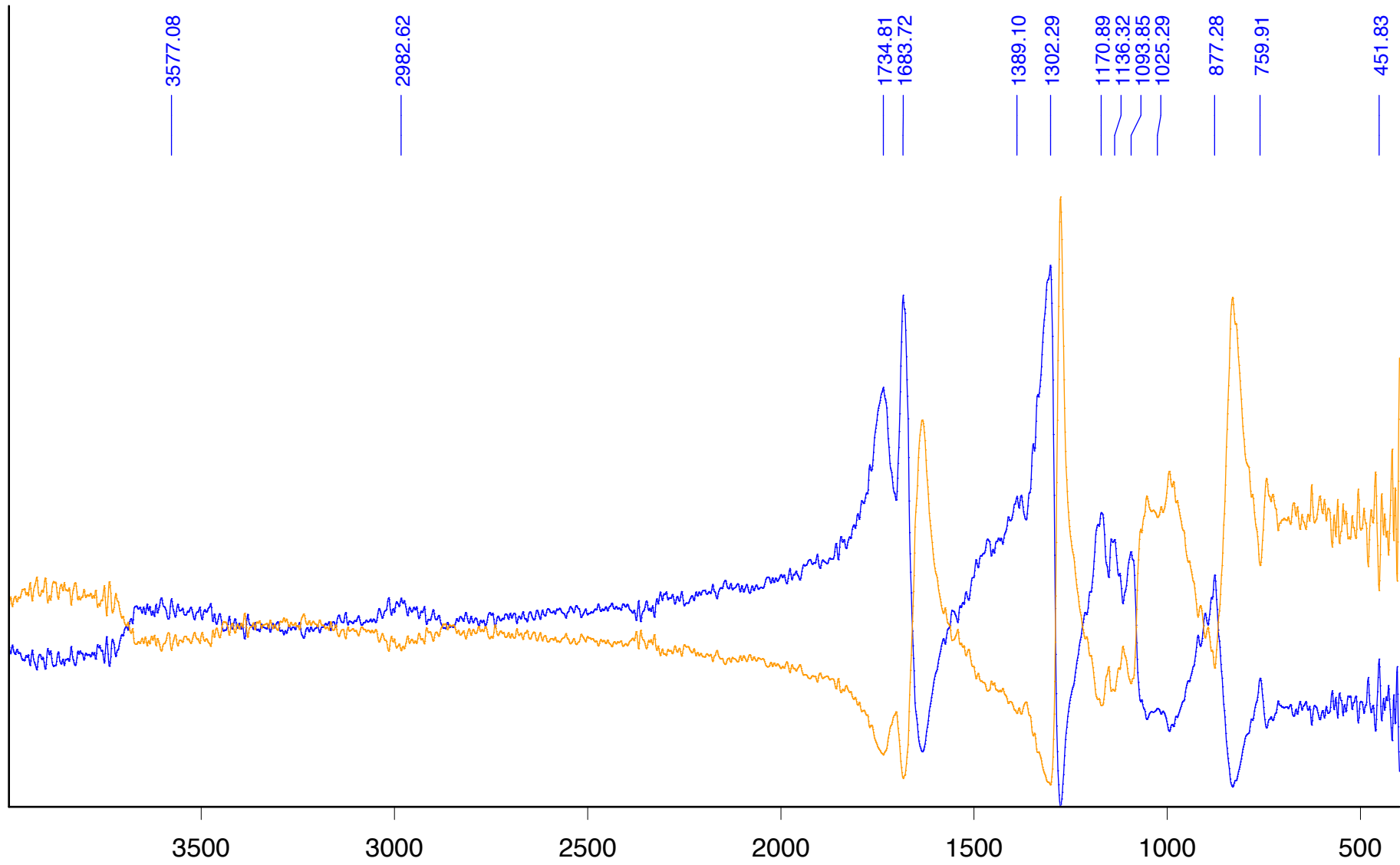
2-IIA-P2e Acetyl-Celluloid, Plättchen: weiß, opak 1960er DR

2-IIA-P2e Acetyl-Celluloid, Plättchen: weiß, opak 1960er umgewandelt DR -> Kubelka Munk



2-IIA-P3 Celluloiderzeugnisse, Tischtennisball, gedeckt weiß, opak 1960er DR

2-IIA-P3 Celluloiderzeugnisse, Tischtennisball, gedeckt weiß, opak 1960er umgewandelt DR -> logRef



2-IIA-P4 Celluloiderzeugnisse, Brillengestell, Hornimitat

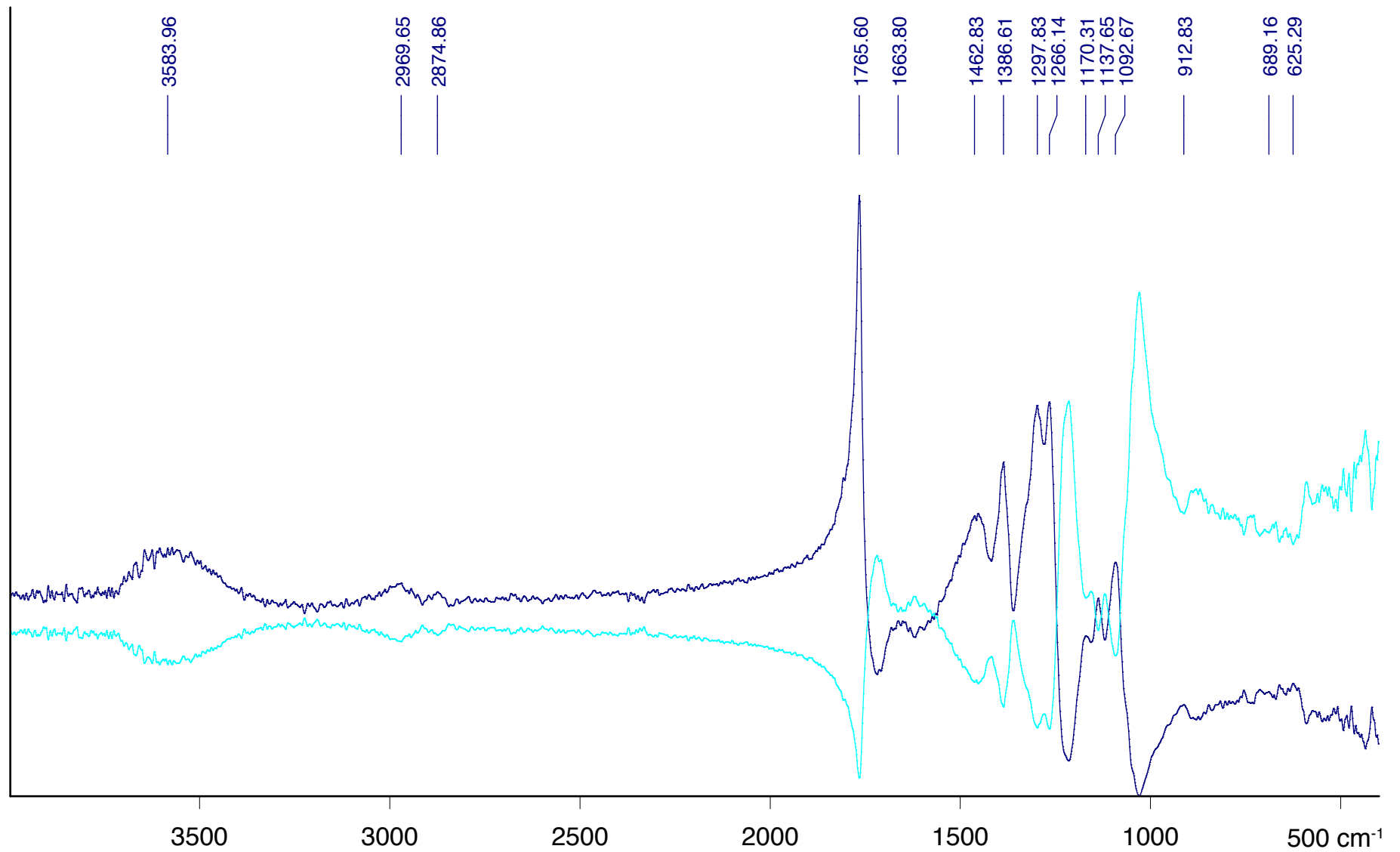
1960er

DR

2-IIA-P4 Celluloiderzeugnisse, Brillengestell, Hornimitat

1960er

umgewandelt DR -> logRef



2-IIA-P5.1 Celluloiderzeugnisse, Puppe, rosa, opak

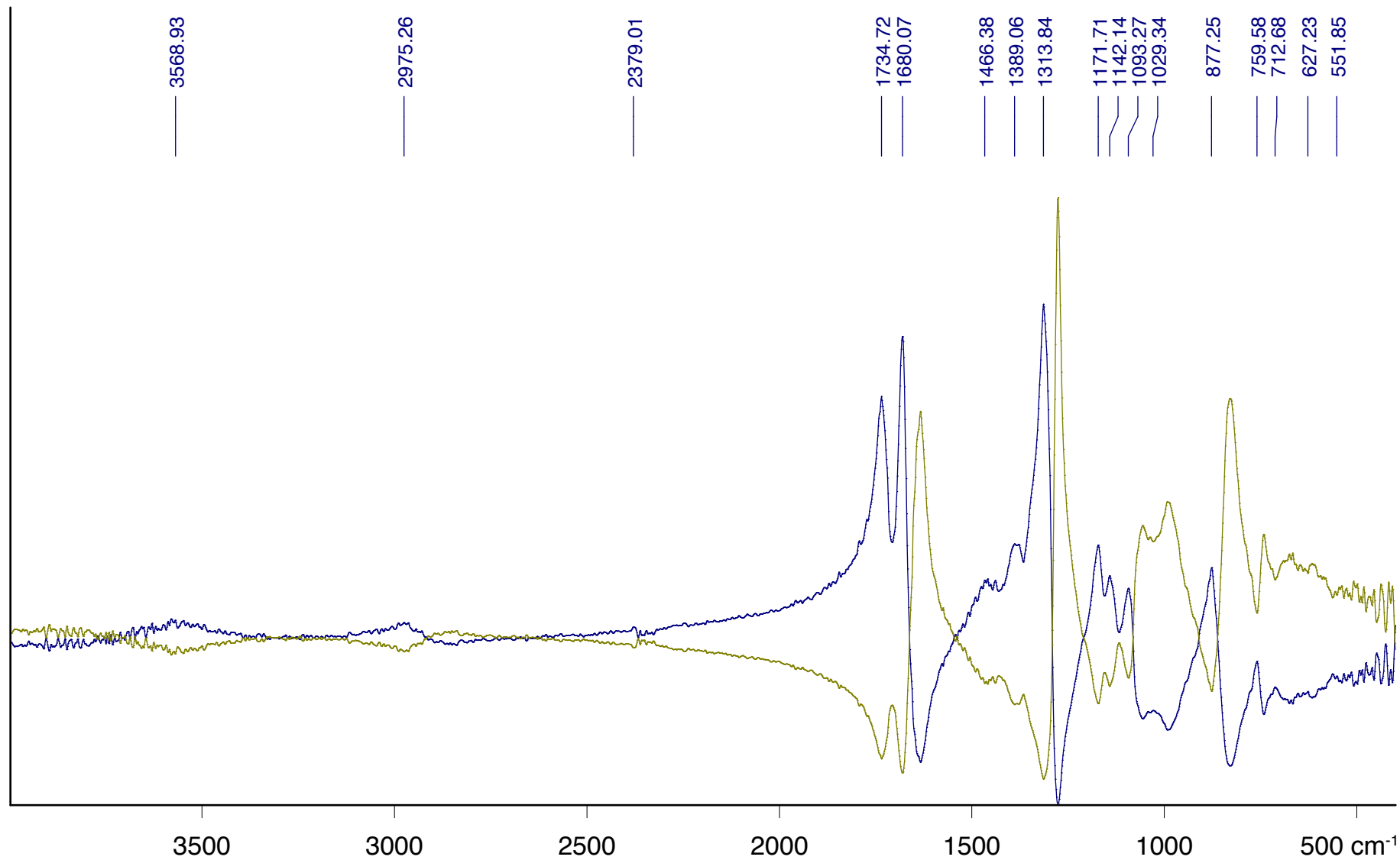
1960er

DR

2-IIA-P5.1 Celluloiderzeugnisse, Puppe, rosa, opak

1960er

umgewandelt DR -> logRef

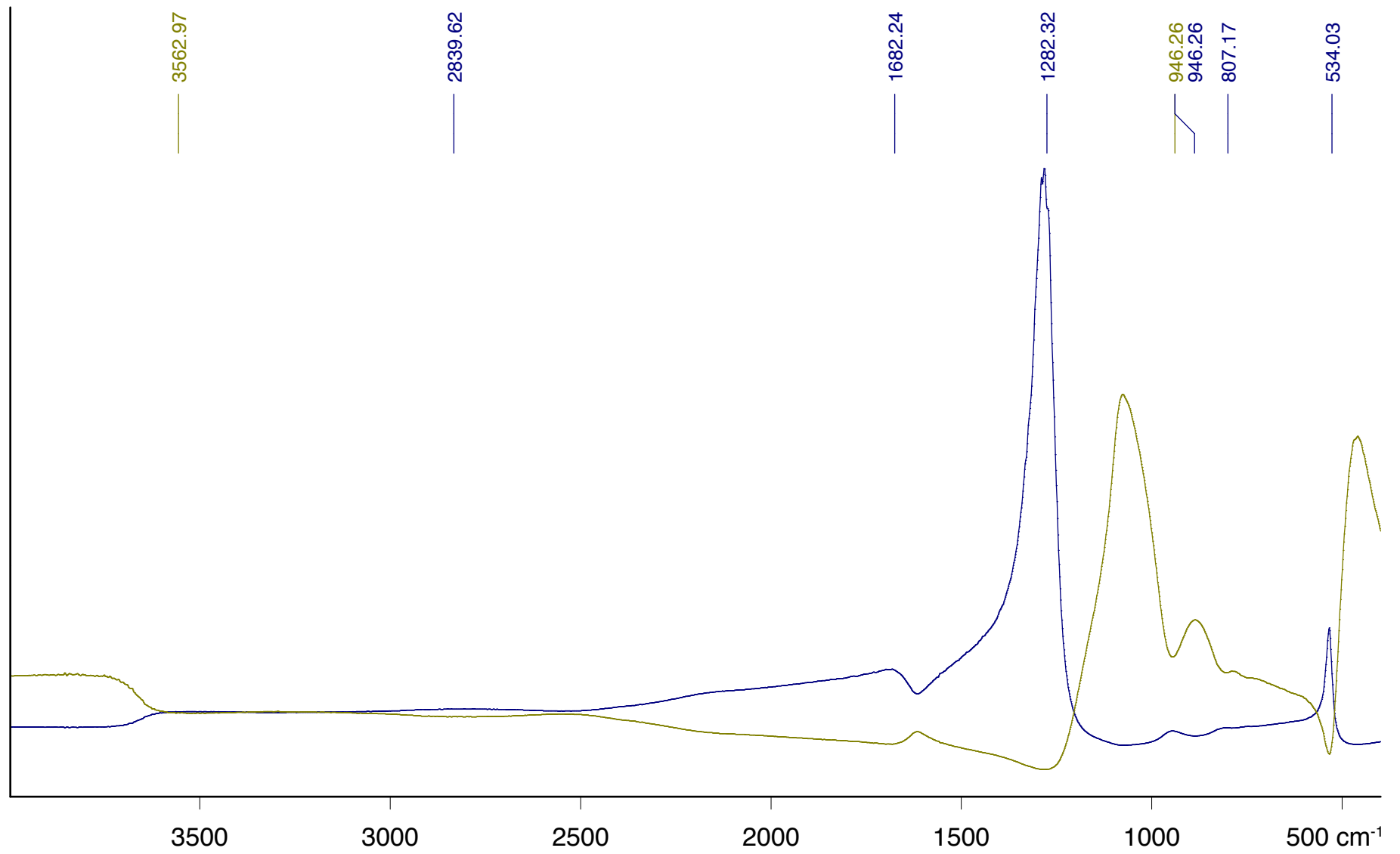


2-IIA-P6.0 Celluloiderzeugnisse, Kamm, Hornimitat

1955 DR

2-IIA-P6.0 Celluloiderzeugnisse, Kamm, Hornimitat

1955 umgewandelt DR -> logRef



2-IIA-R1-Röhrchen.0

Röhrchen, farblos, transparent

1960er

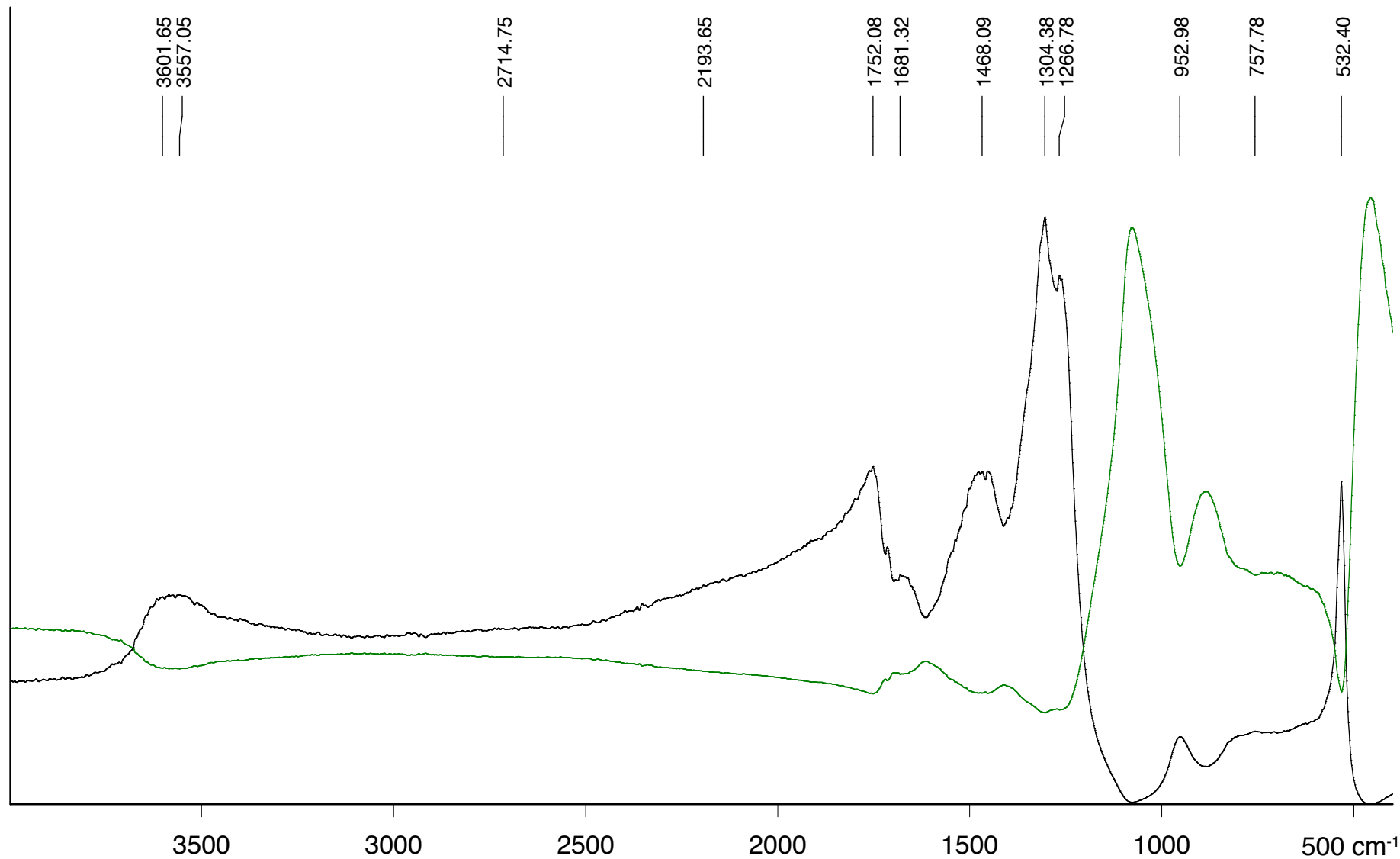
DR

2-IIA-R1-Röhrchen.0

Röhrchen, farblos, transparent

1960er

umgewandelt DR -> Kubelka Munk

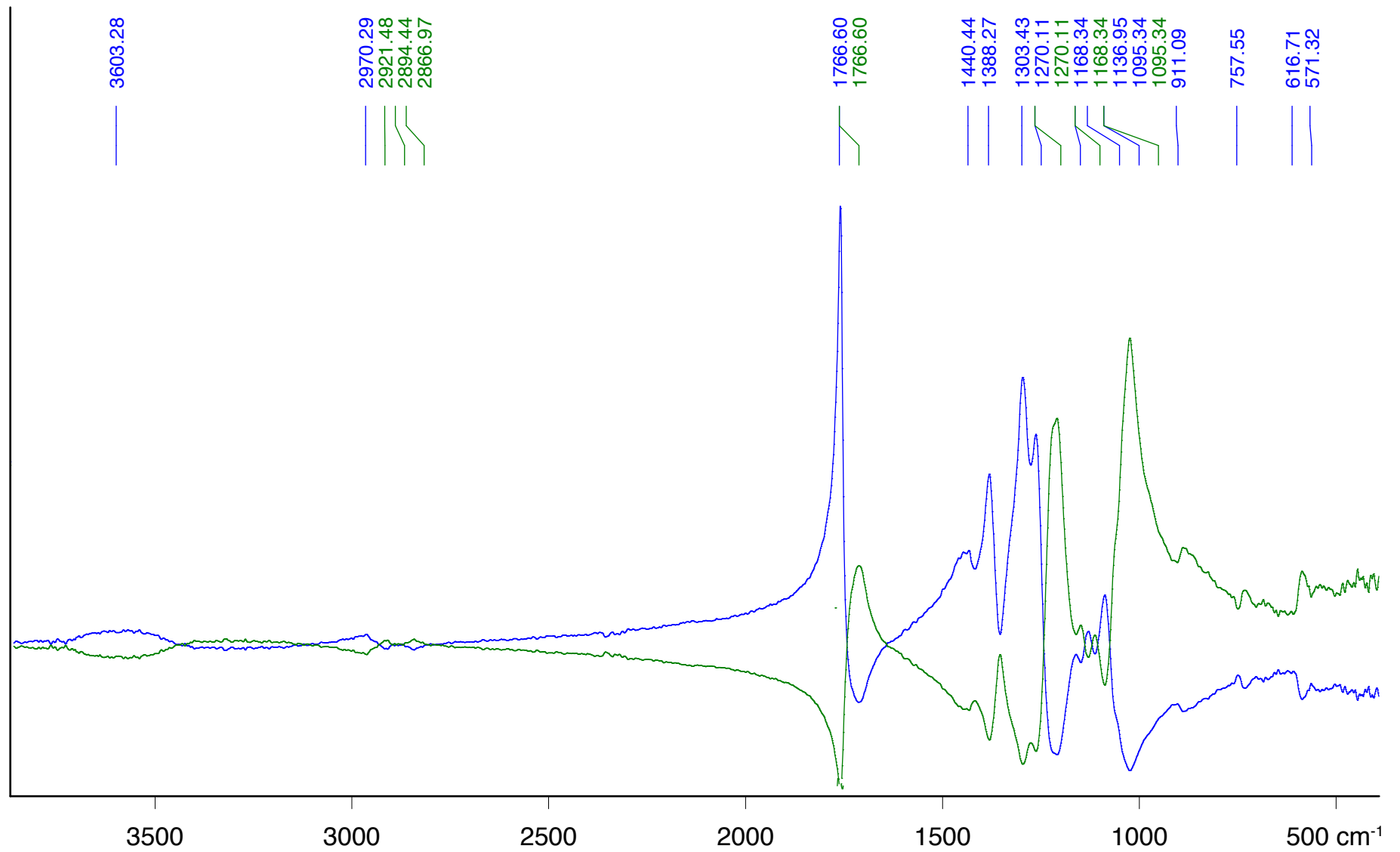


2-IIA-R4-Röhrchen.0

Röhrchen, farblos, transparent; gealtert; milchig trüb DR

2-IIA-R4-Röhrchen.0

Röhrchen, farblos, transparent; gealtert; milchig trüb umgewandelt DR -> Kubelka Munk



2-IIB-P2.0 Weidezaun-Isolator gespritzt, gelb, transparent

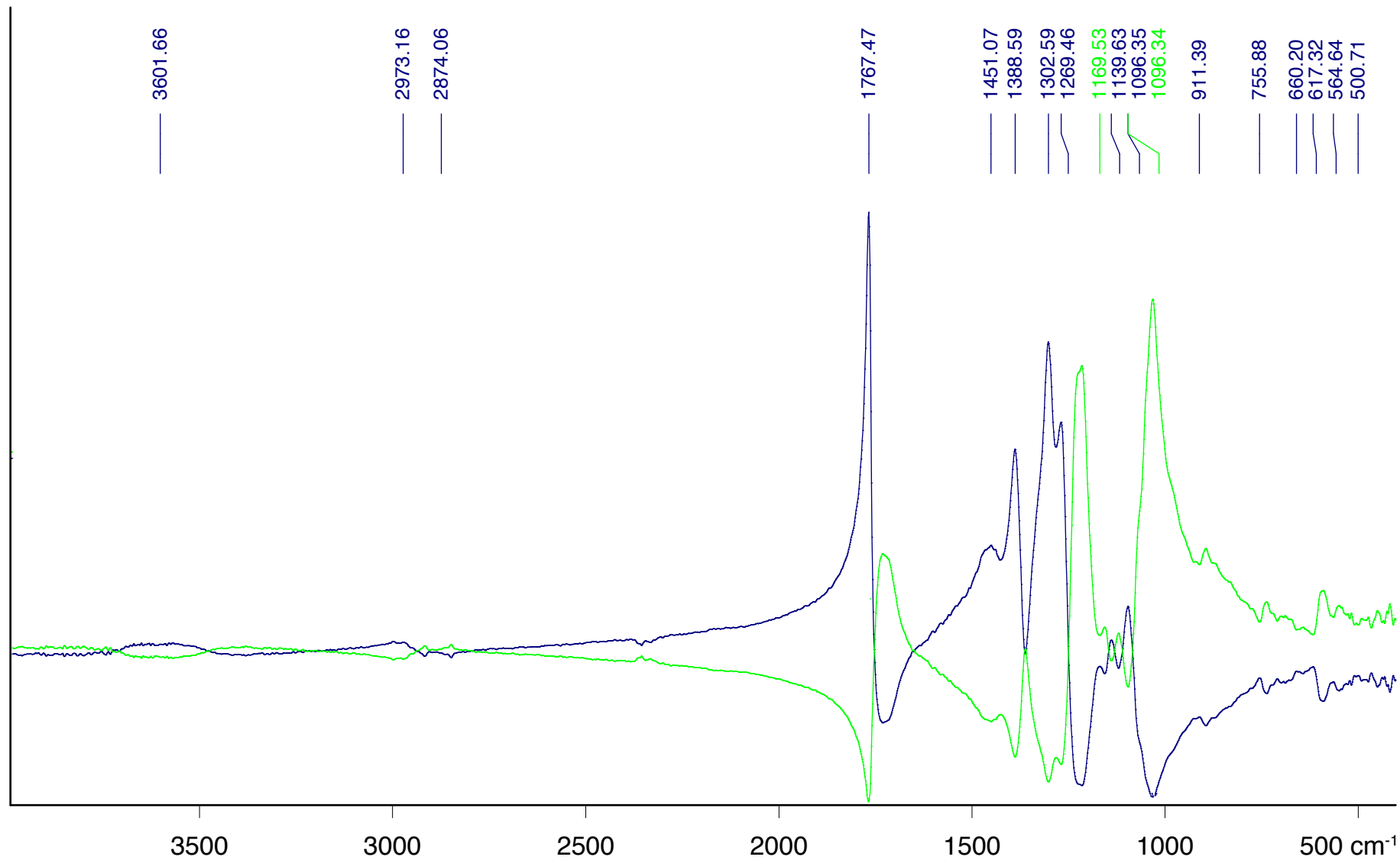
1960er

DR

2-IIB-P2.0 Weidezaun-Isolator gespritzt, gelb, transparent

1960er

umgewandelt DR -> Kubelka Munk



2-IIB-P3.0 Autowinker gespritzt, orange, opak

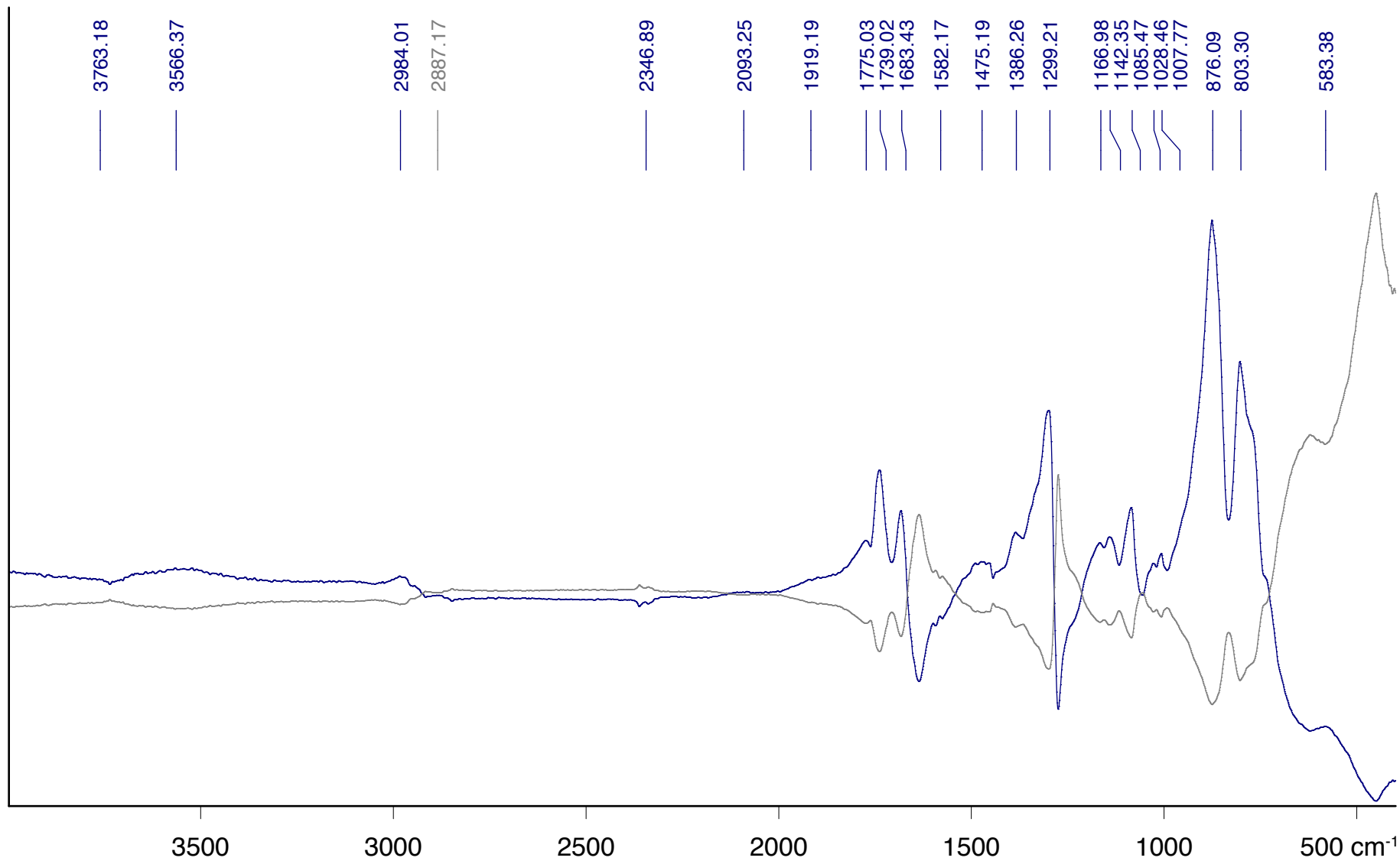
1960er

DR

2-IIB-P3.0 Autowinker gespritzt, orange, opak

1960er

umgewandelt DR -> Kubelka Munk



2-IIB-P4.0 Güterwagenaufsatz, Märklin, Dach, grau

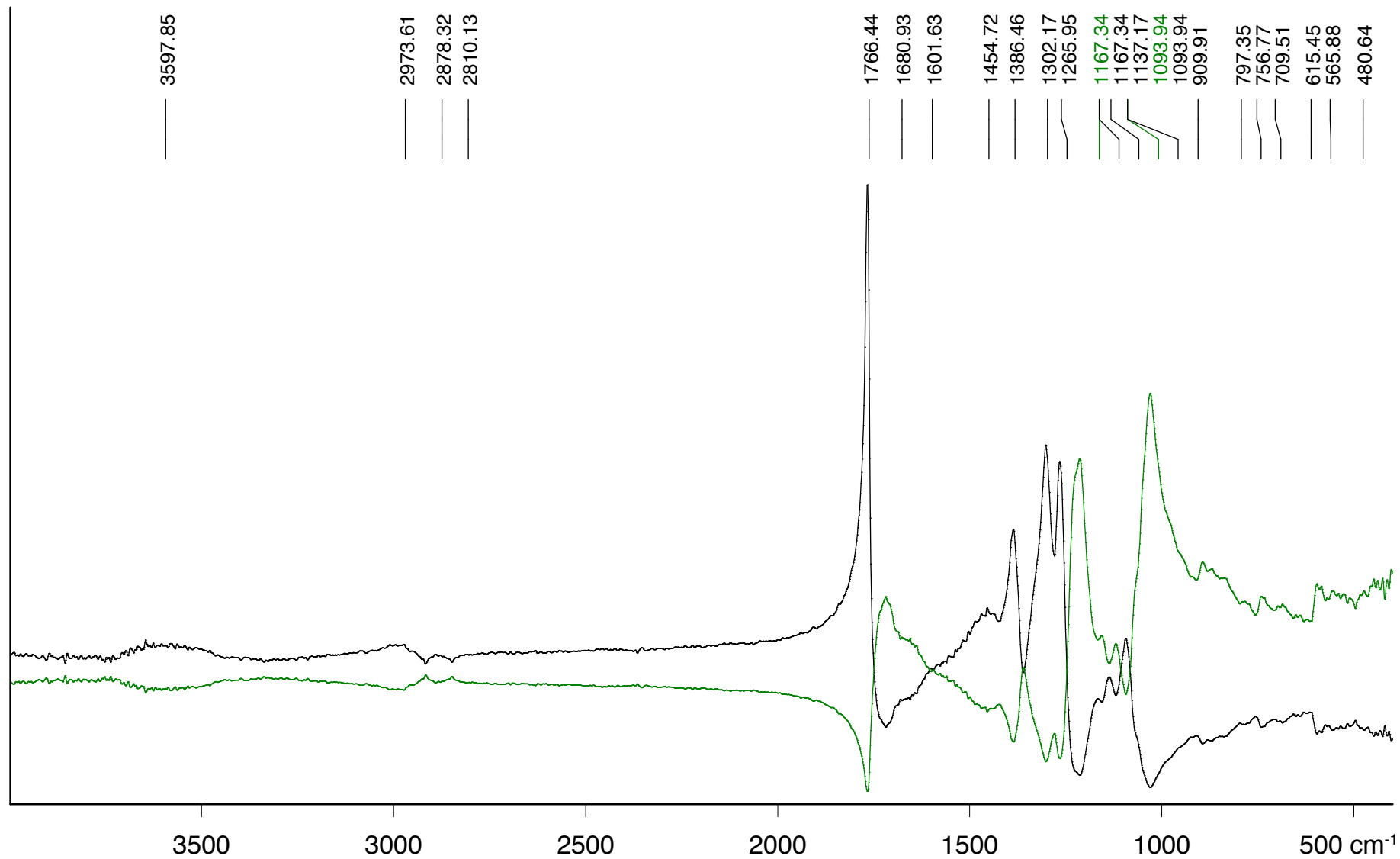
1960er Jahre

DR

2-IIB-P4.0 Güterwagenaufsatz, Märklin, Dach, grau

1960er Jahre

umgewandelt DR -> Kubelka Munk



2-IIB-P4.1

Güterwagenaufsatz, Märklin, Seitenwand, braun

1960er Jahre

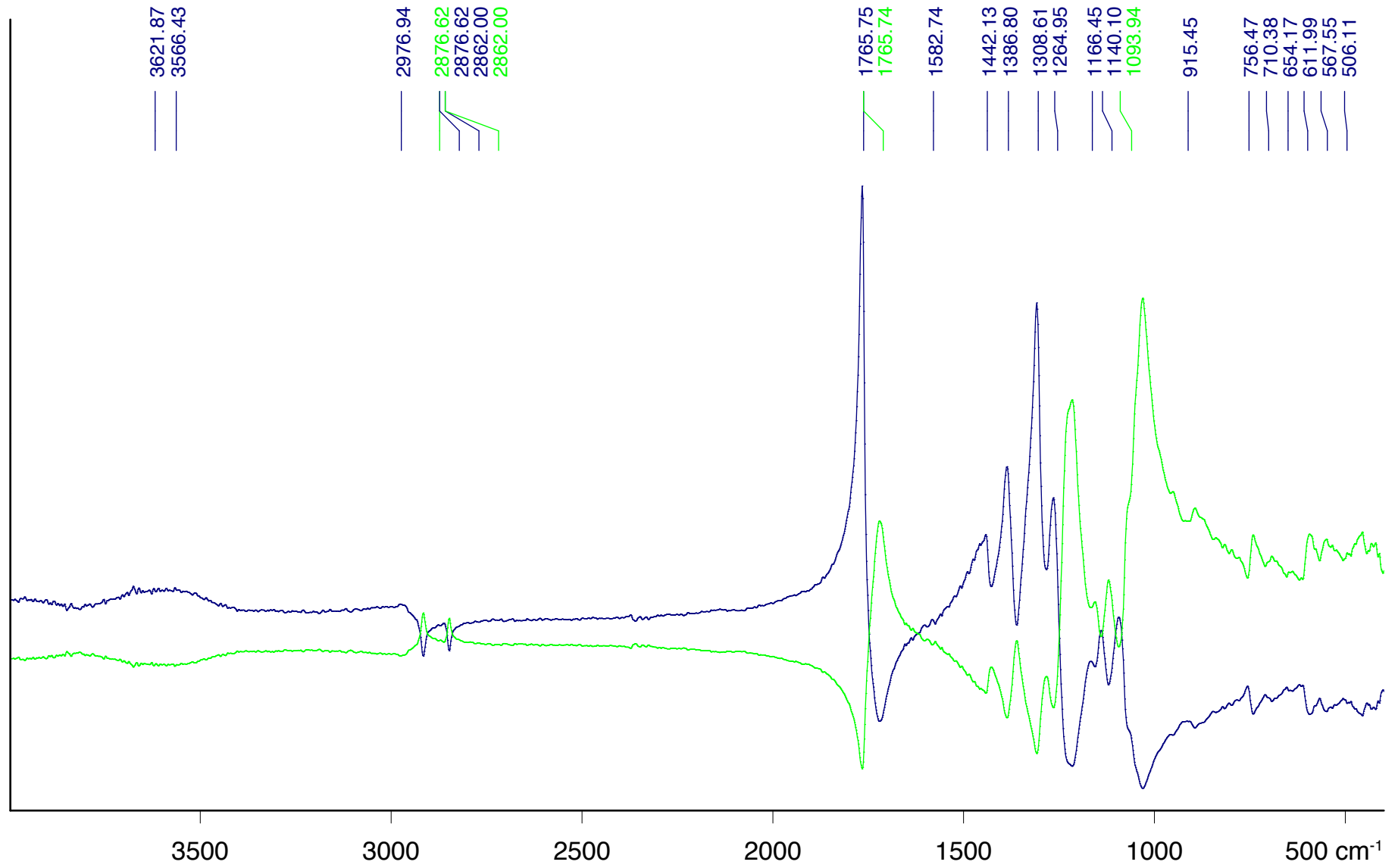
DR

2-IIB-P4.1

Güterwagenaufsatz, Märklin, Seitenwand, braun

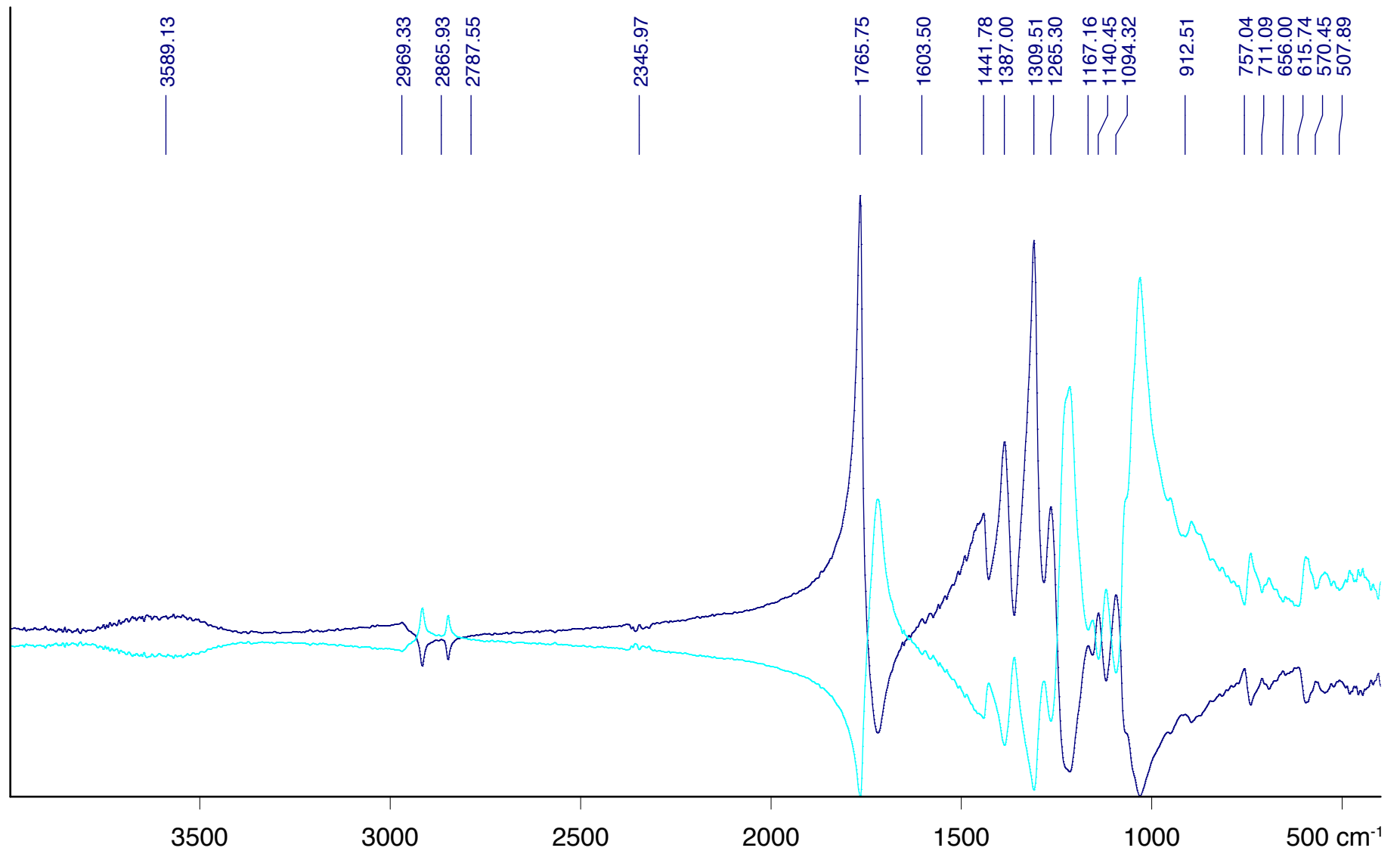
1960er Jahre

umgewandelt DR -> Kubelka Munk



2-IIB-R2d.0 Tastenkopf grün, opak 1960er DR

2-IIB-R2d.0 Tastenkopf grün, opak 1960er umgewandelt DR -> Kubelka Munk



2-IIB-R2e.0

Tastenkopf grün, opak

1960er

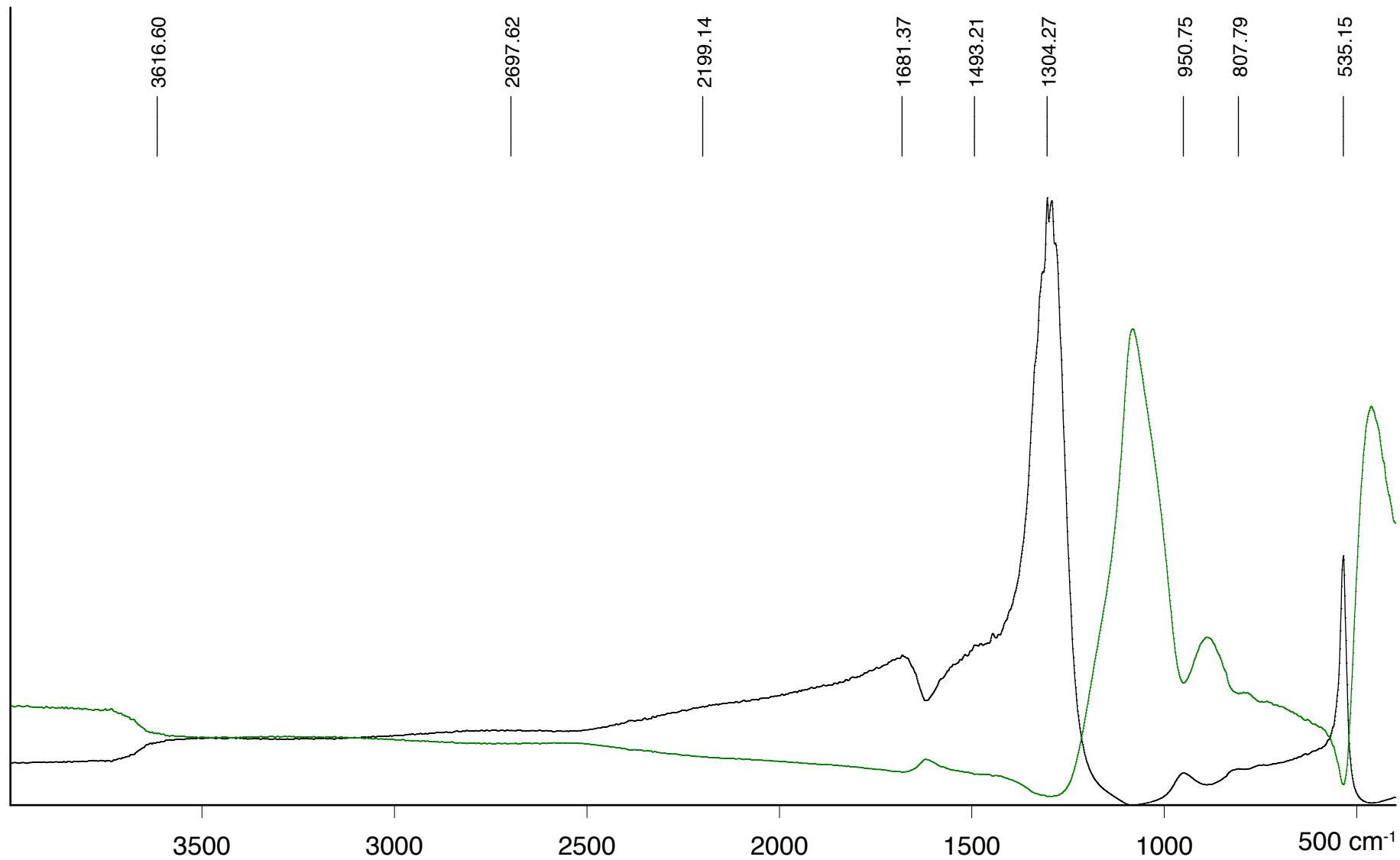
DR

2-IIB-R2e.0

Tastenkopf grün, opak

1960er

umgewandelt DR -> Kubelka Munk



2-IIB-R2-Röhrchen.1

Röhrchen, farblos, transparent

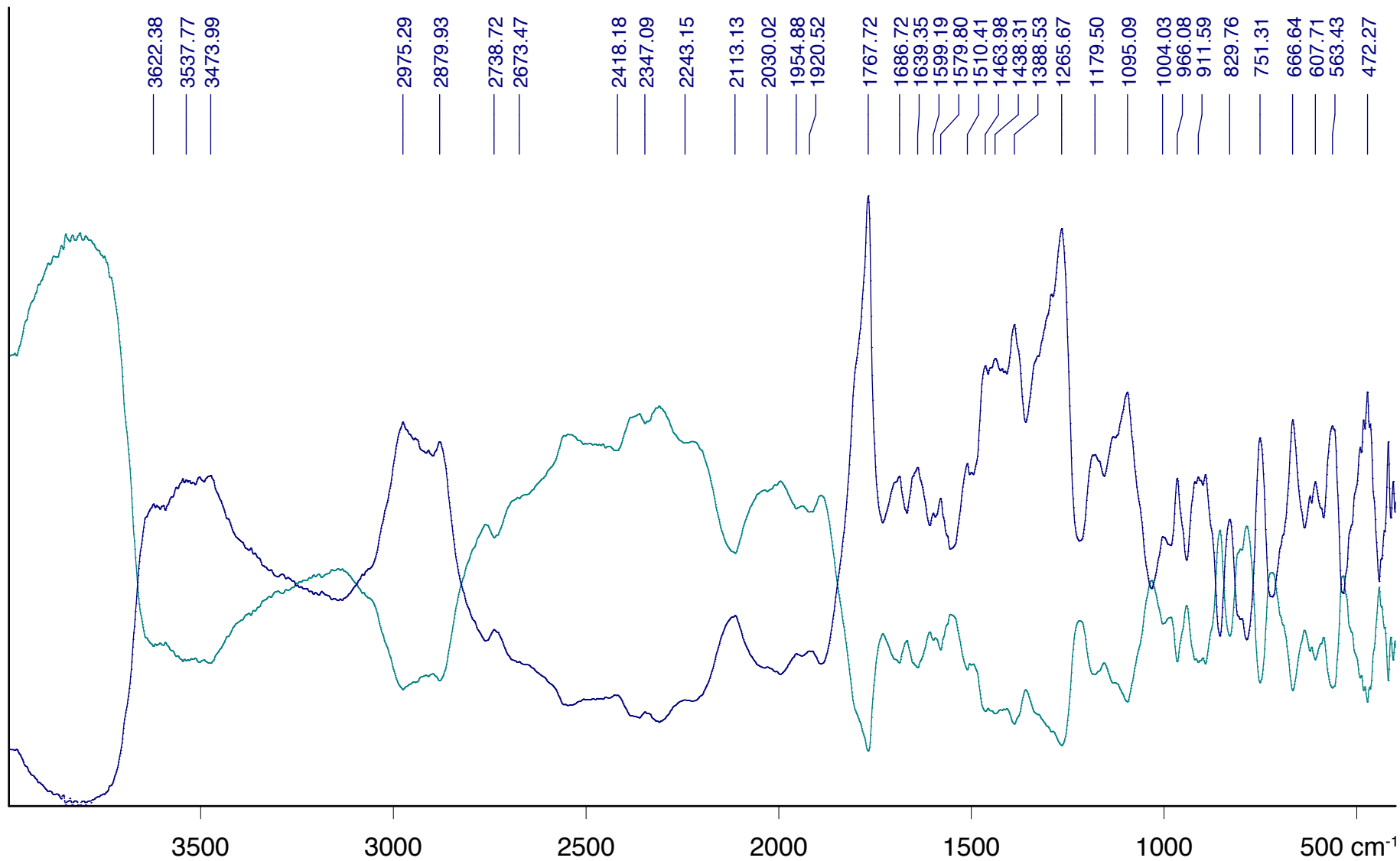
1960er

2-IIB-R2-Röhrchen.1

Röhrchen, farblos, transparent

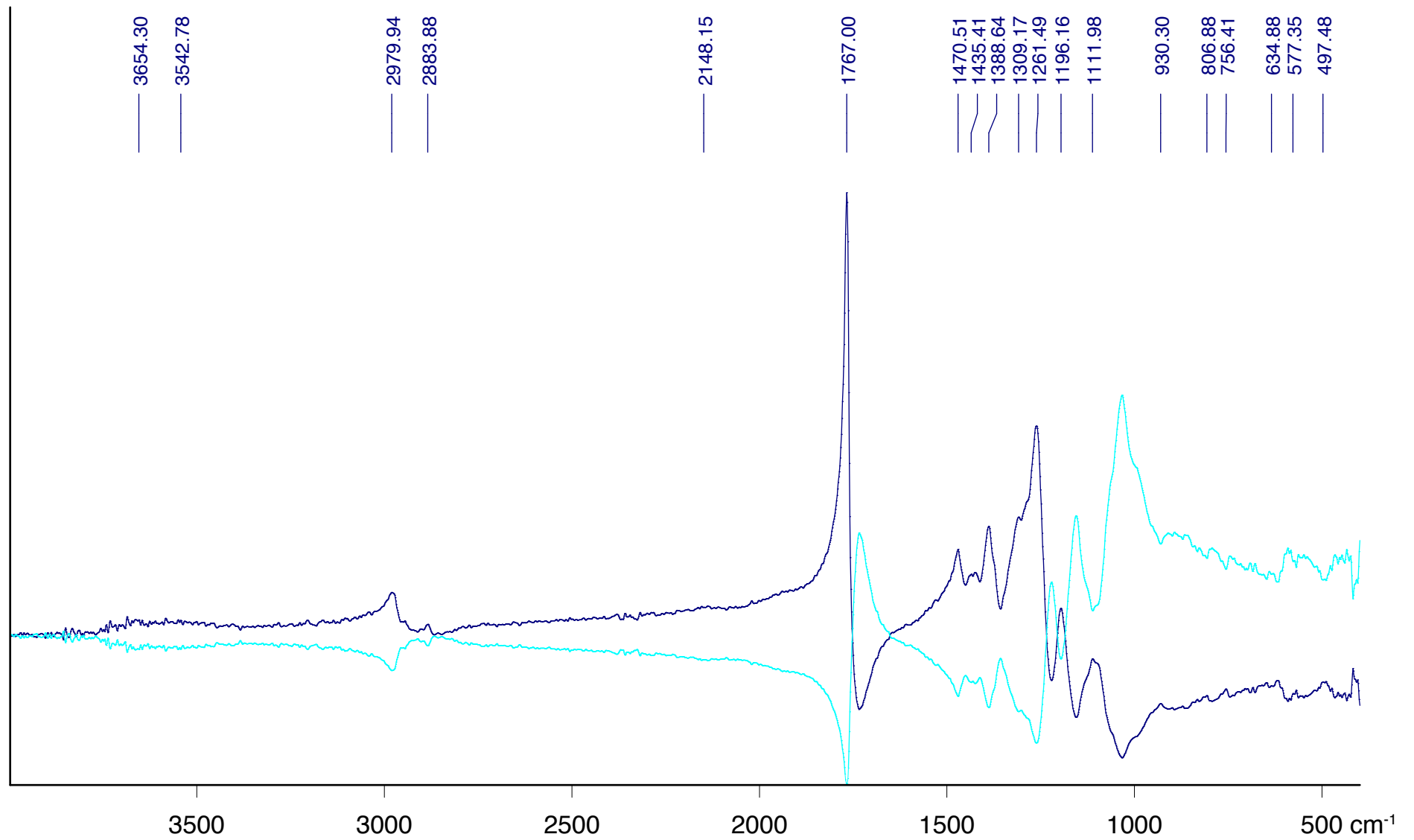
1960er

umgewandelt DR -> Kubelka Munk



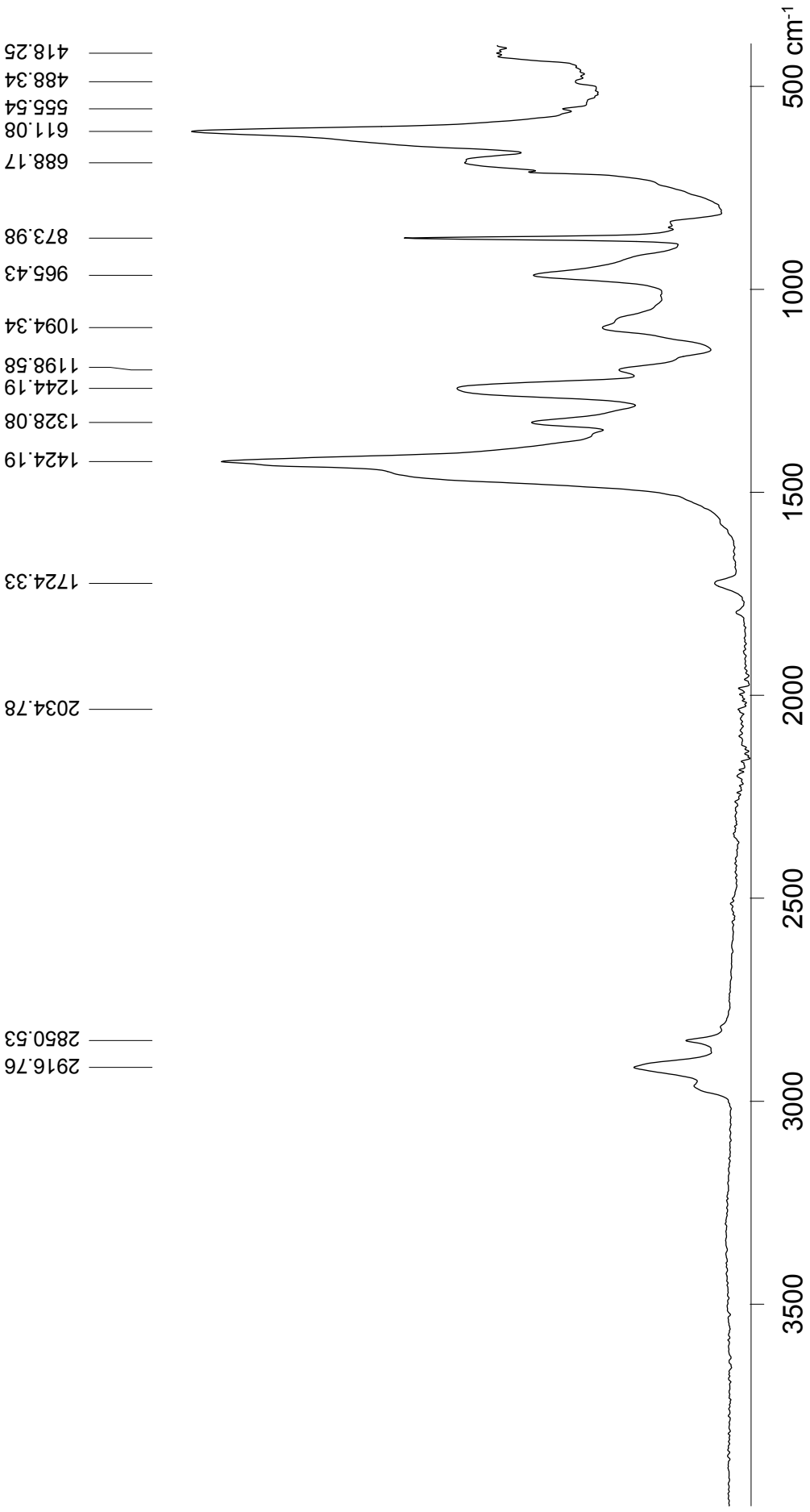
2-IIB-R3b.0 Folienkondensator, Hülle, rosa, transparent 1960er umgewandelt DR -> logRef

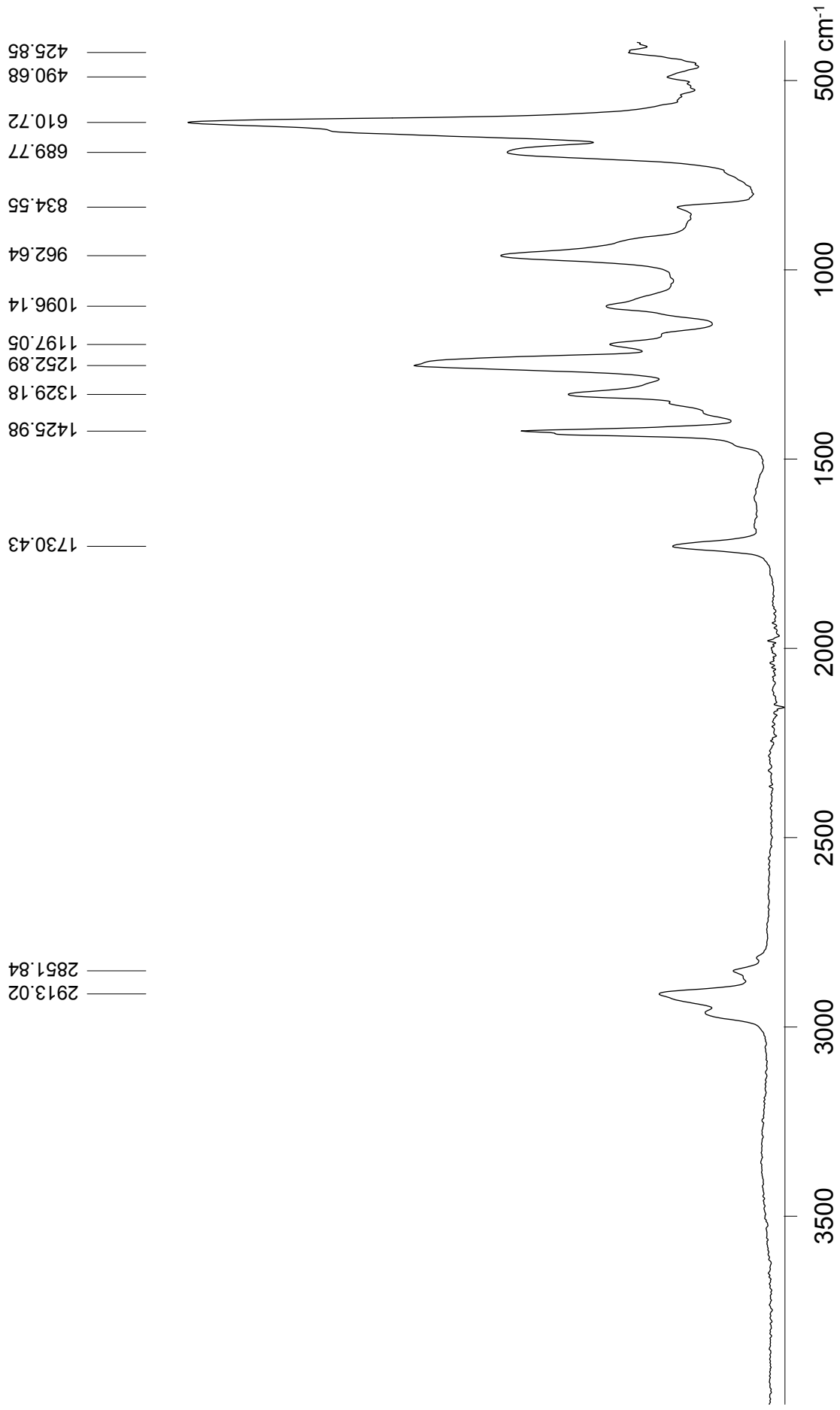
2-IIB-R3b.0 Folienkondensator, Hülle, rosa, transparent 1960er DR

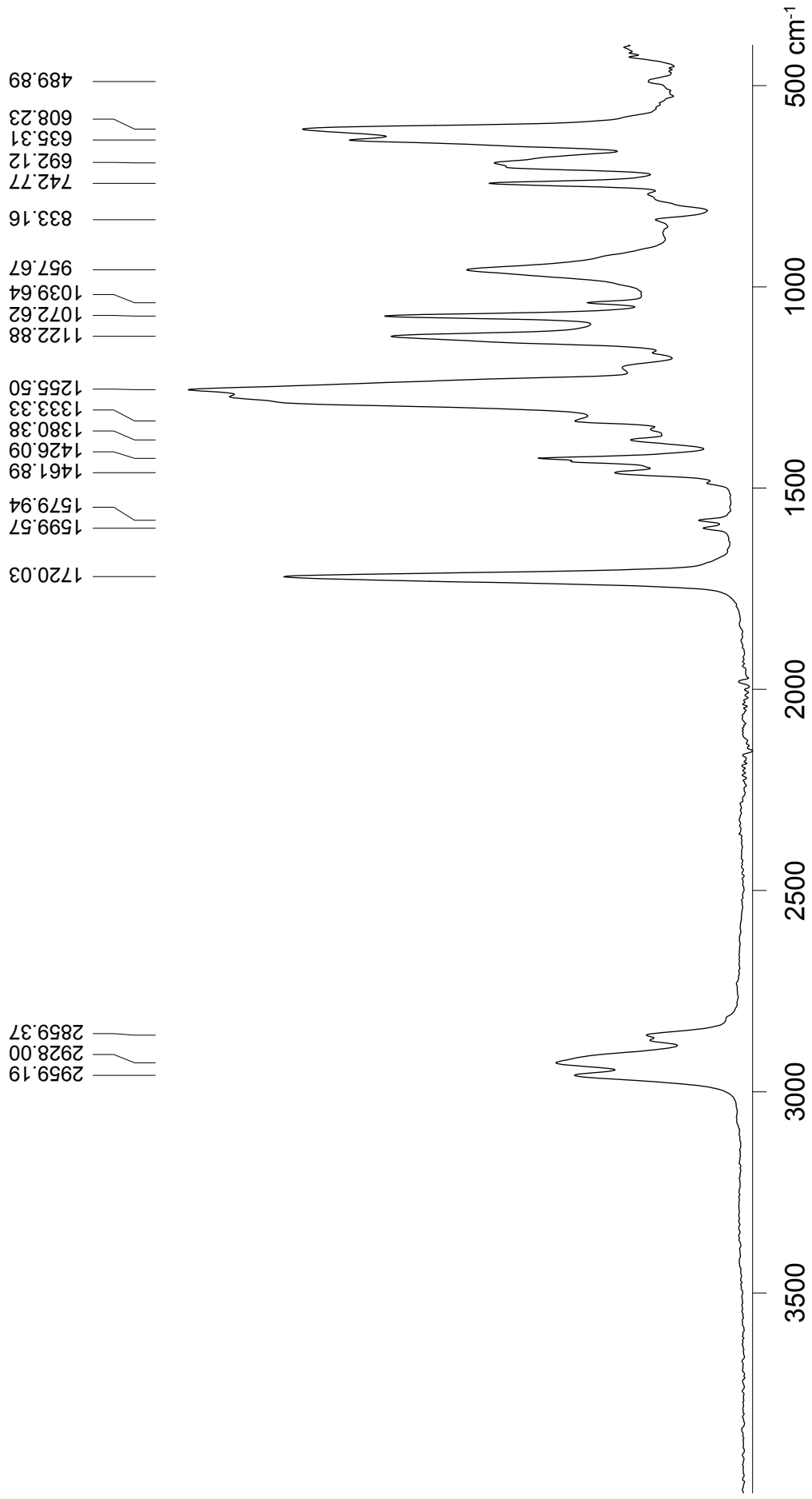


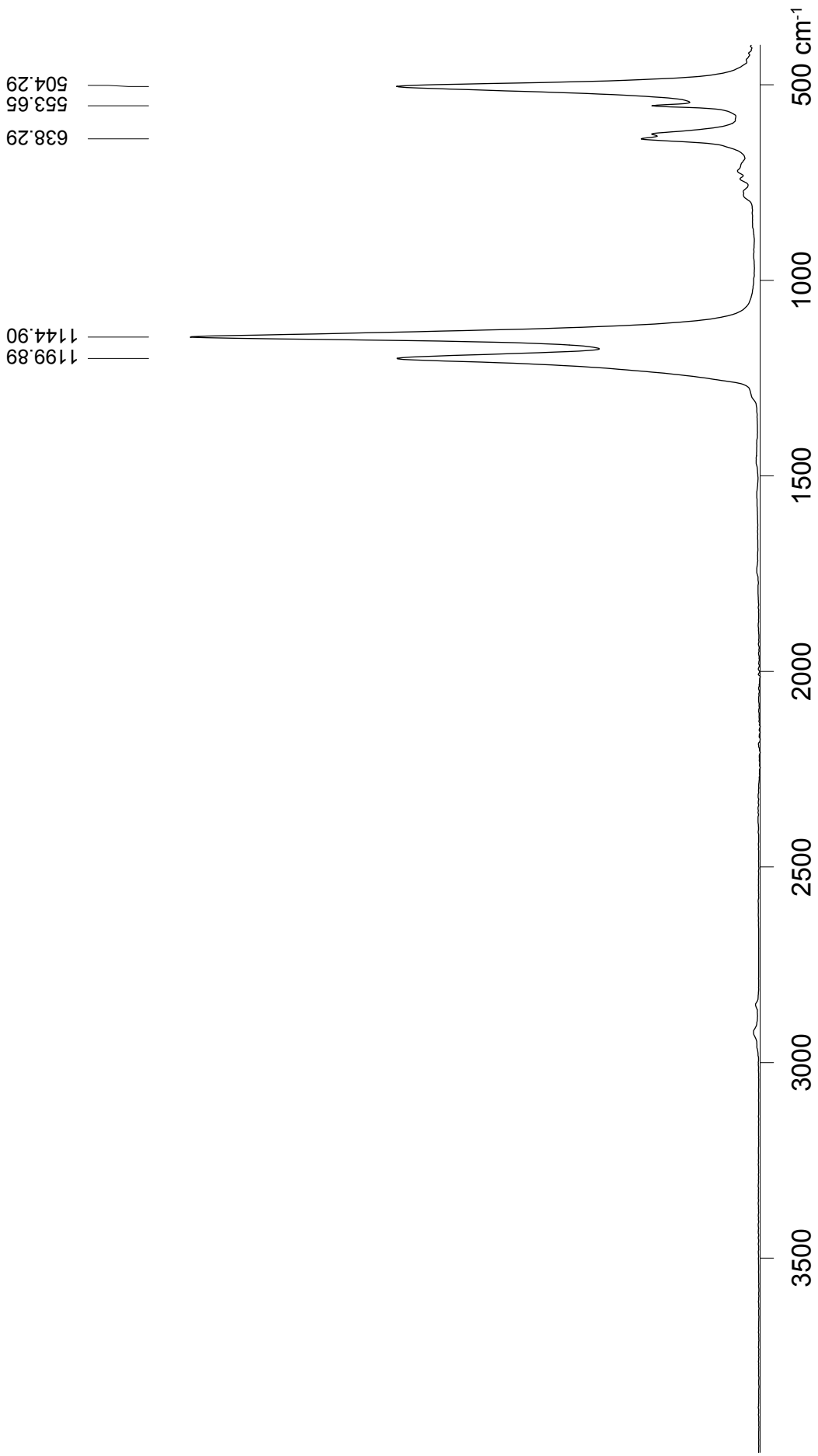
2-IIB-R3c.0 Celluloseacetobutyrat, Spritzgussteil und Folienanwendung, Stift mit Kopf, grau, opak 1960er DR

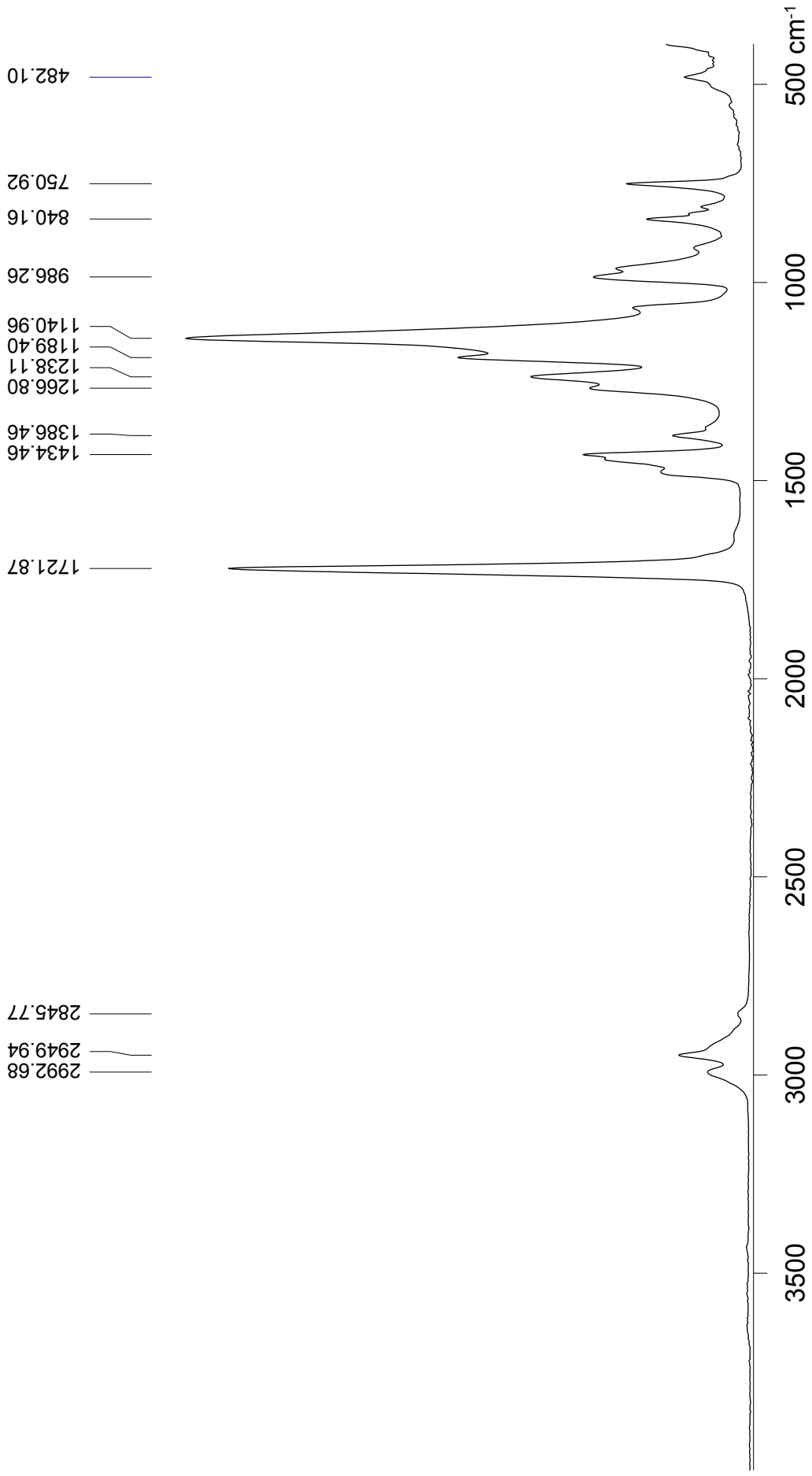
2-IIB-R3c.0 Celluloseacetobutyrat, " , Stift mit Kopf, grau, opak 1960er umgewandelt DR -> Kubelka Munk

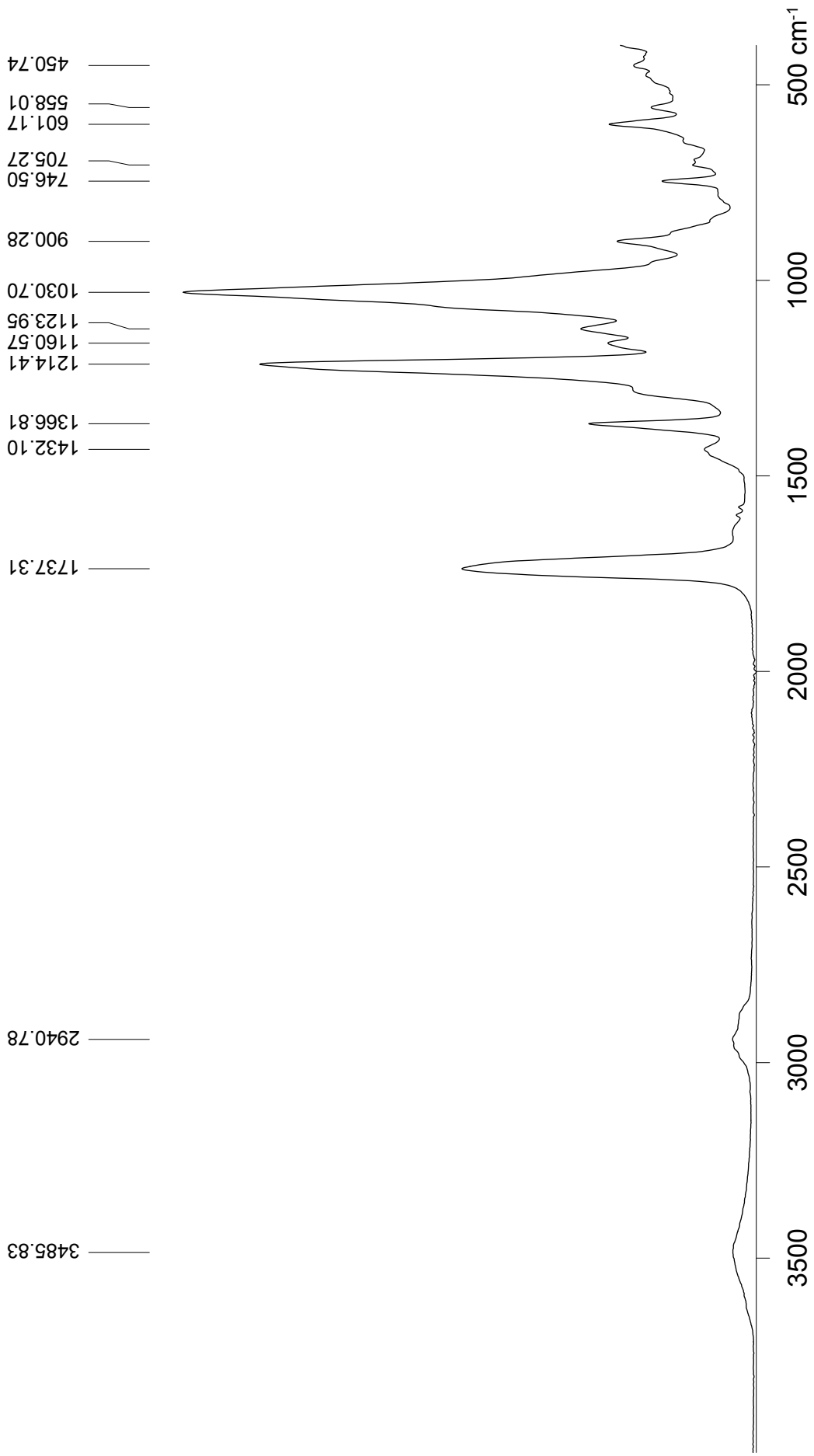


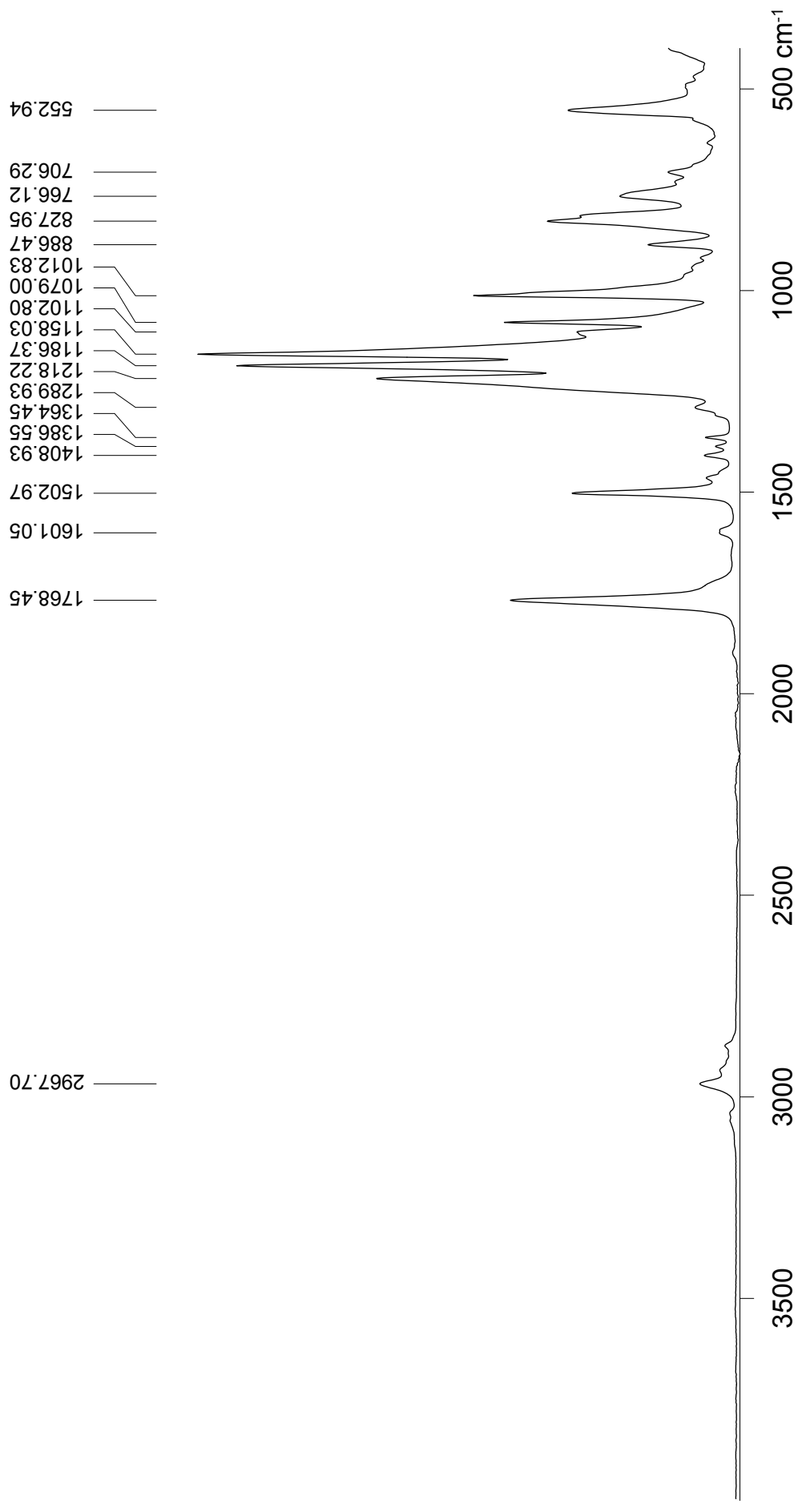


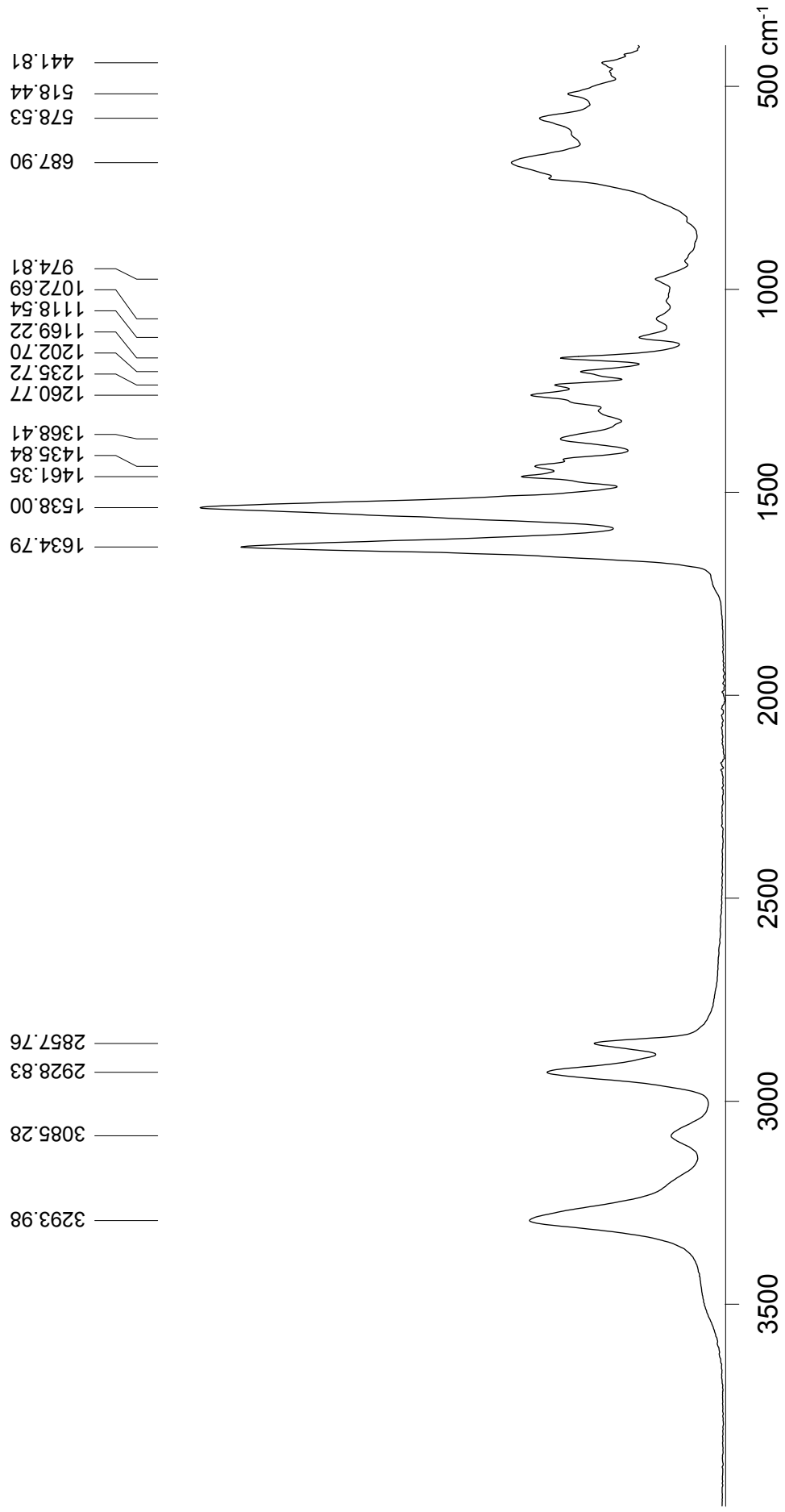


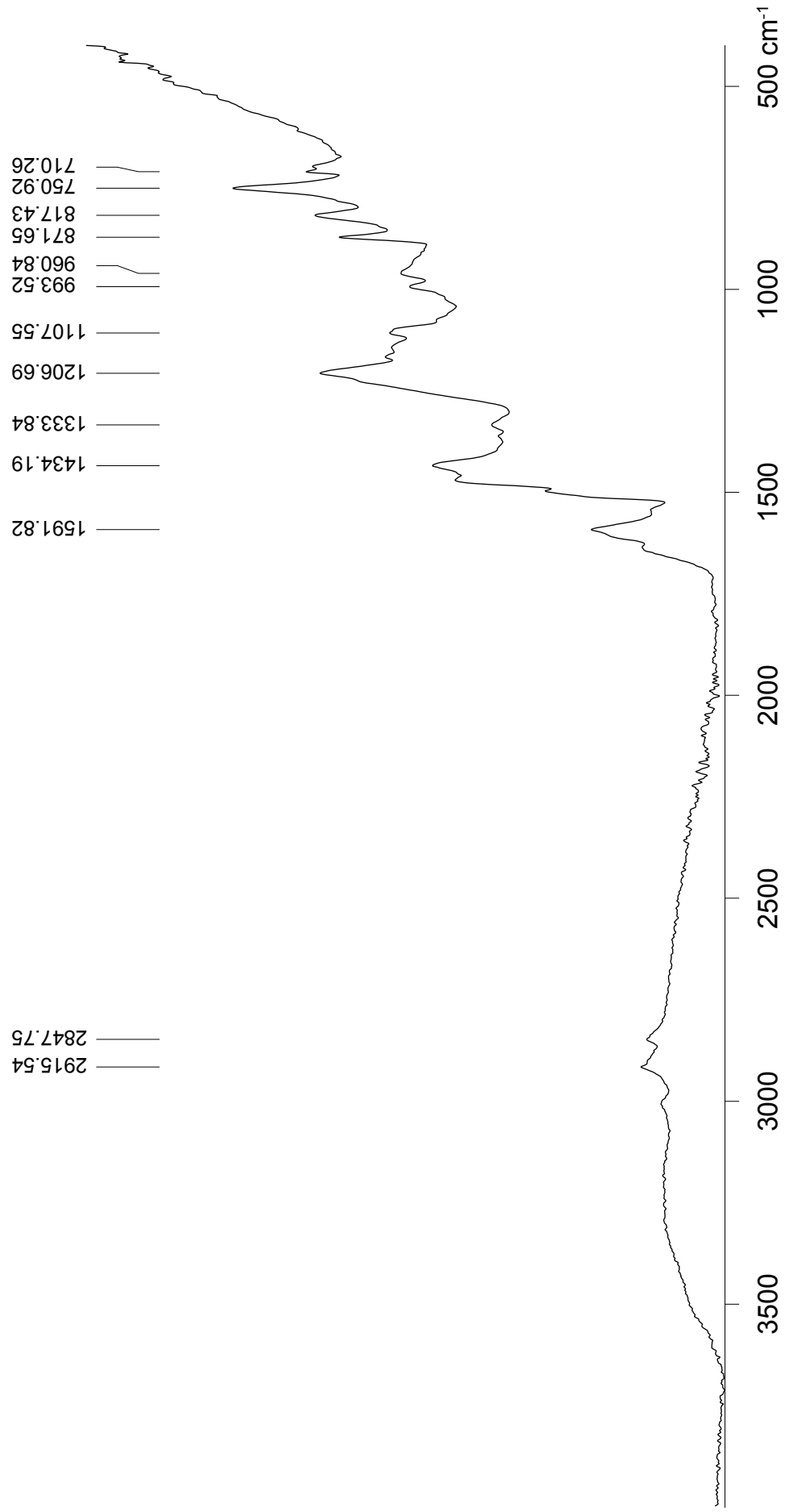


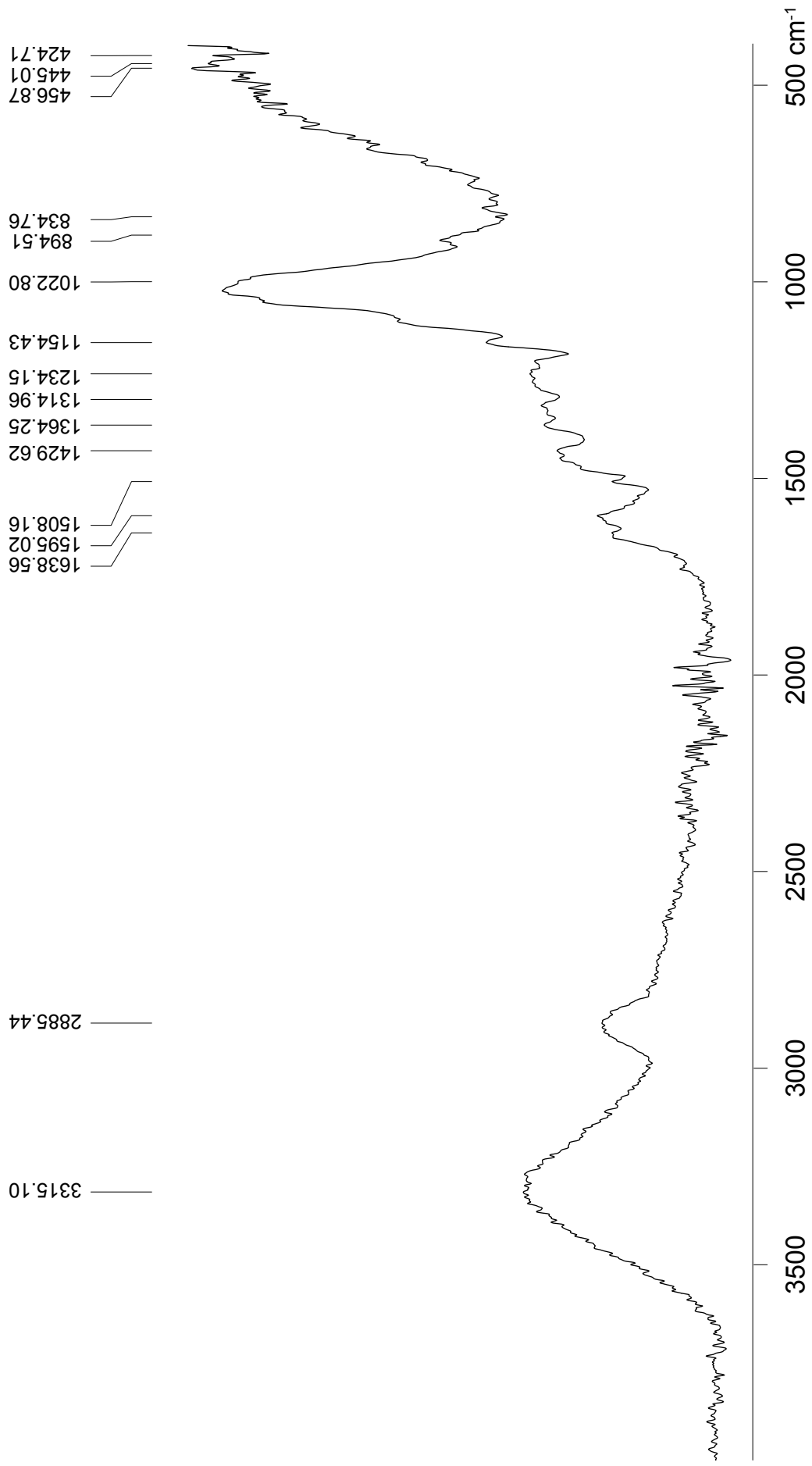


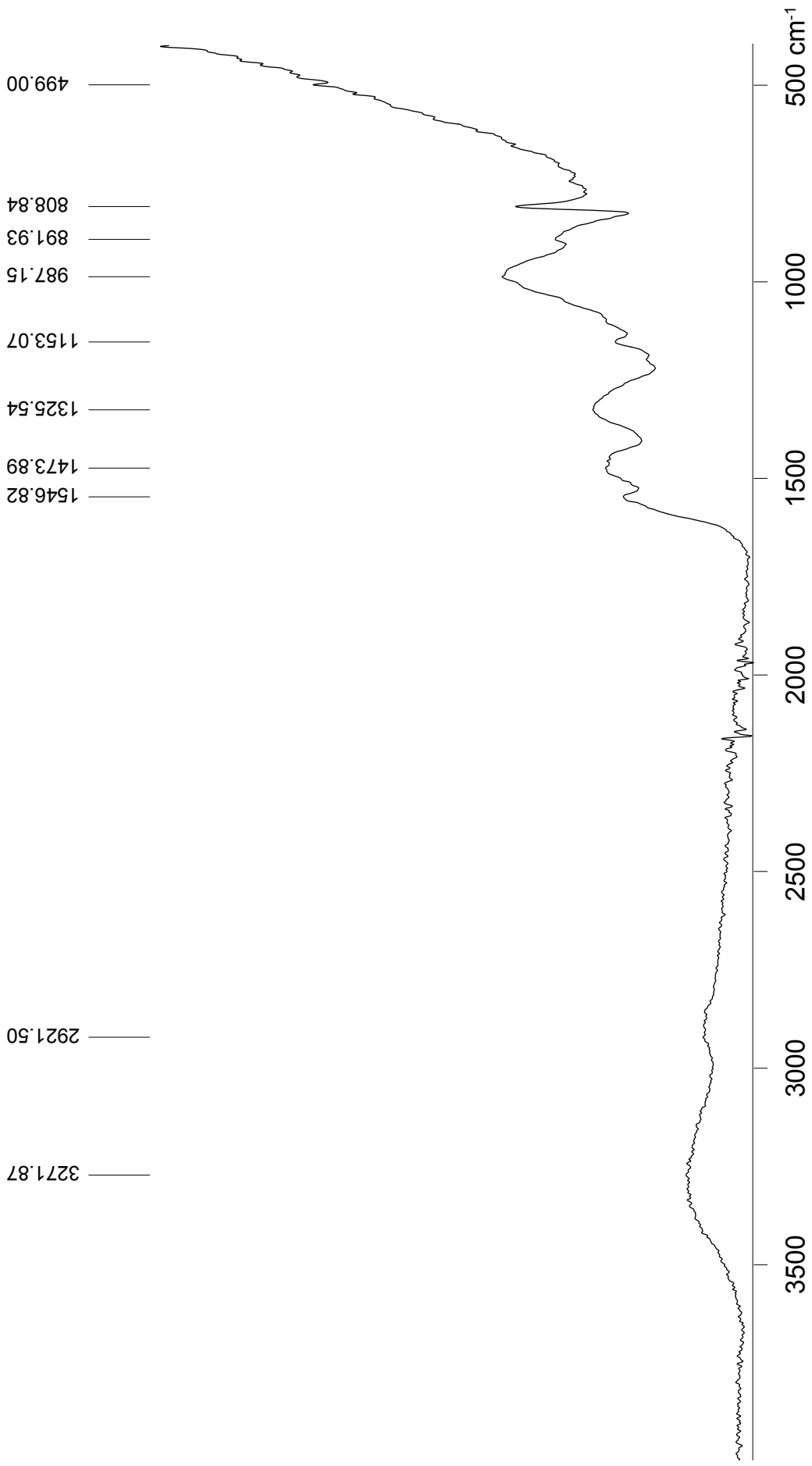


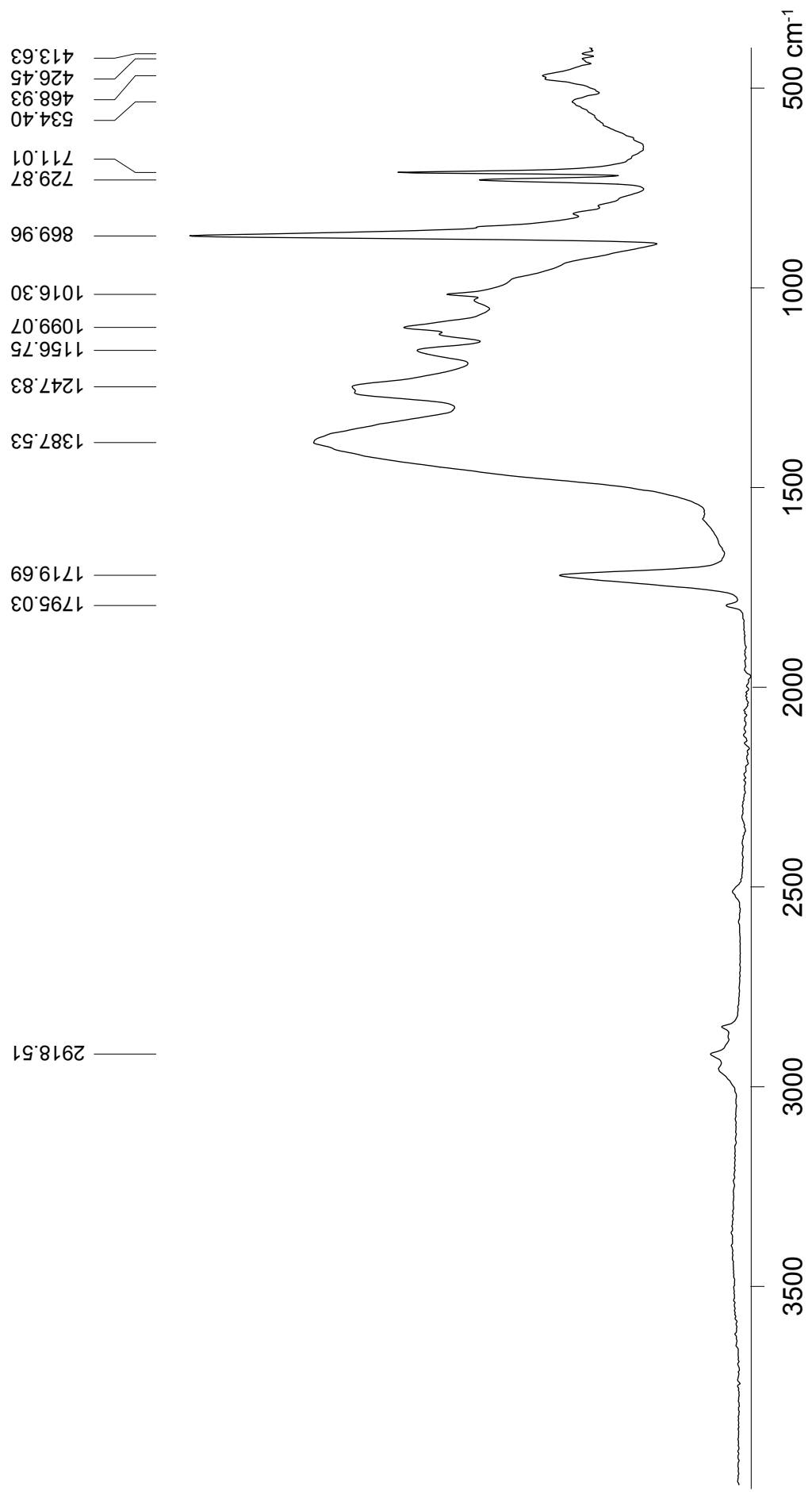


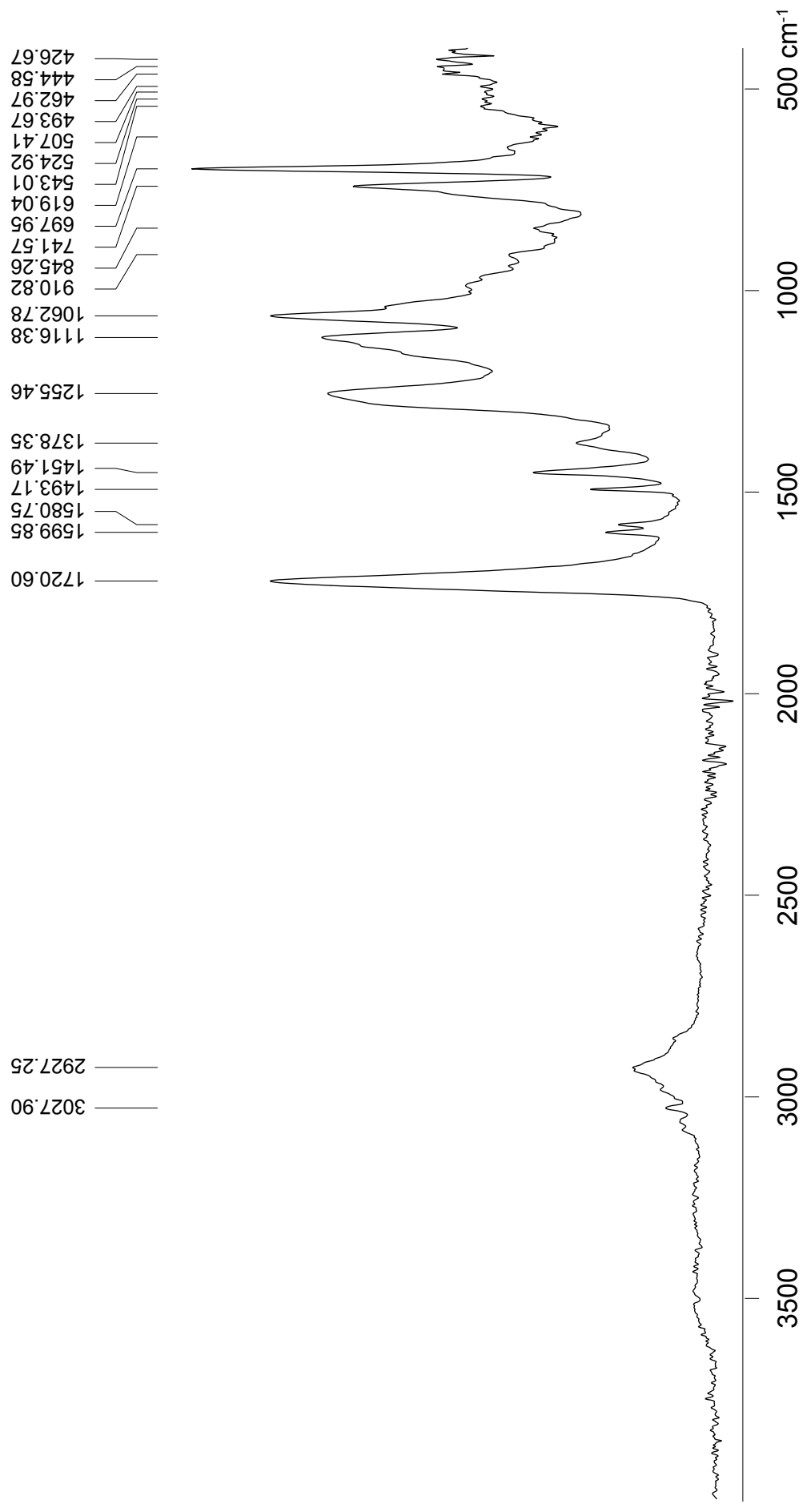


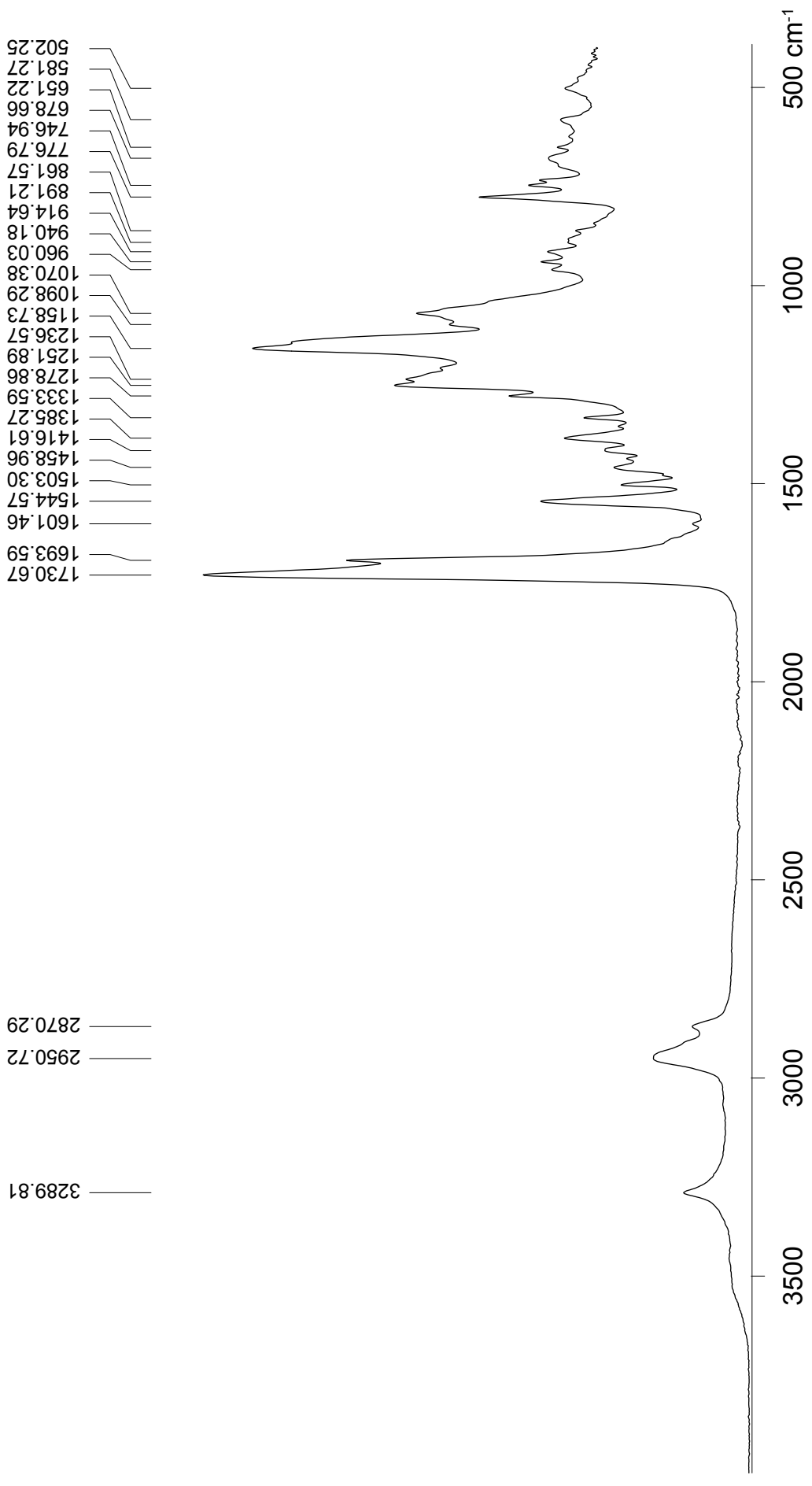


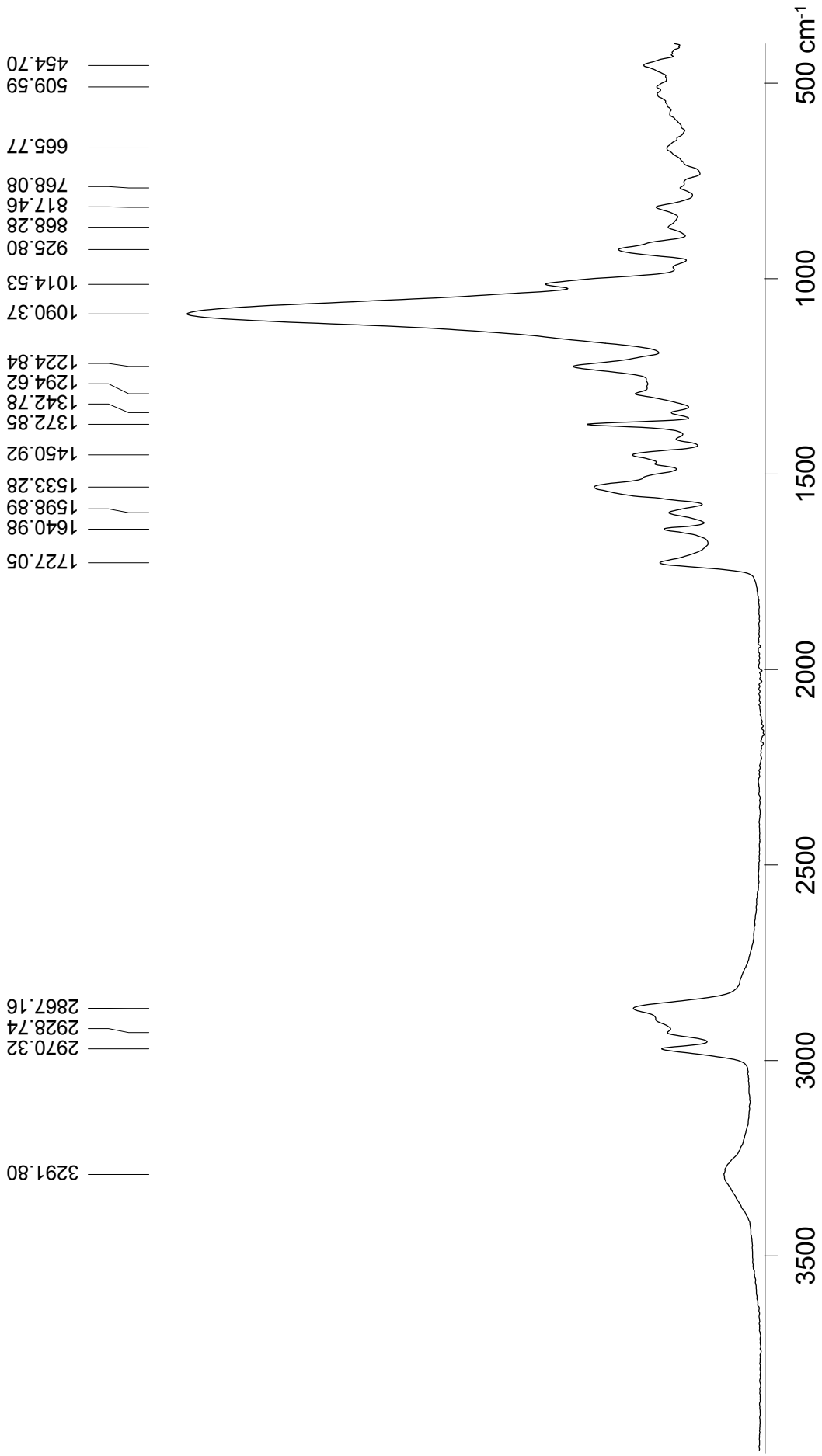


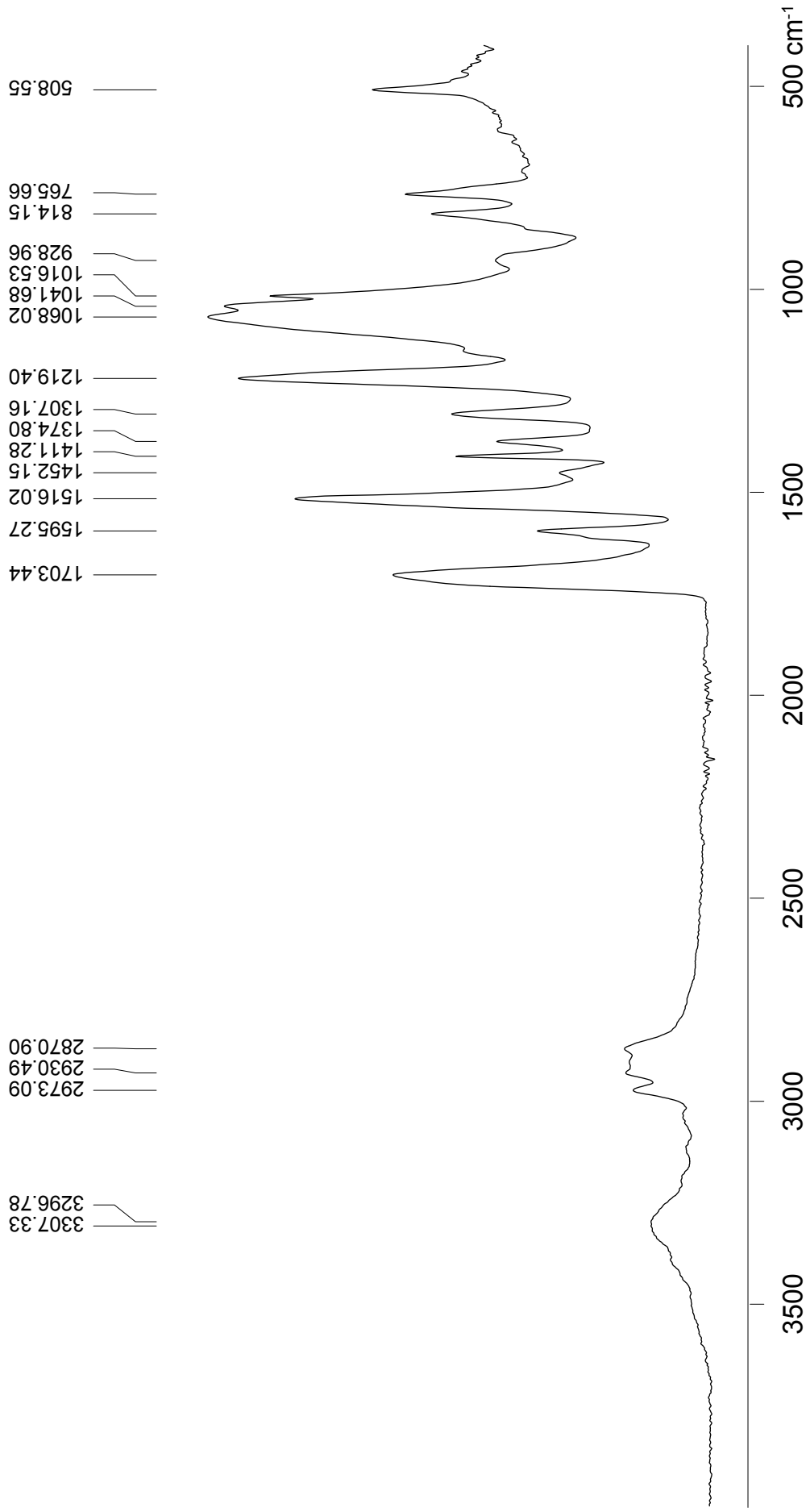


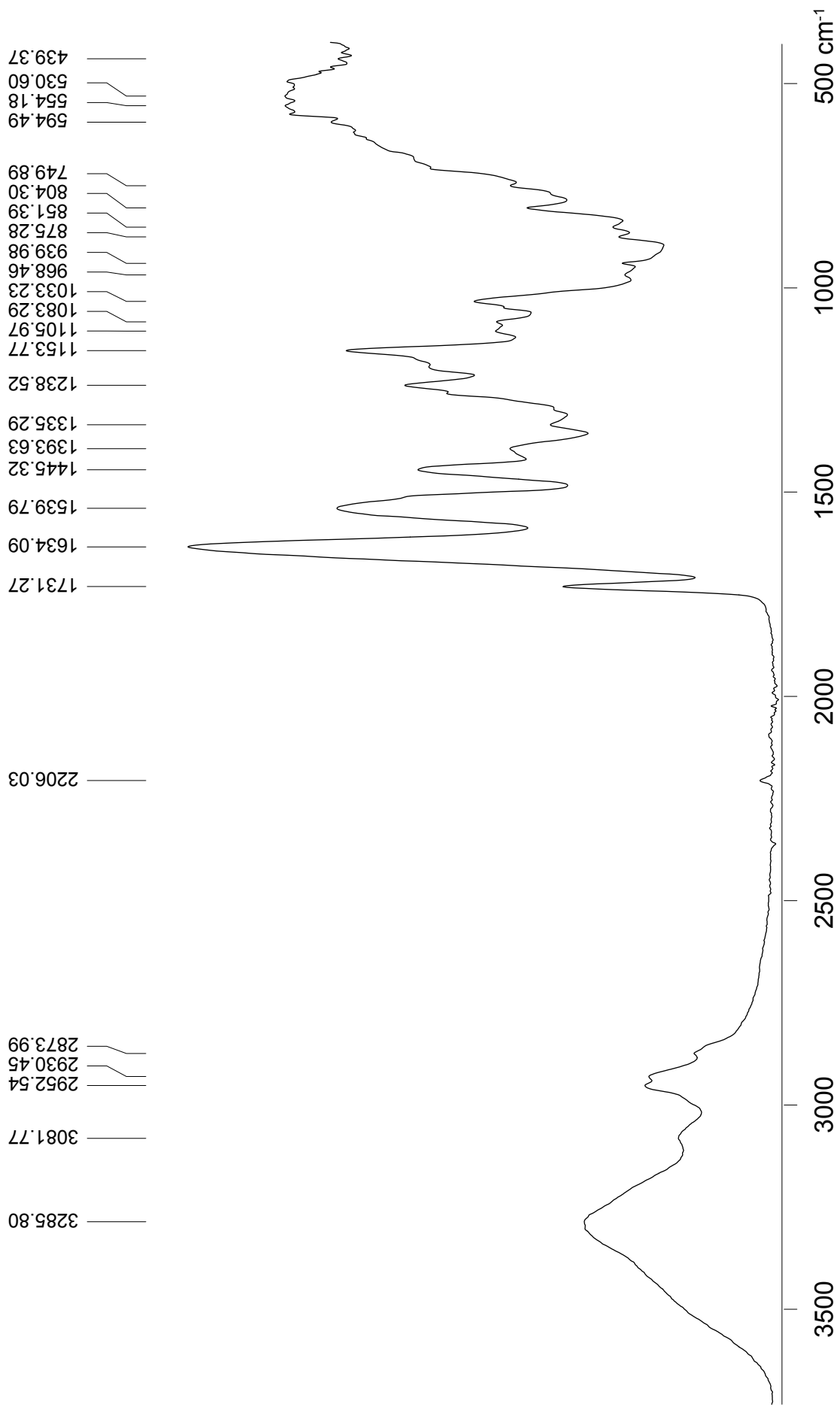


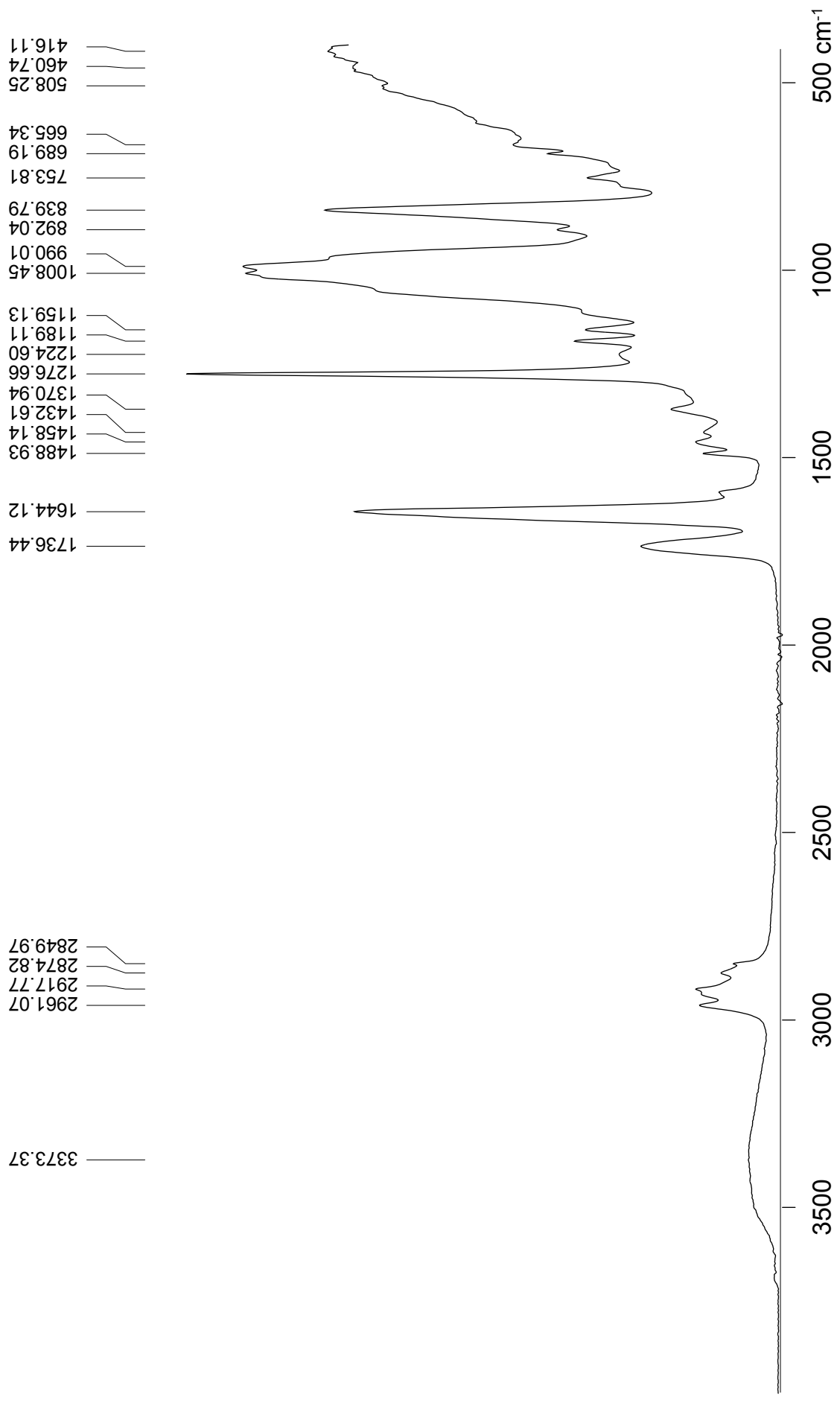


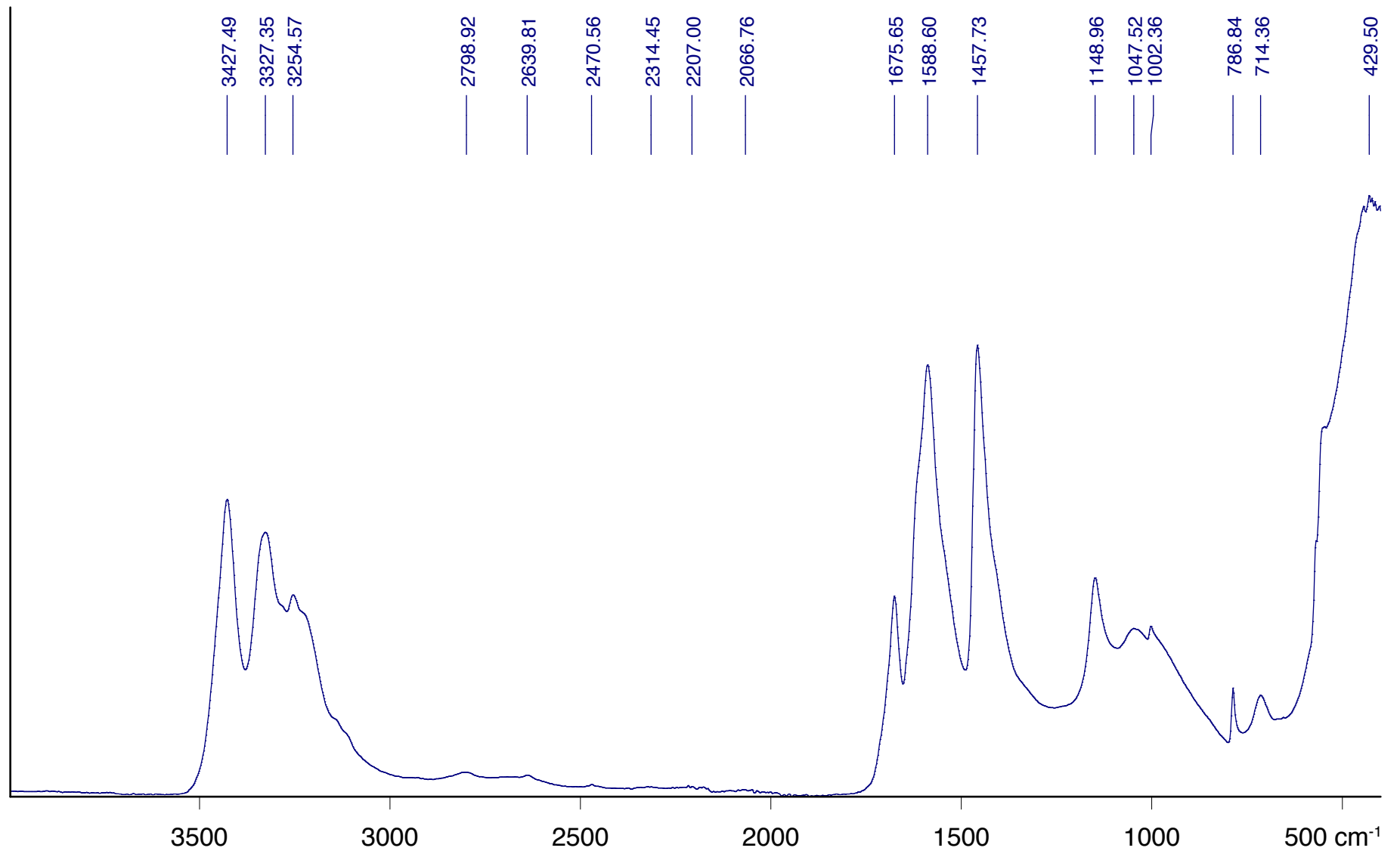








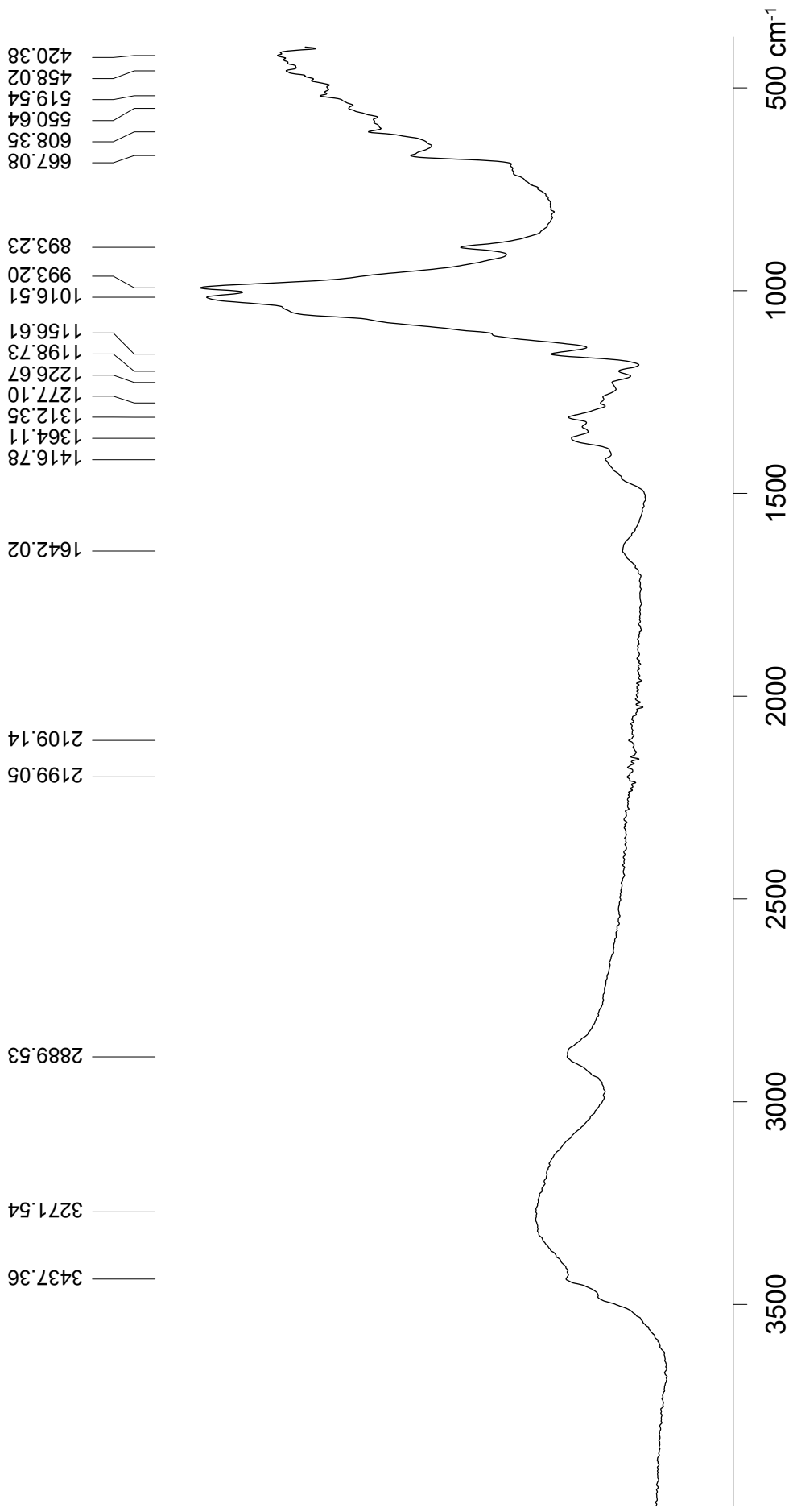


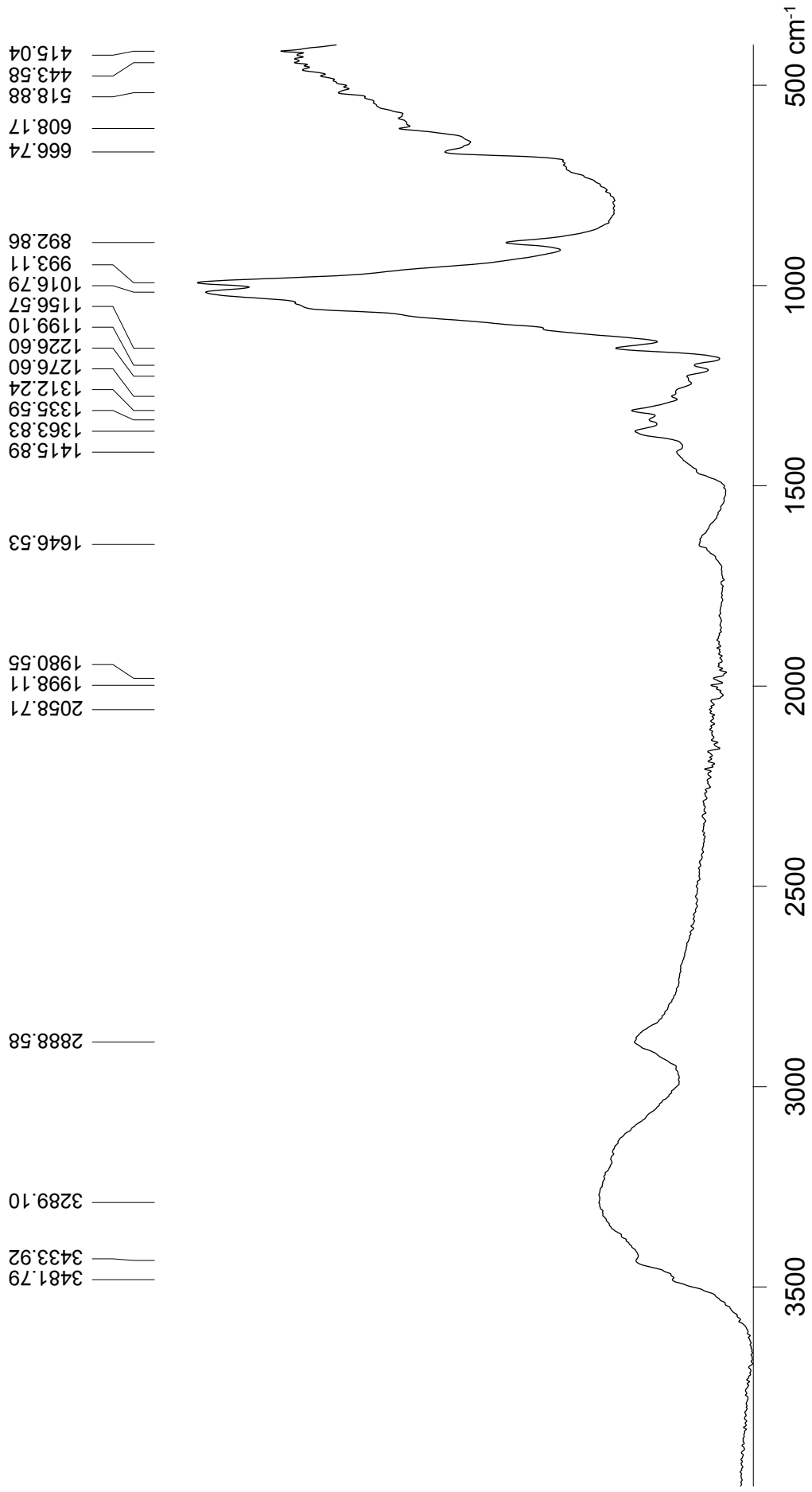


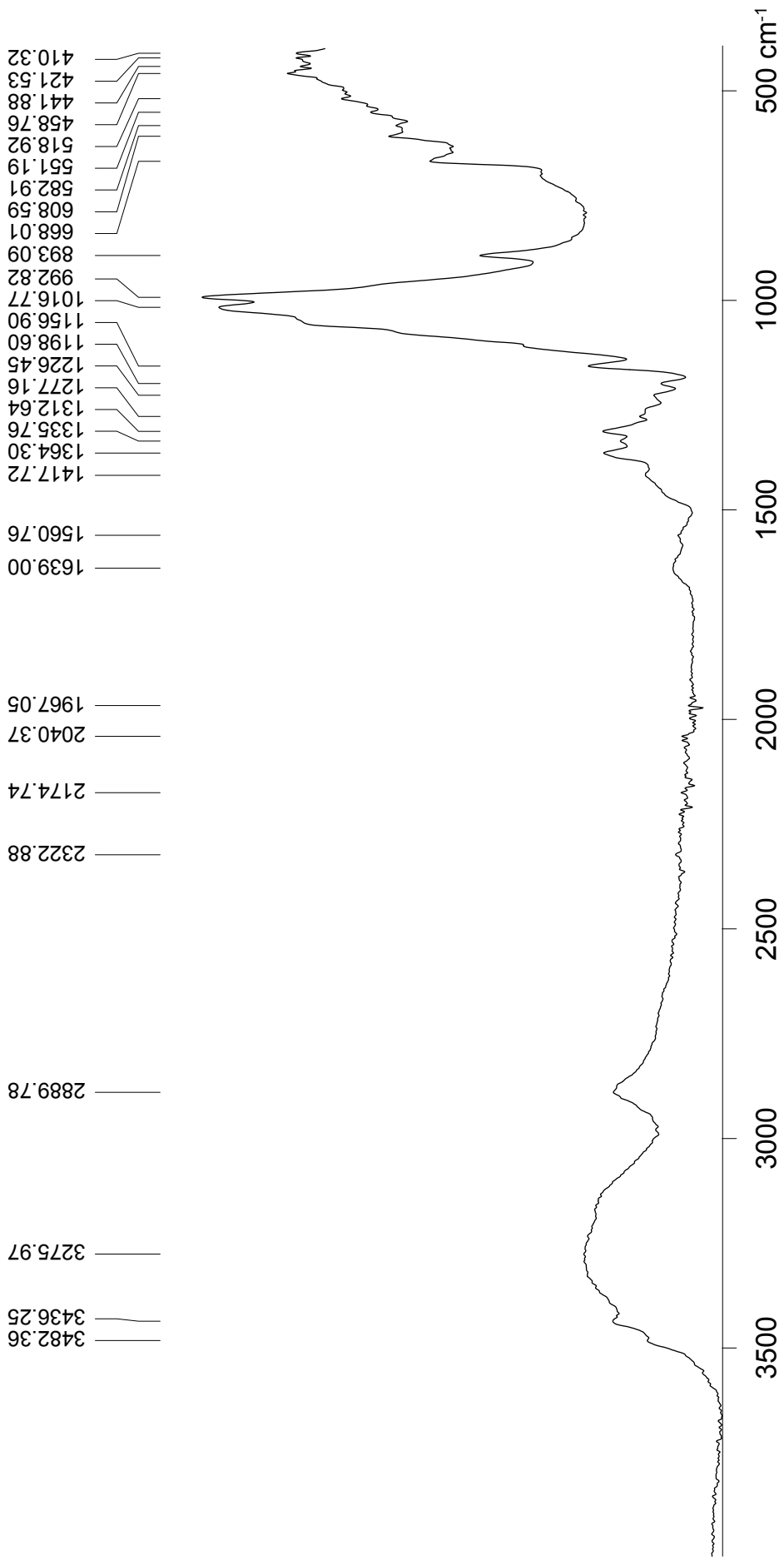
Harnstoff.1

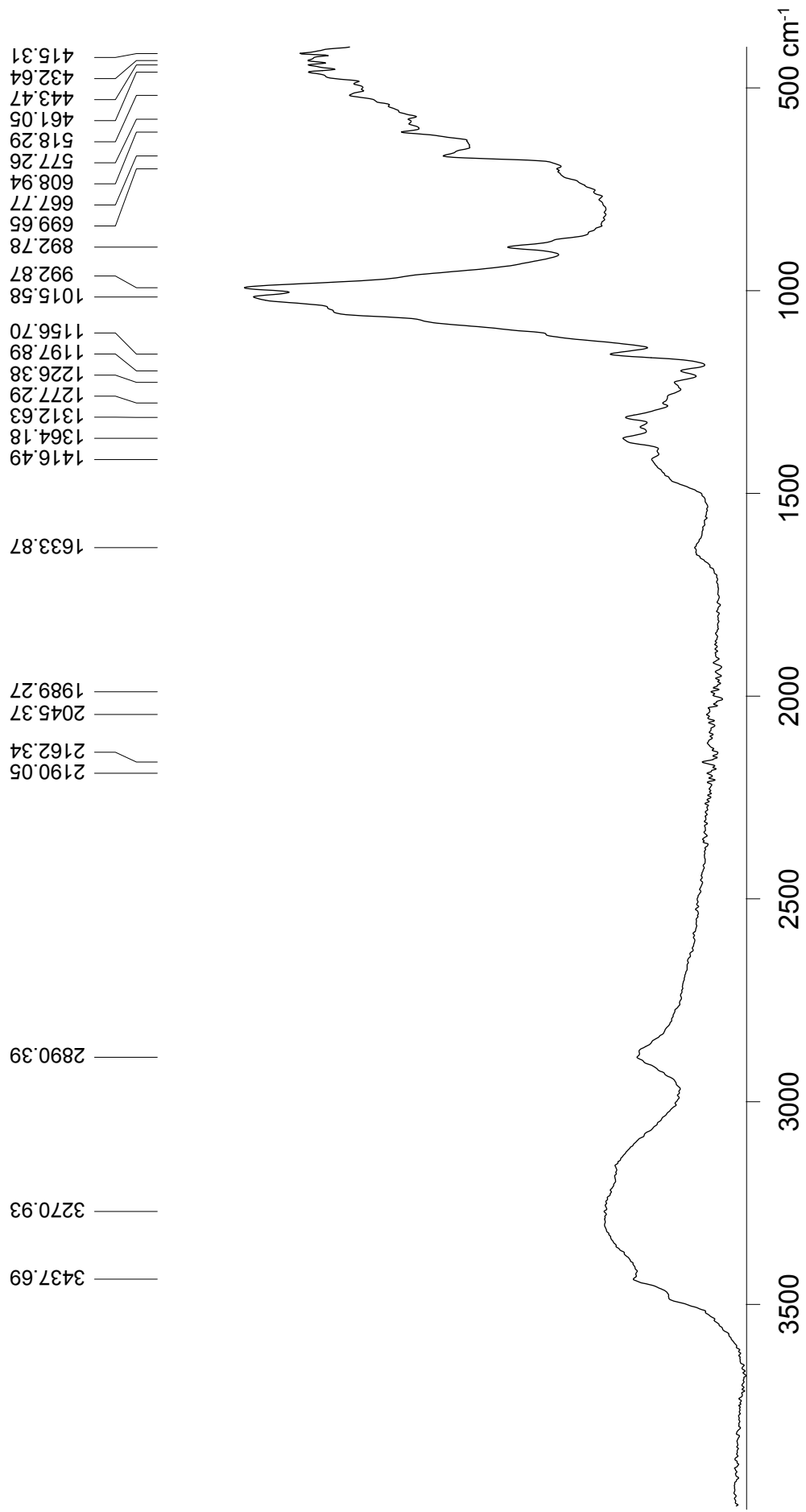
Feststoff, kristallin, transparent, farblos

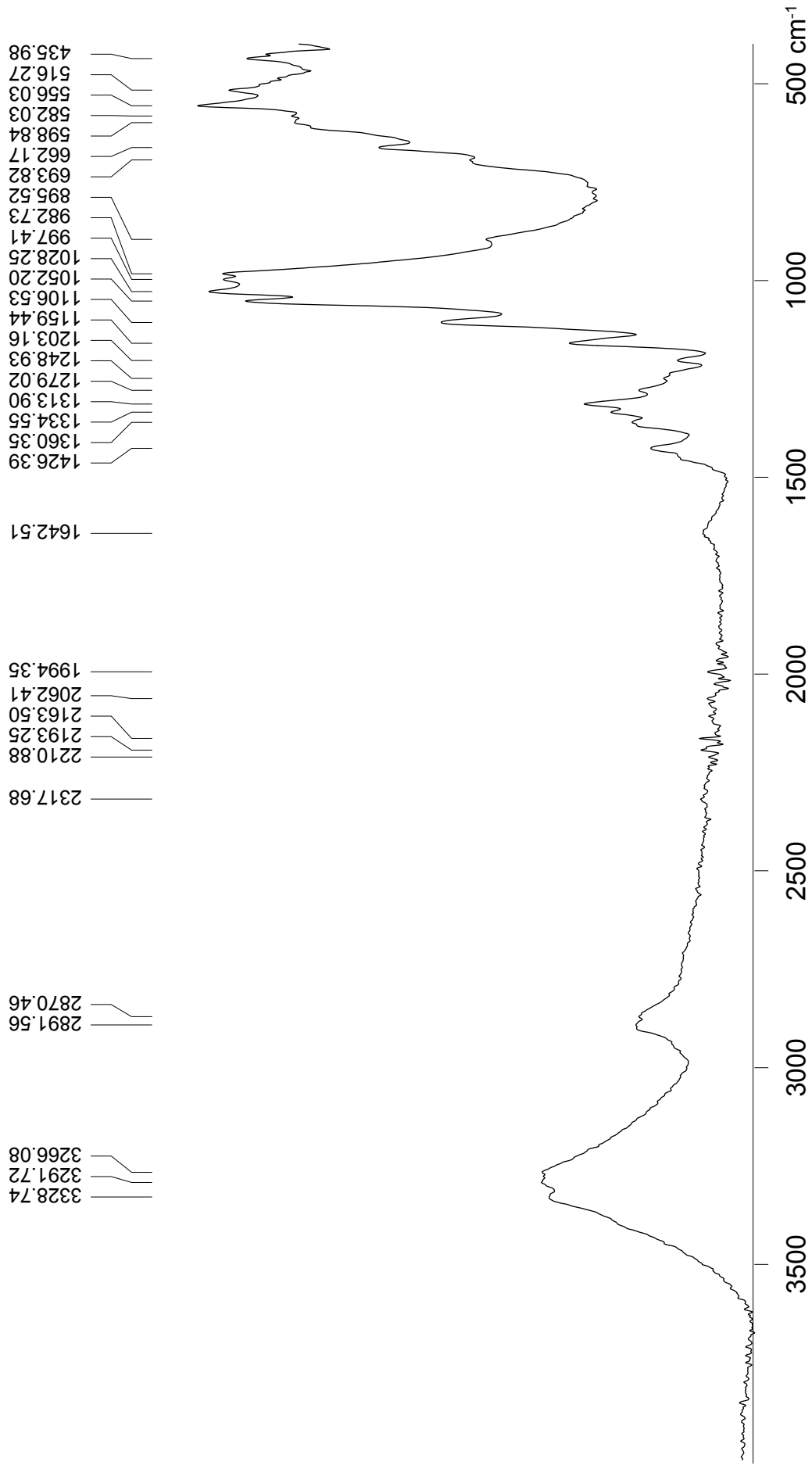
2015 ATR

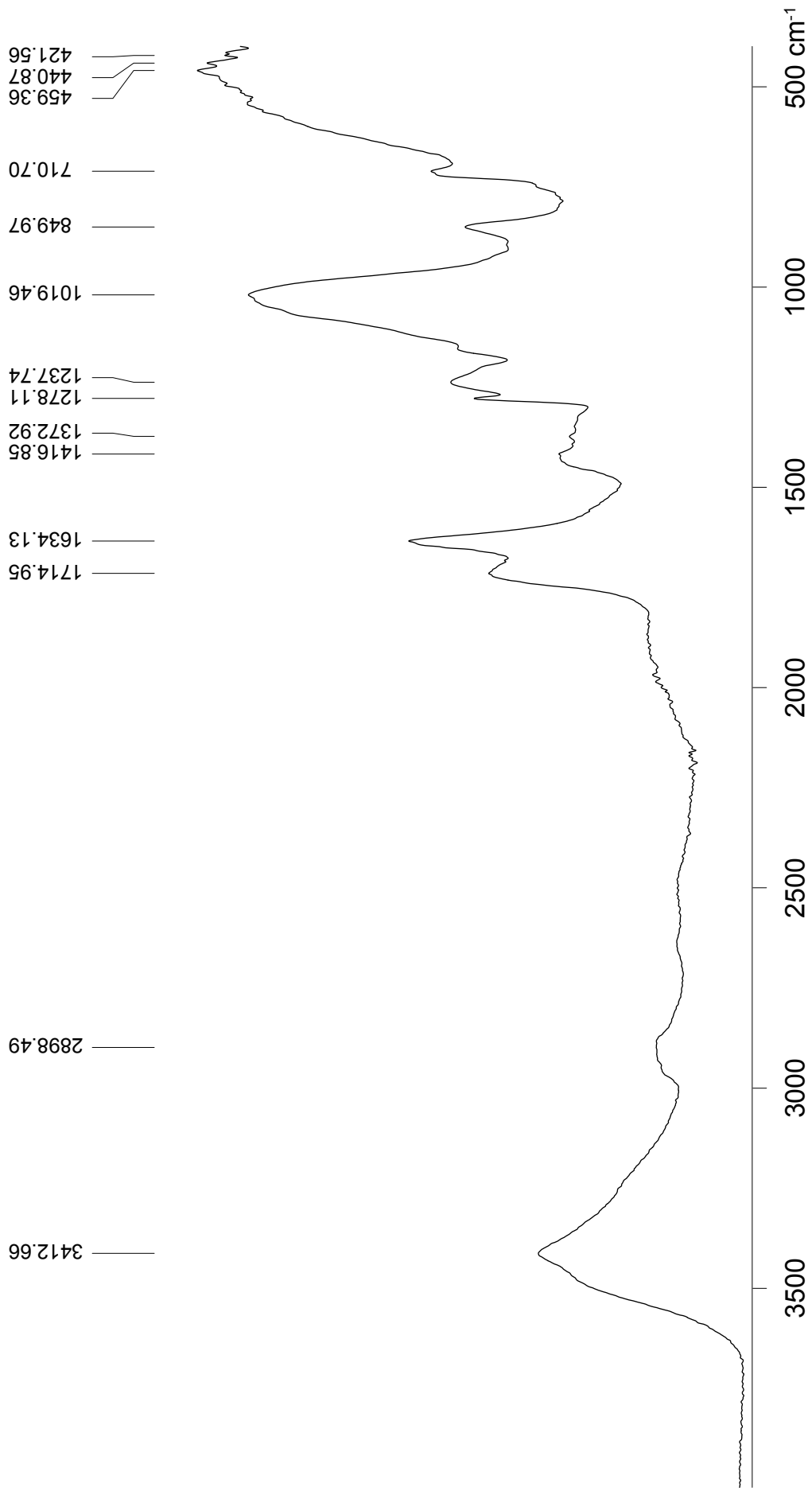


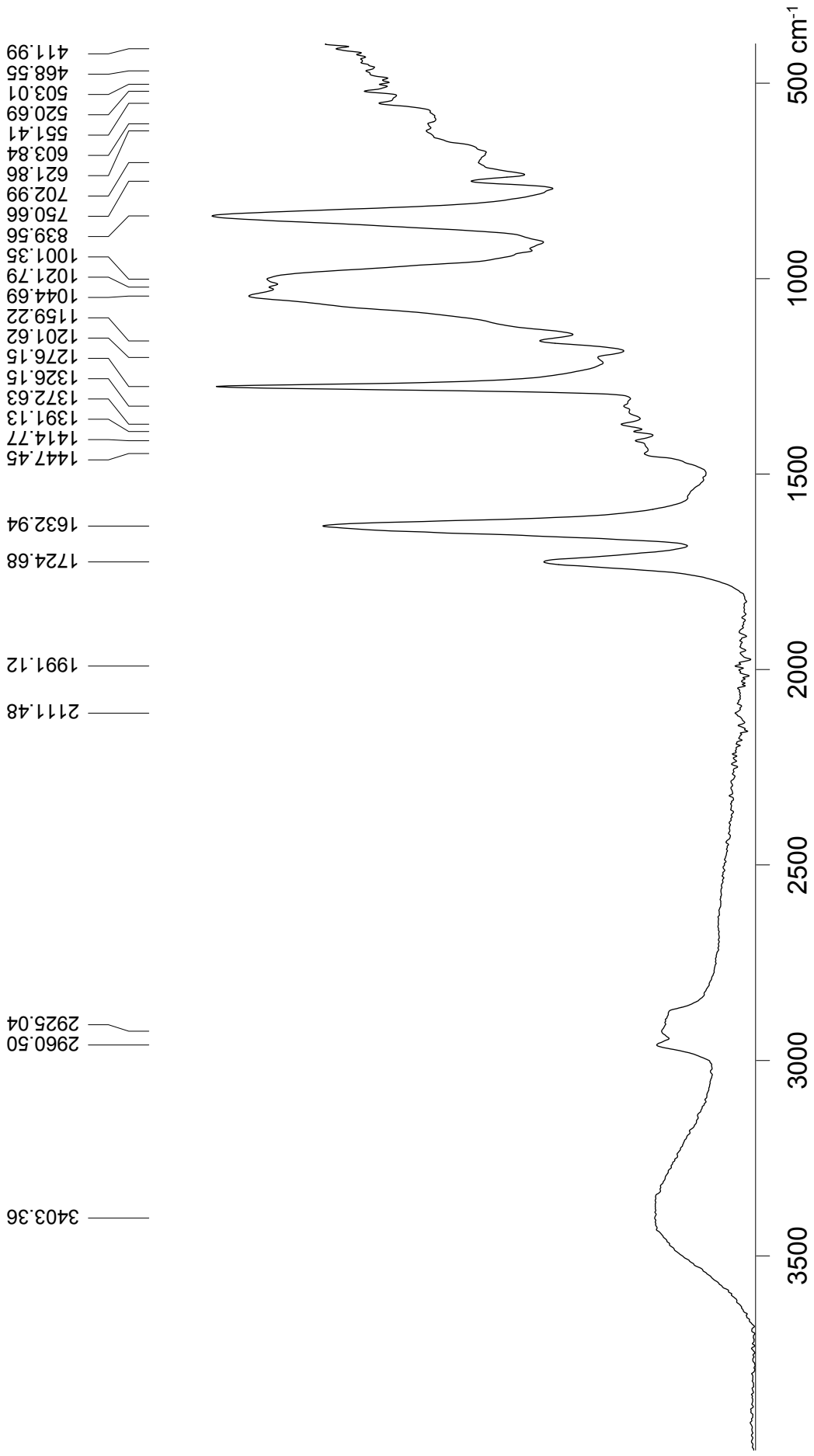


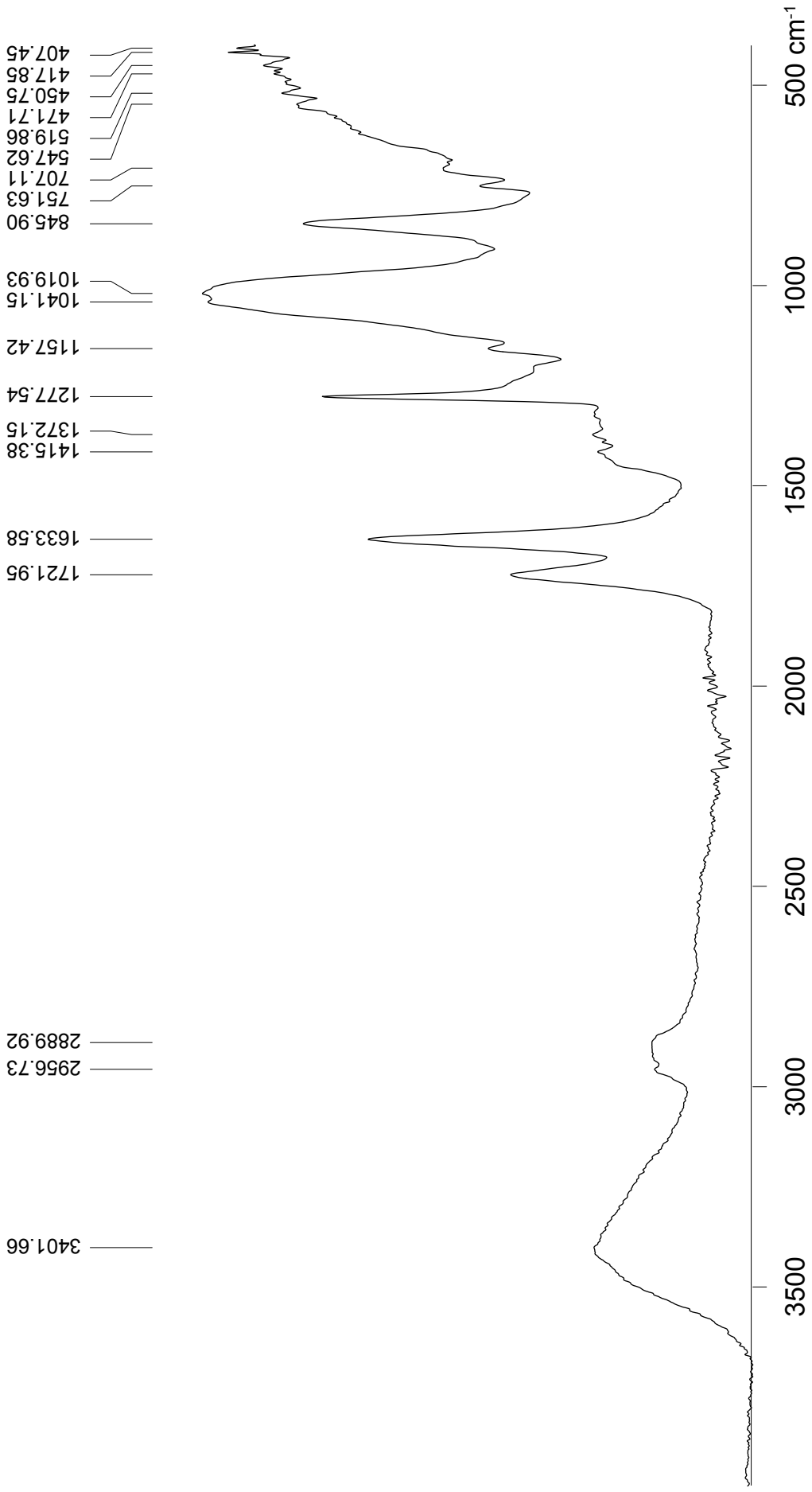


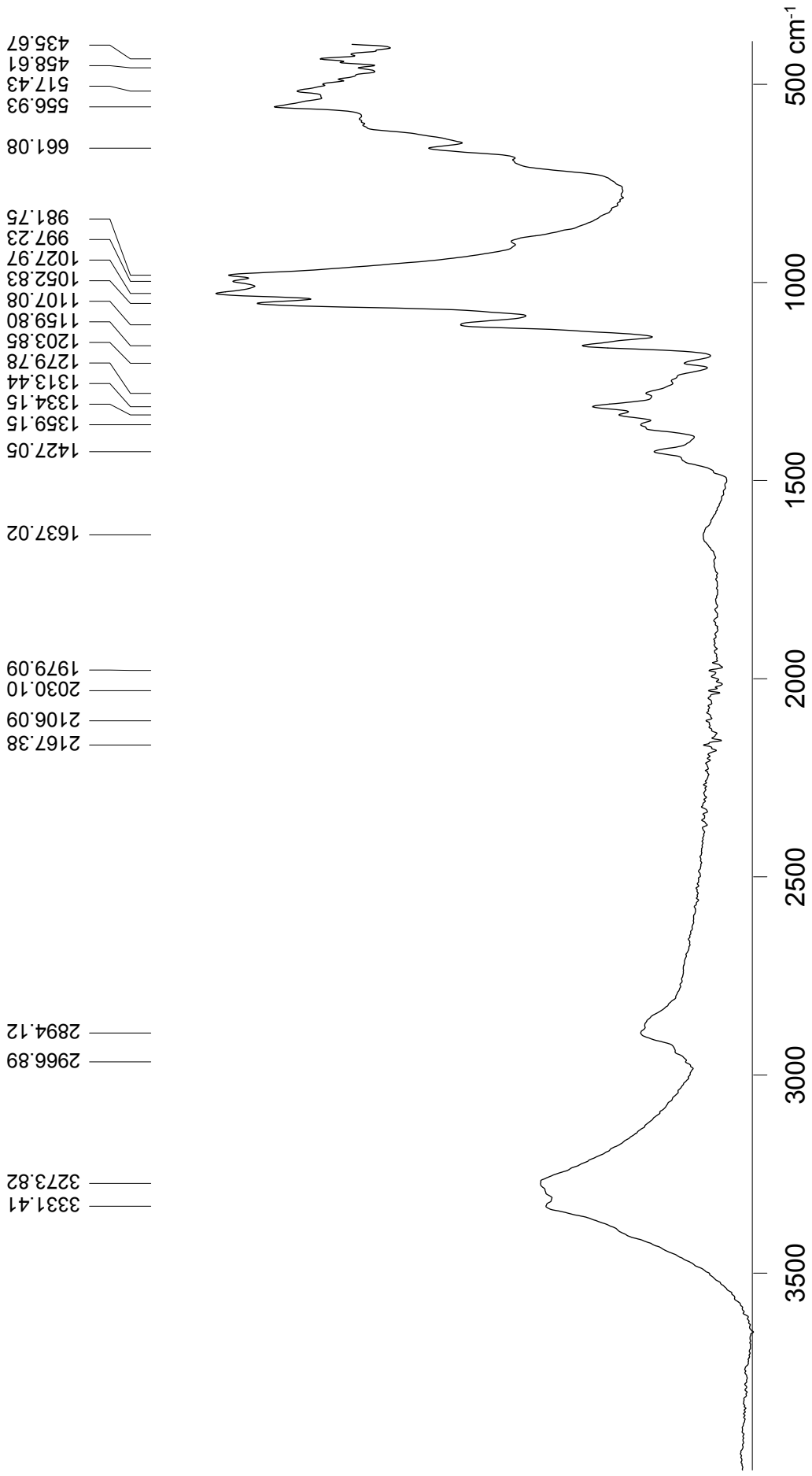


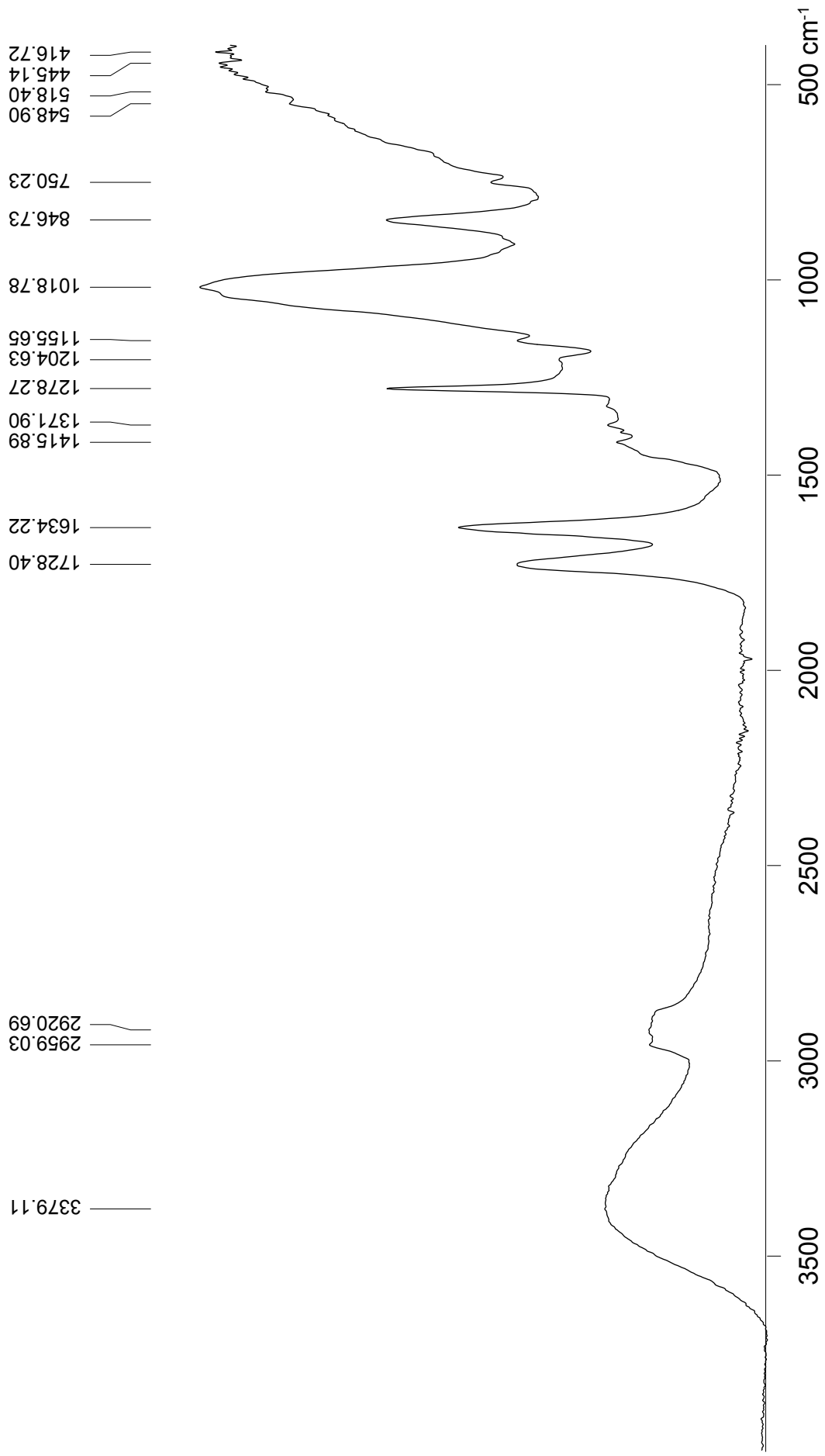


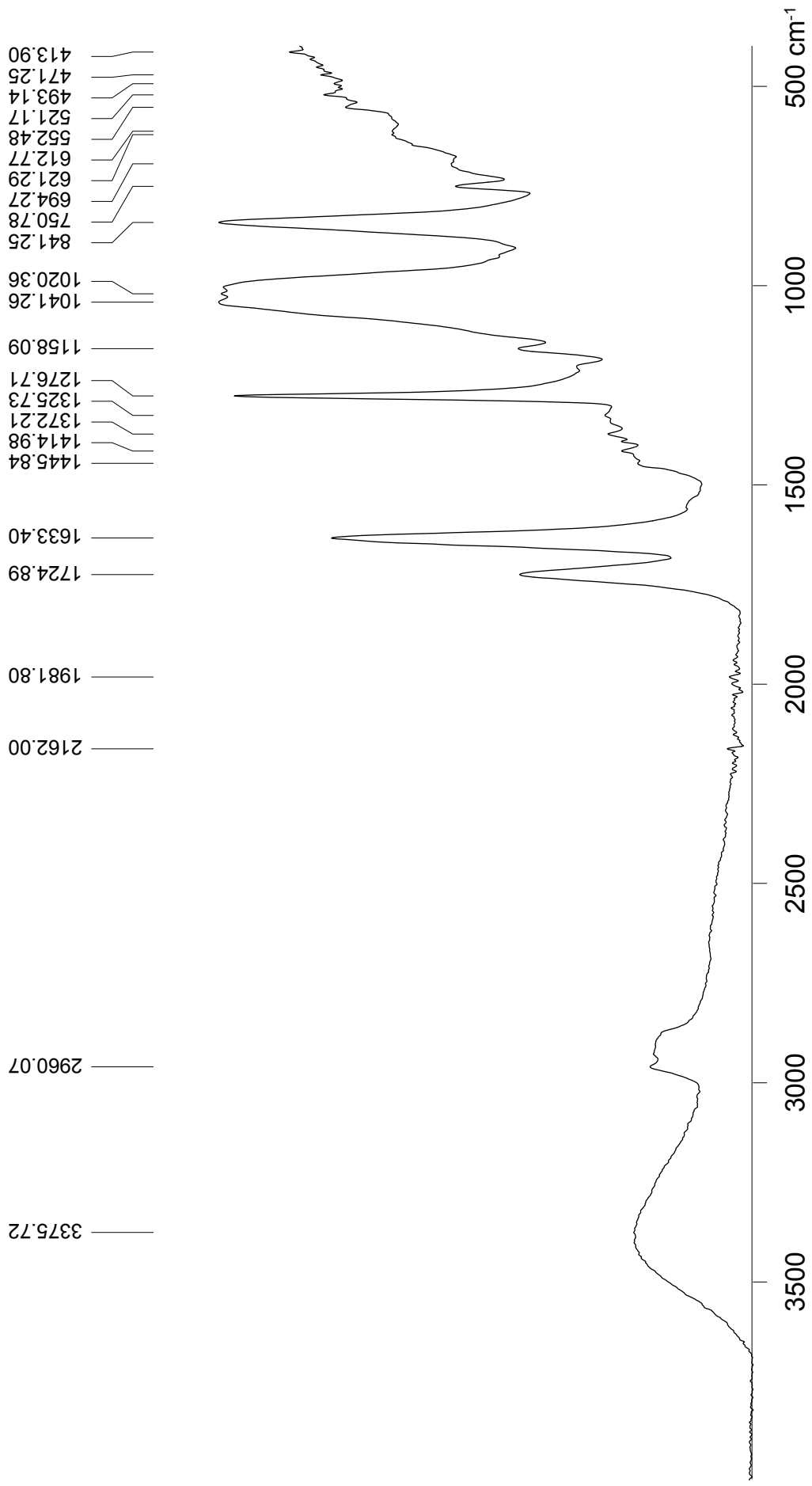


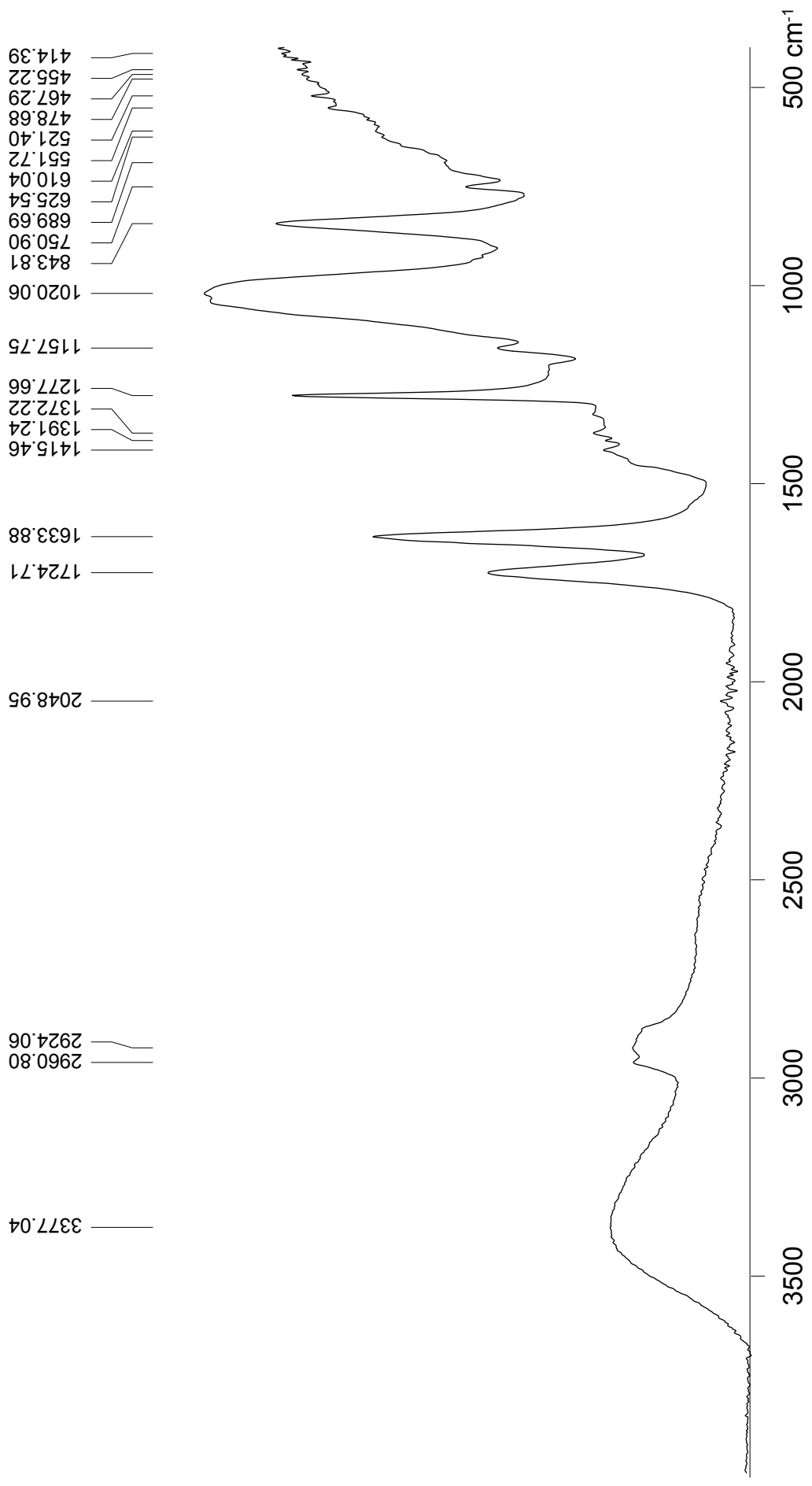


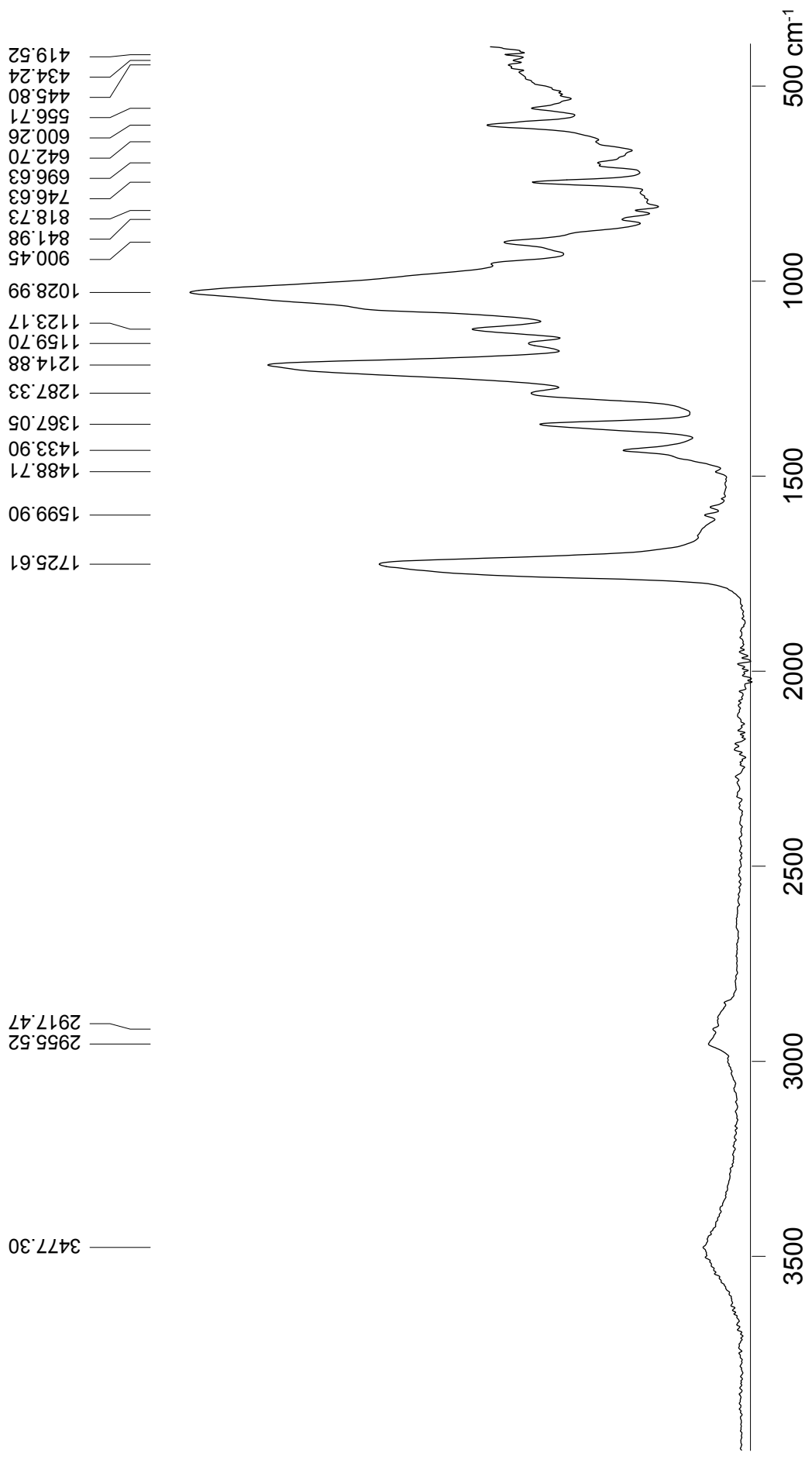


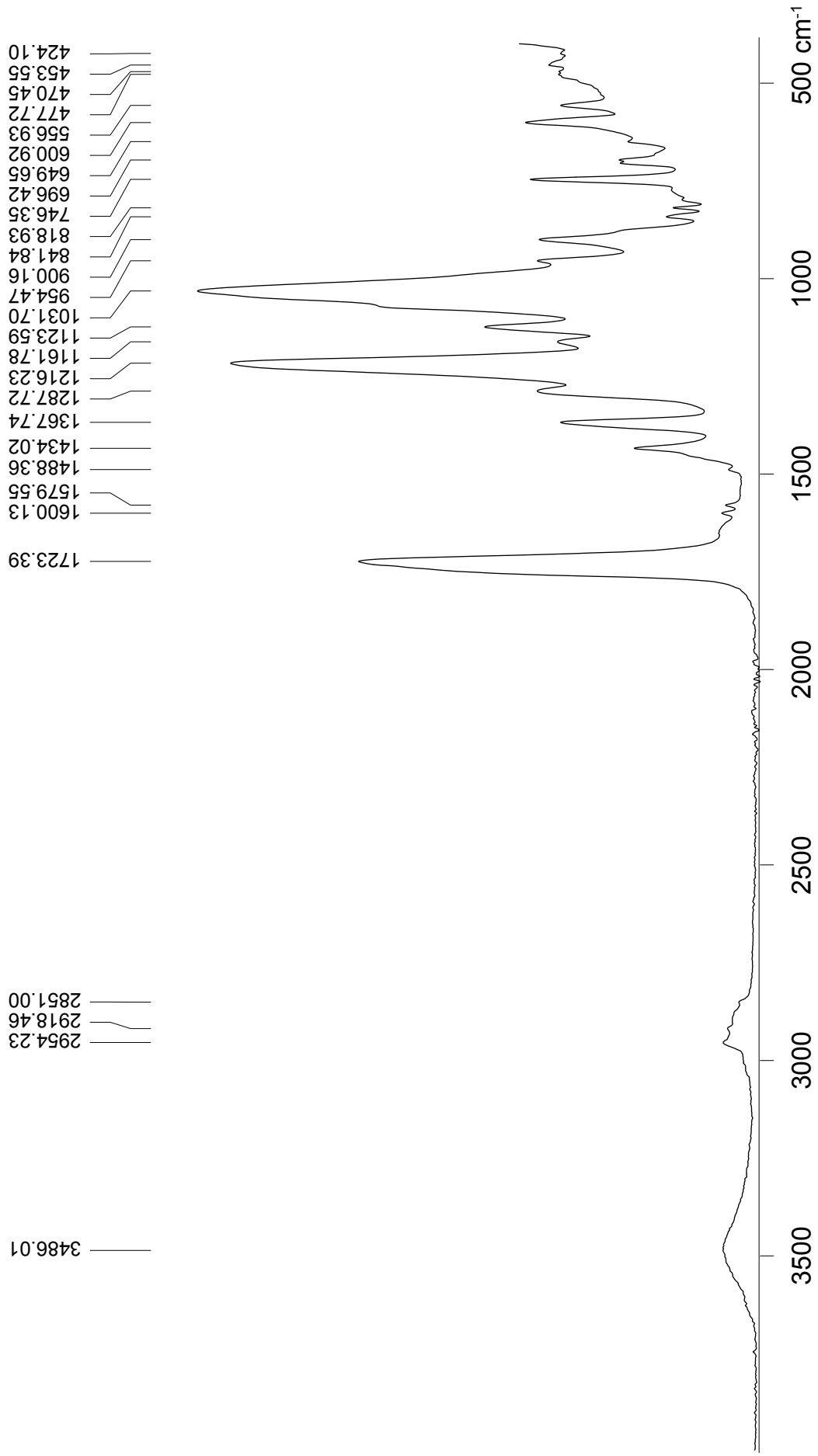


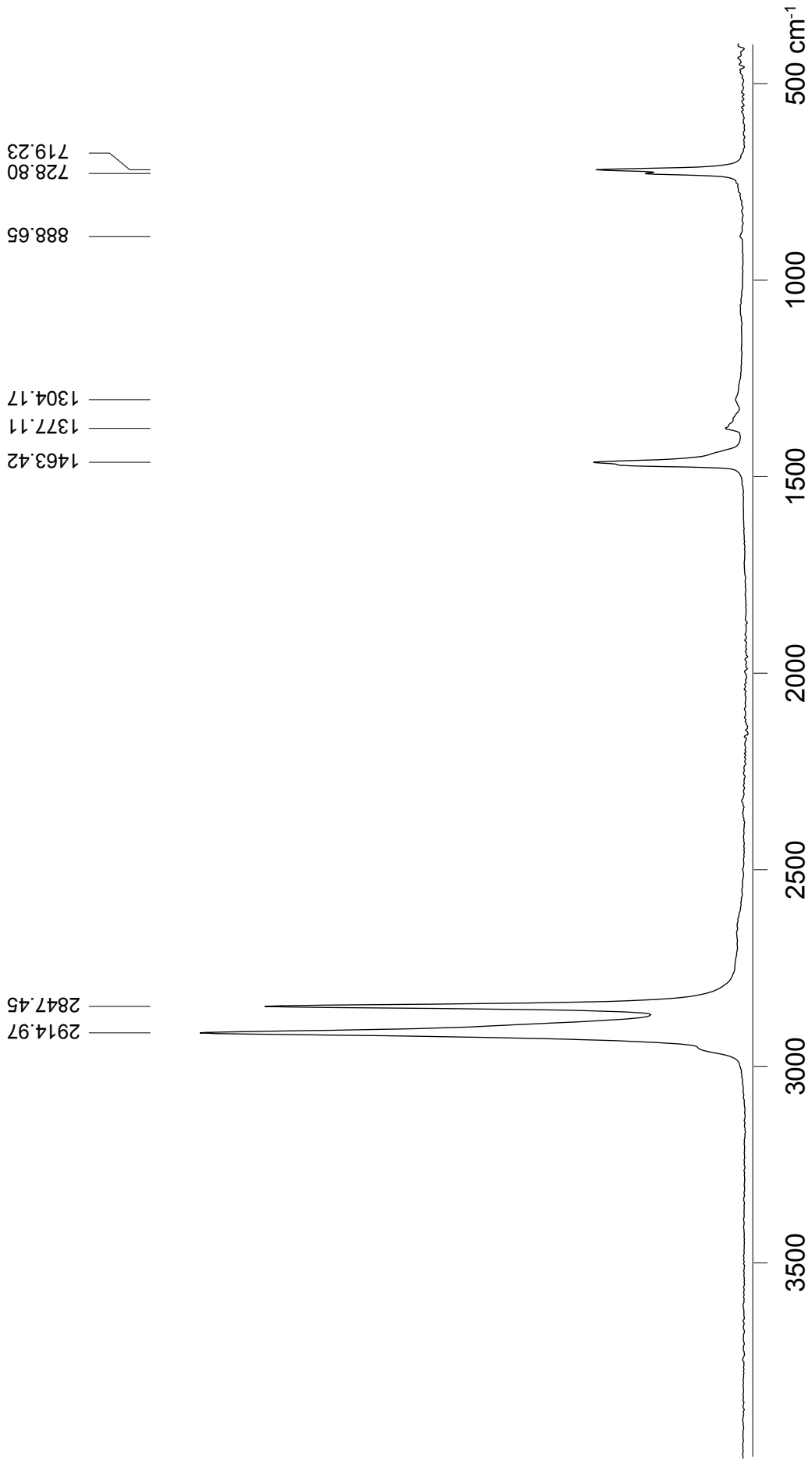


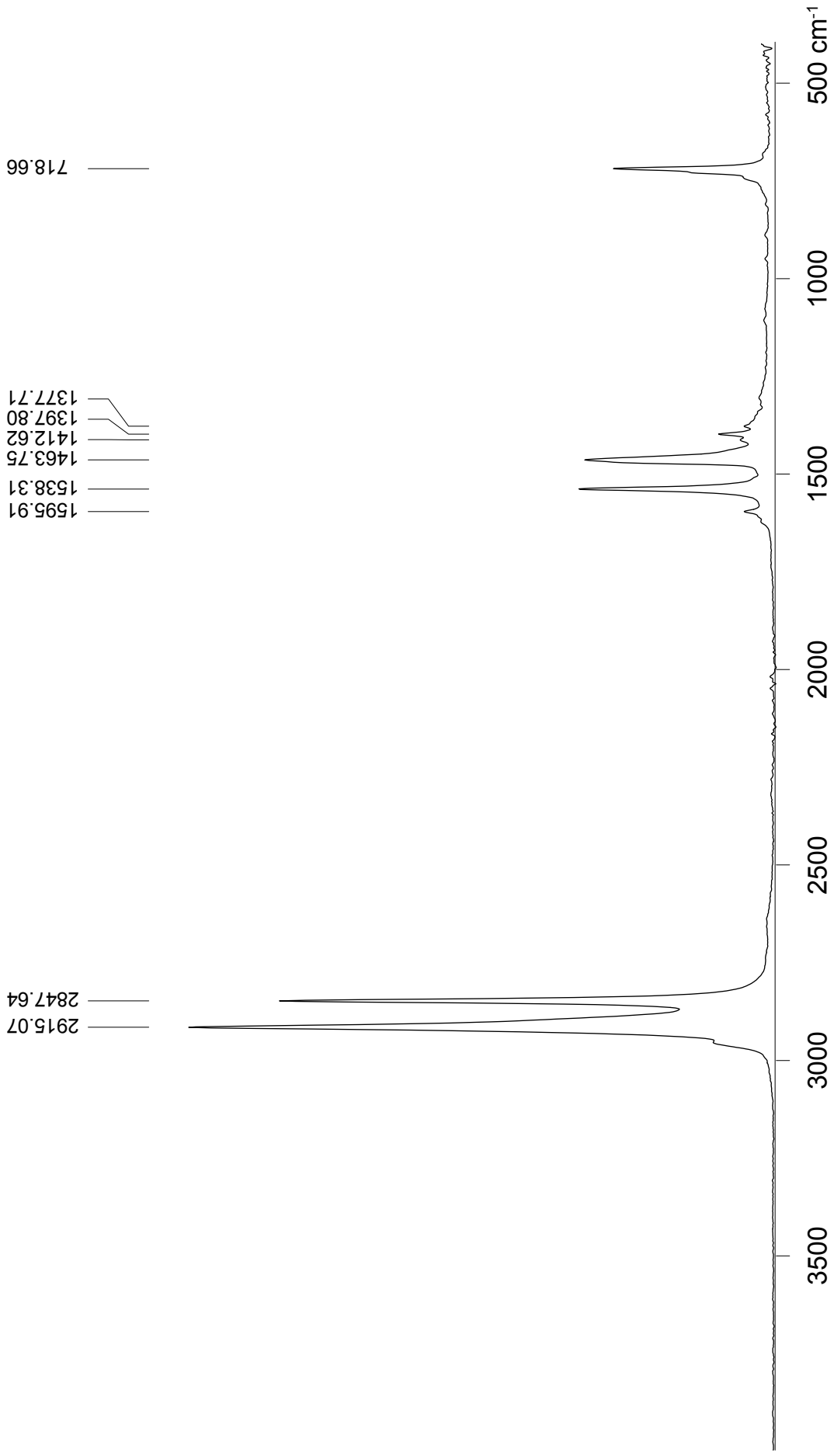


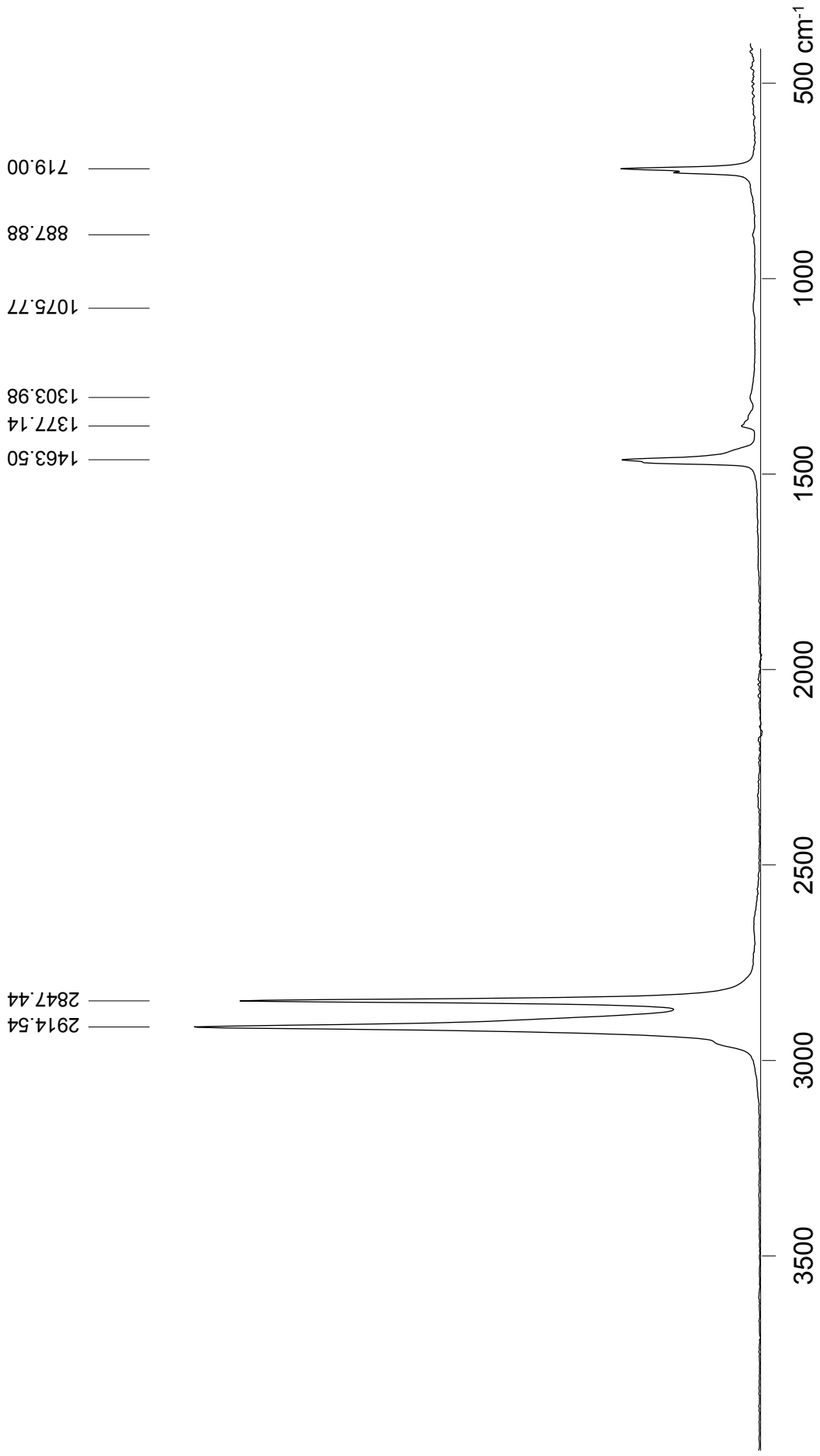


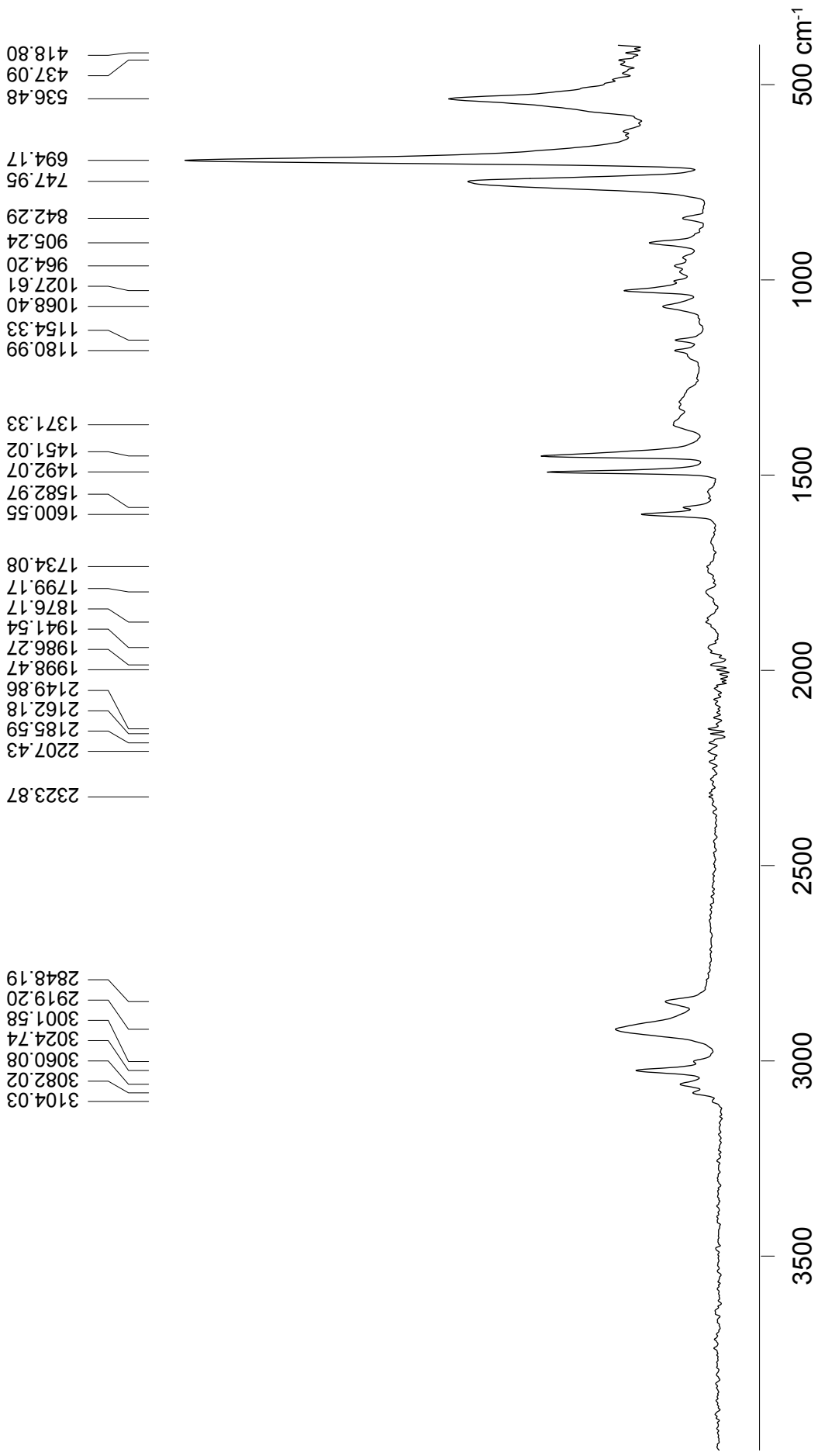


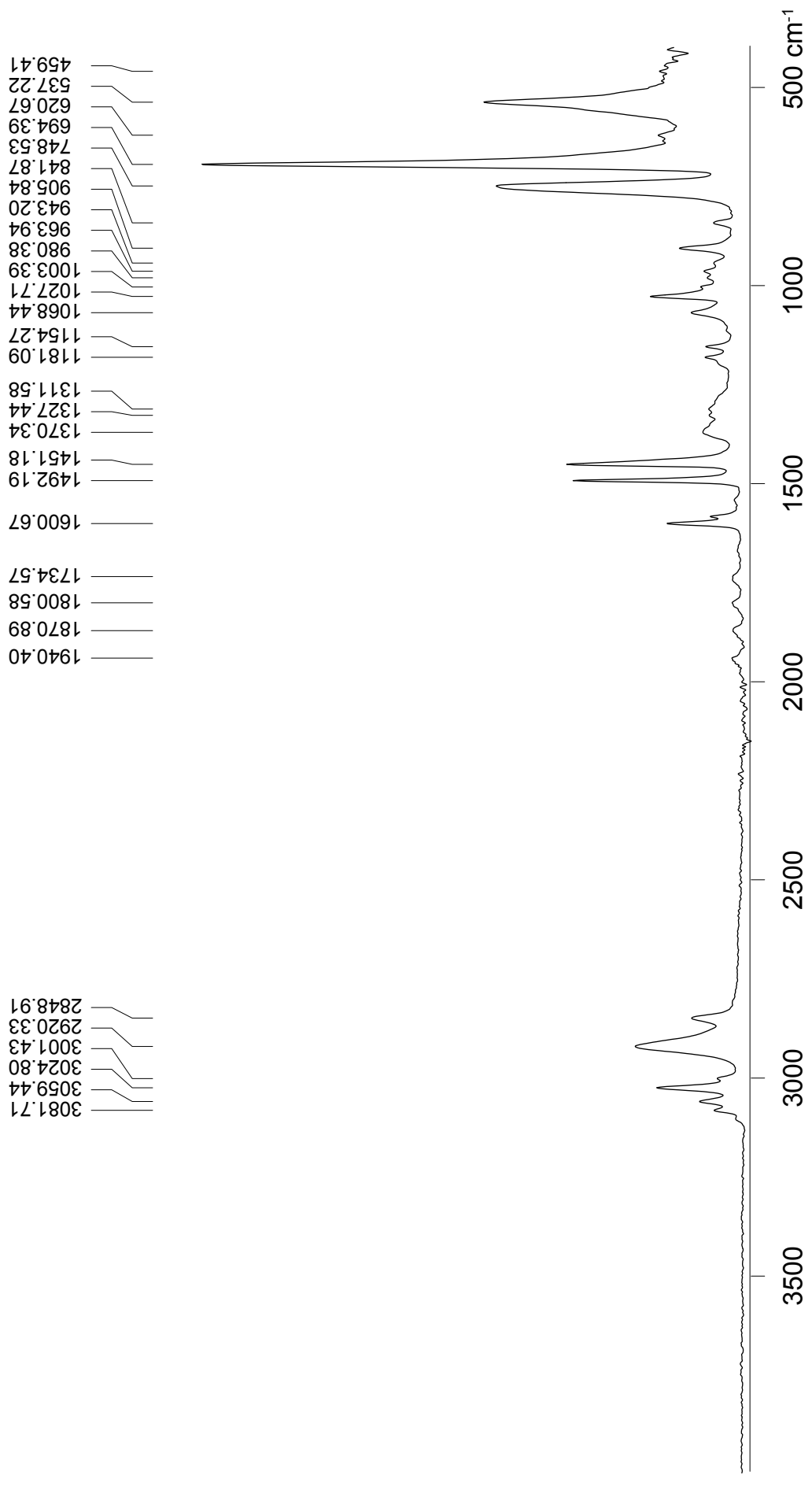


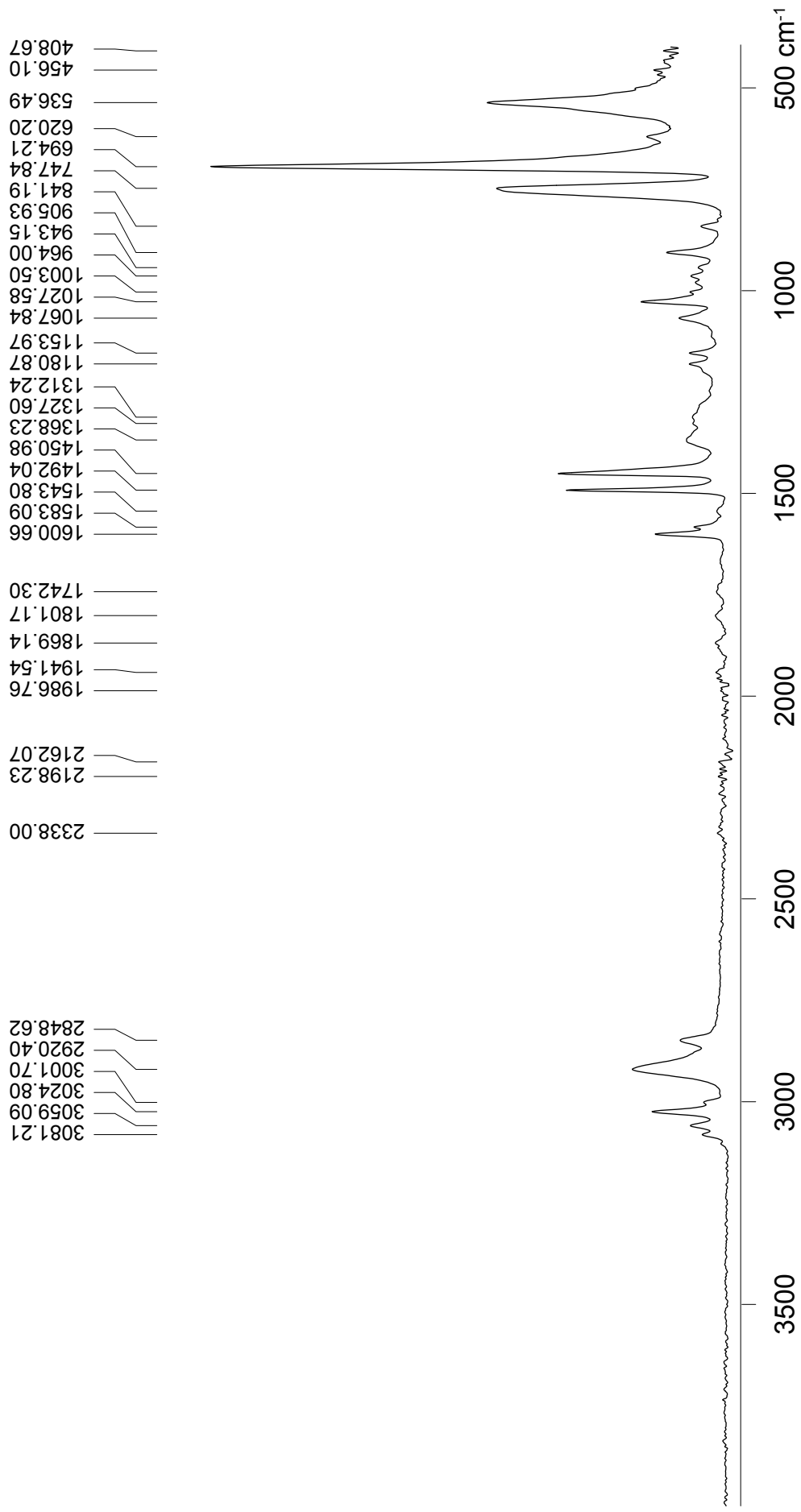


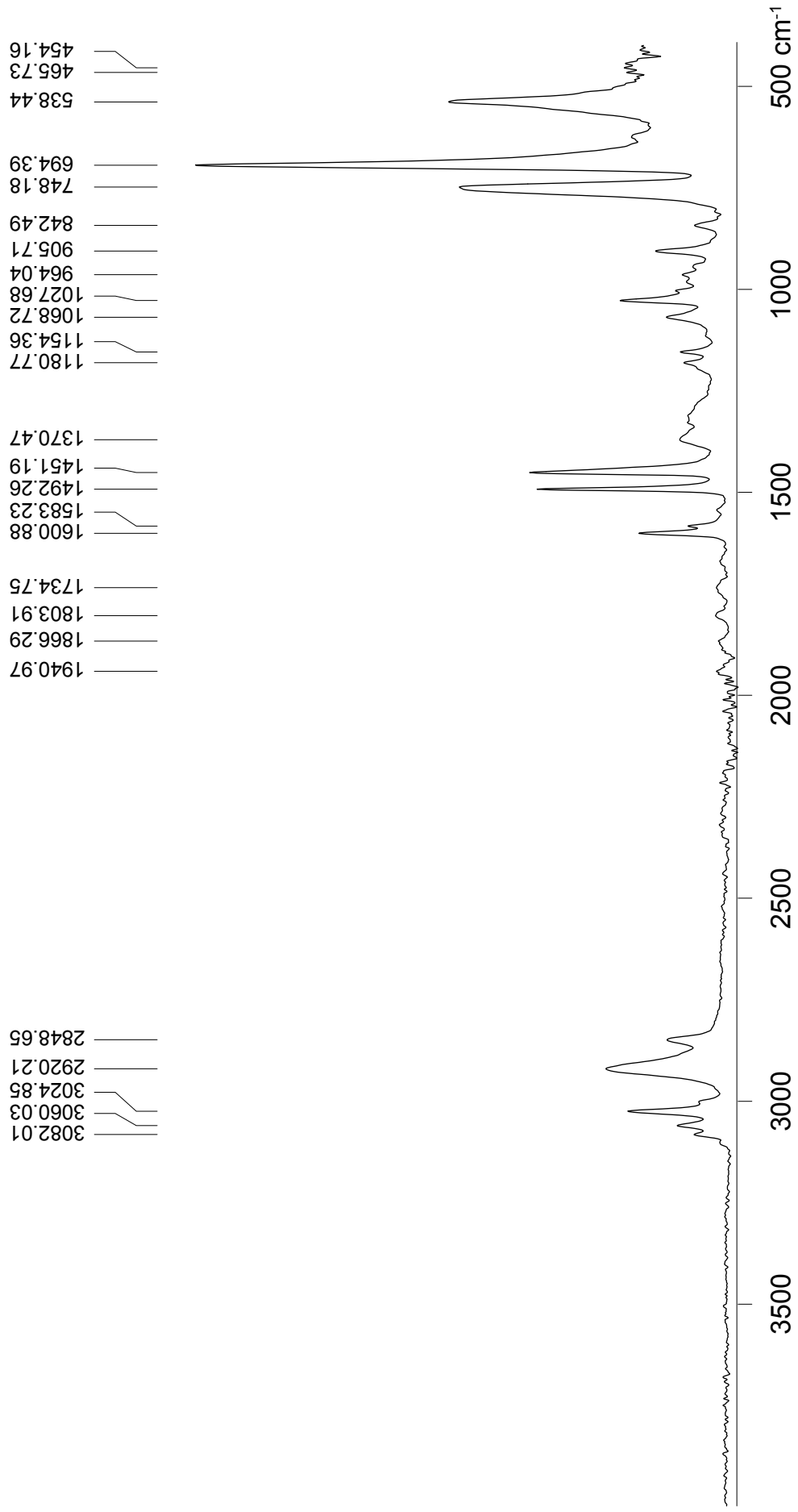


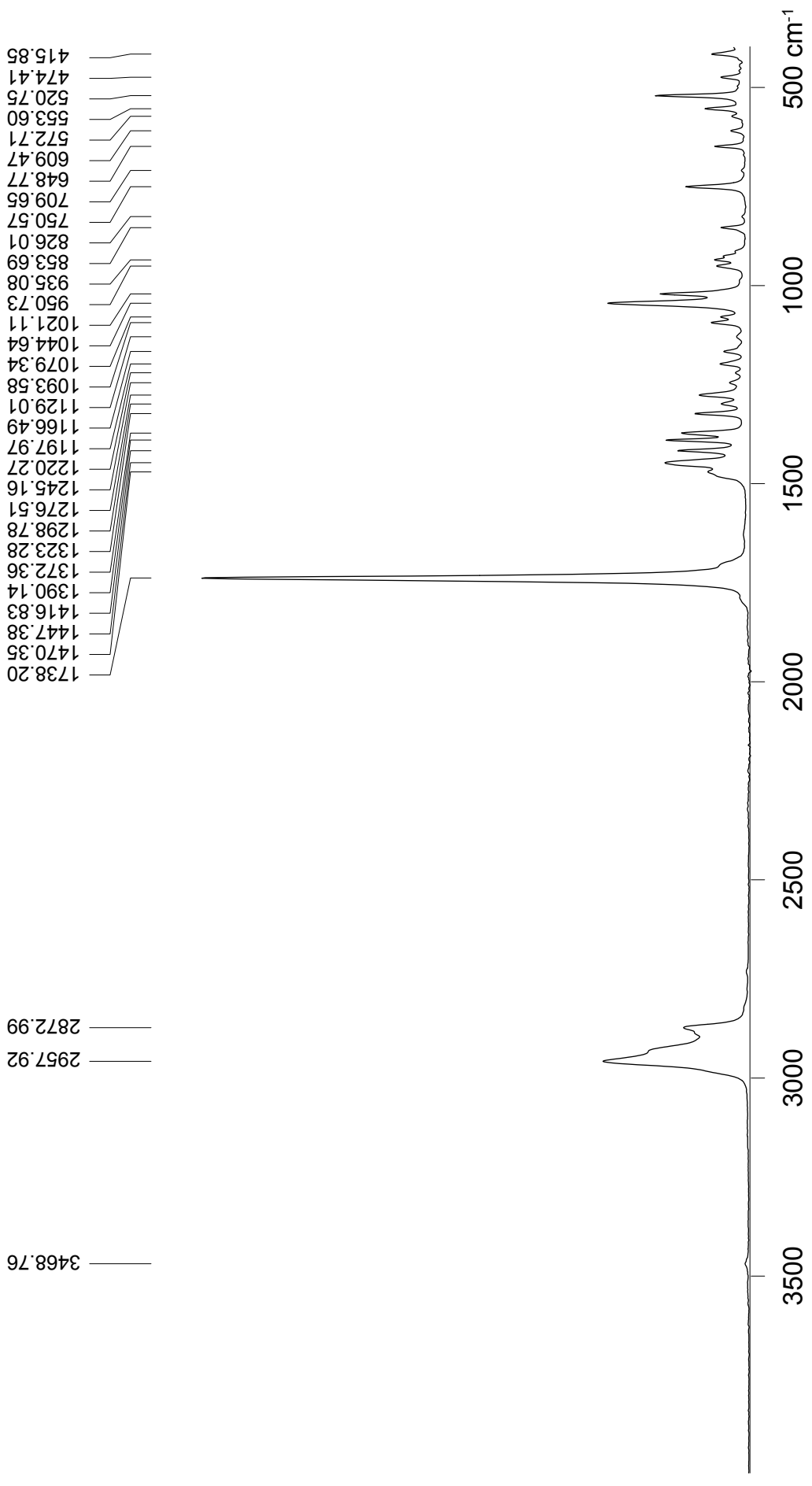


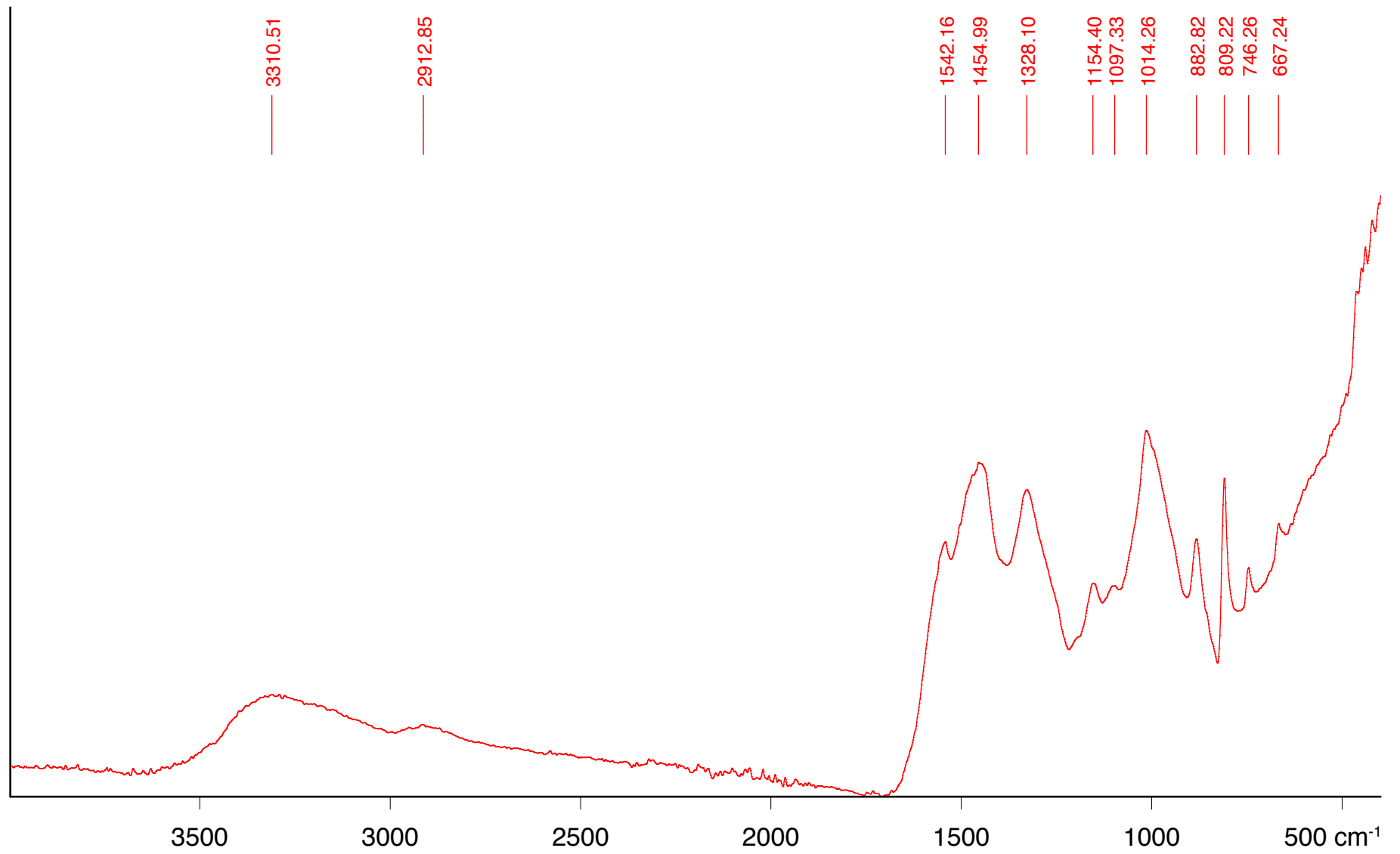








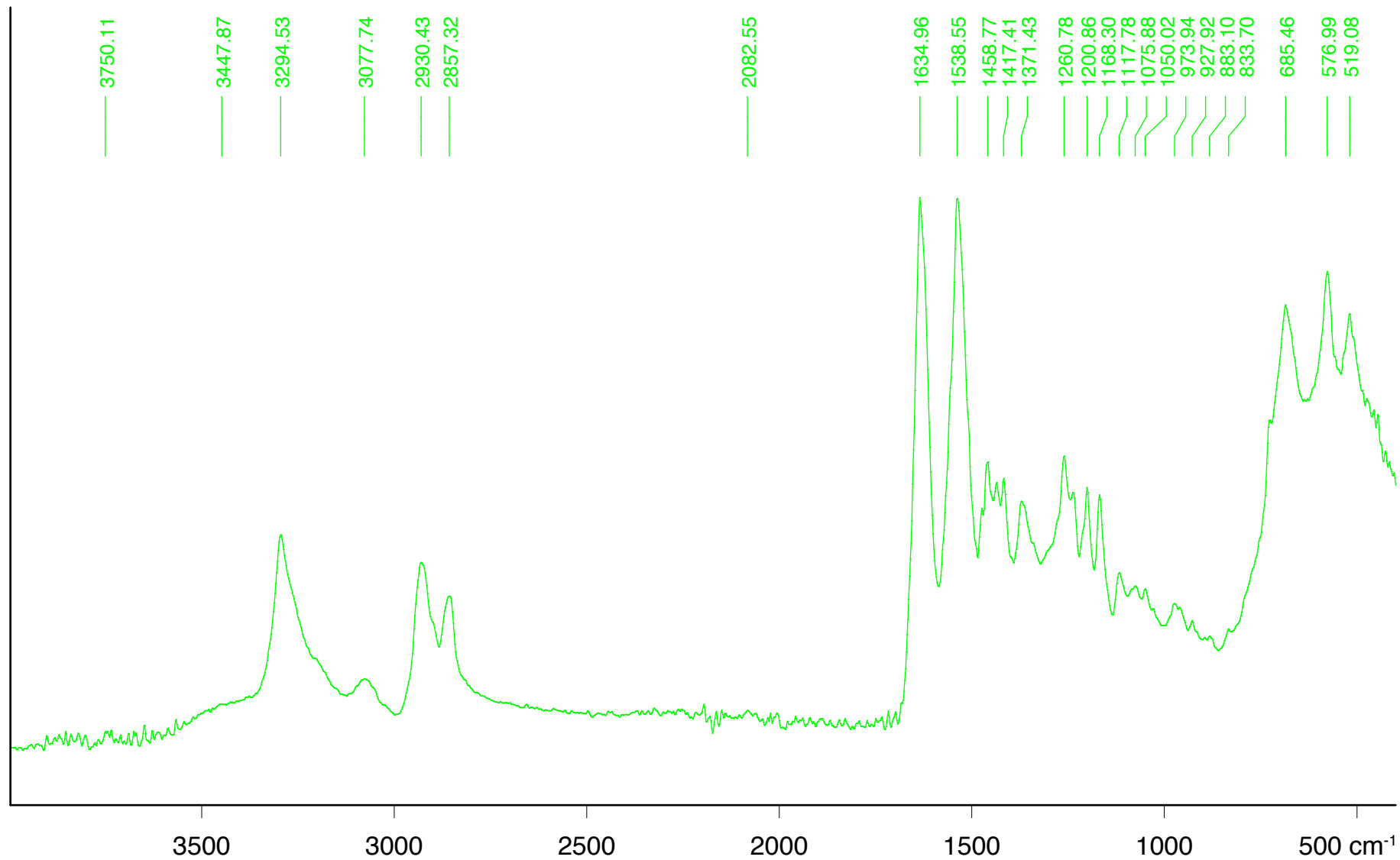




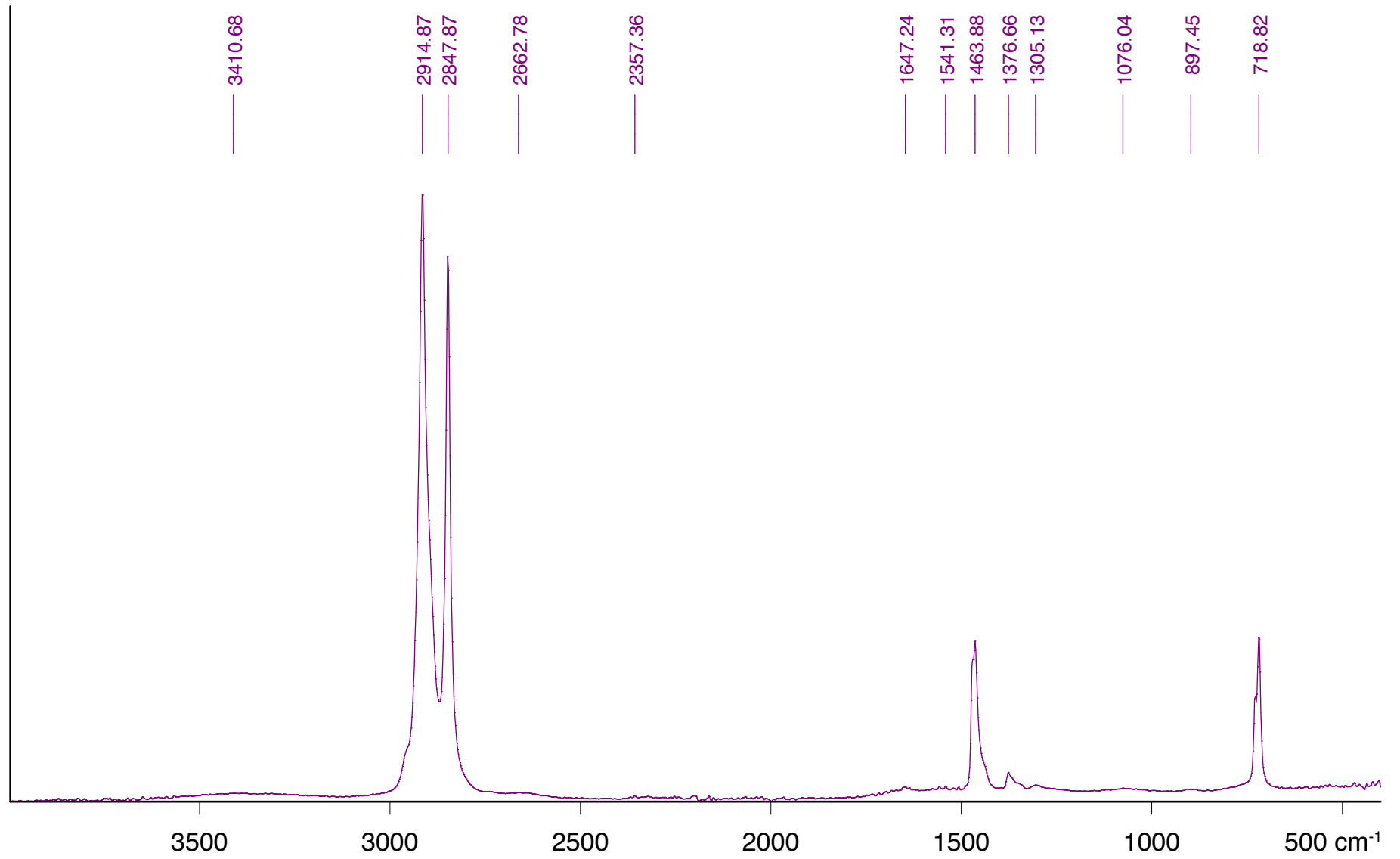
Kinderteller_nocheinmal

Fa. Rice, weiß, opak

2012 ATR

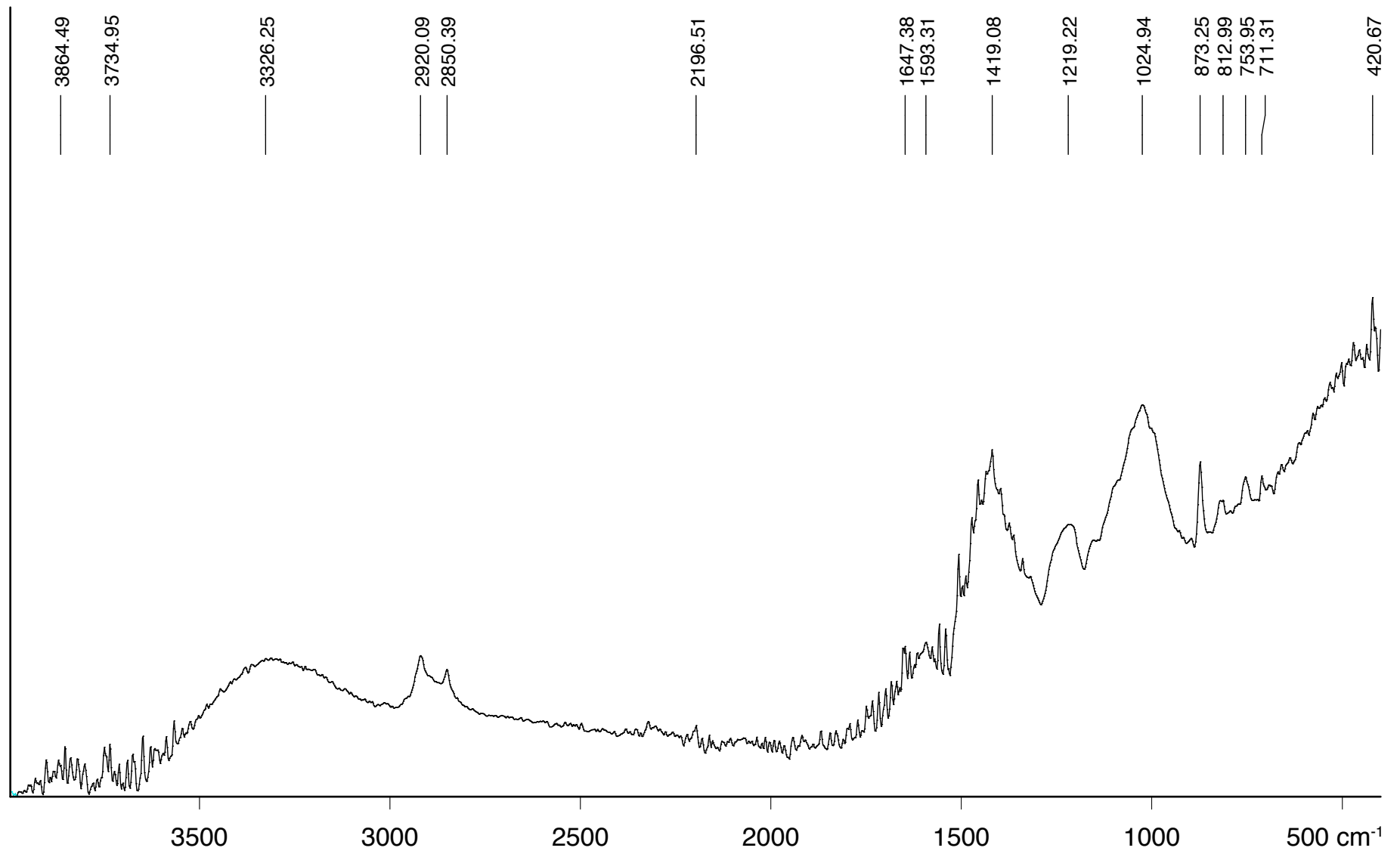


KPS_PA.1 Stäbchen, farblos, opak 2015 ATR

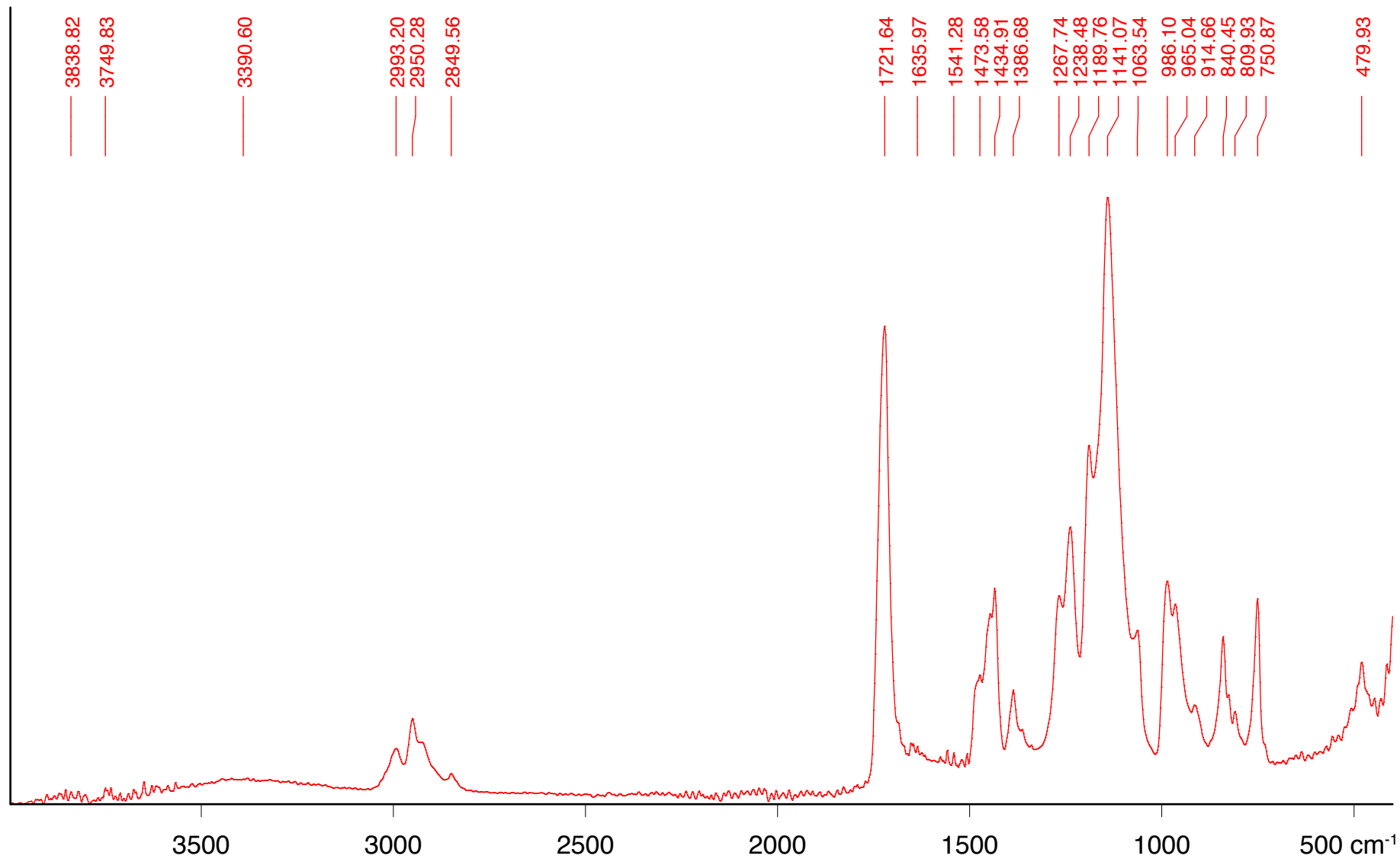


KPS_PE.0 Stäbchen, farblos, opak

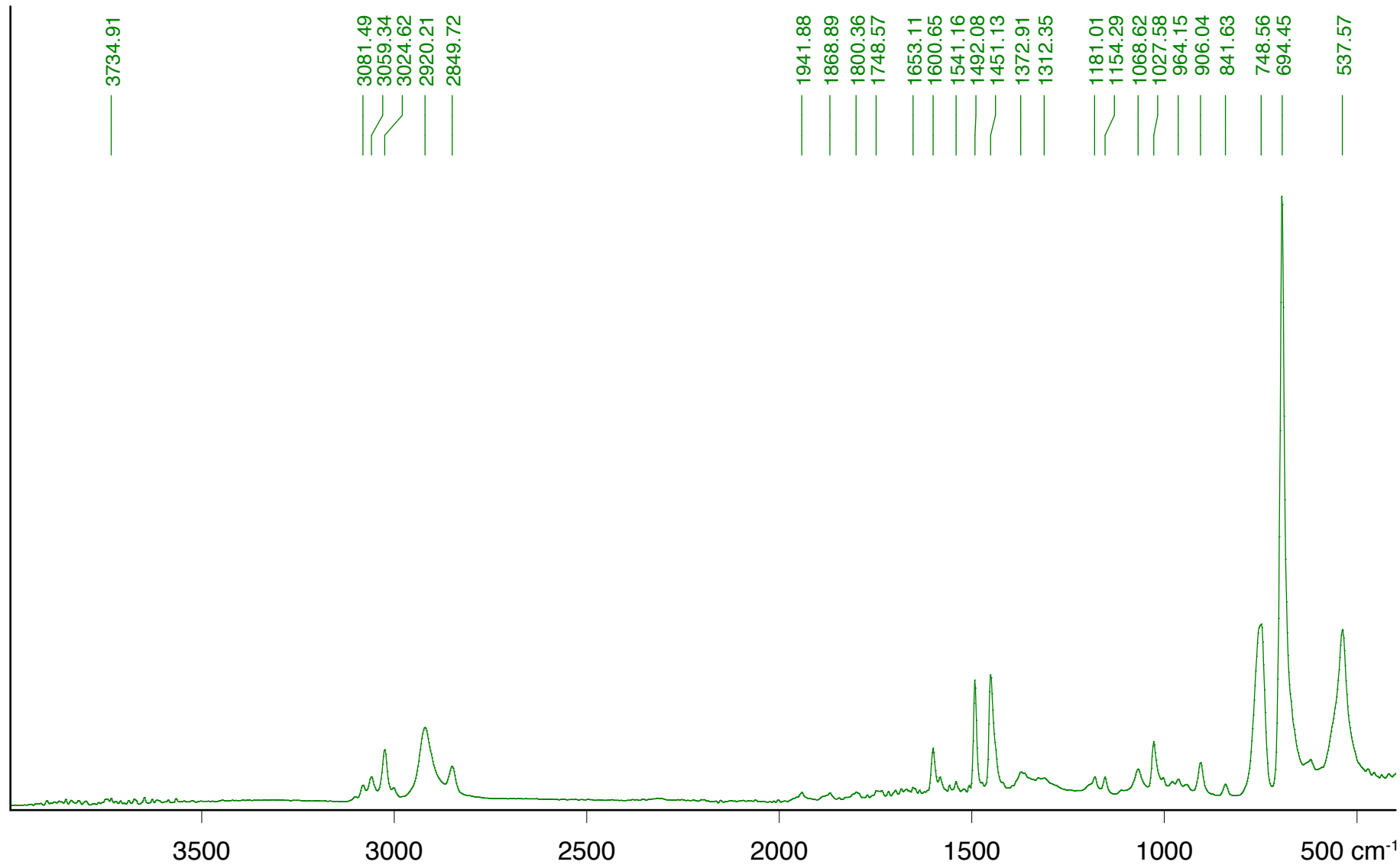
2015 ATR



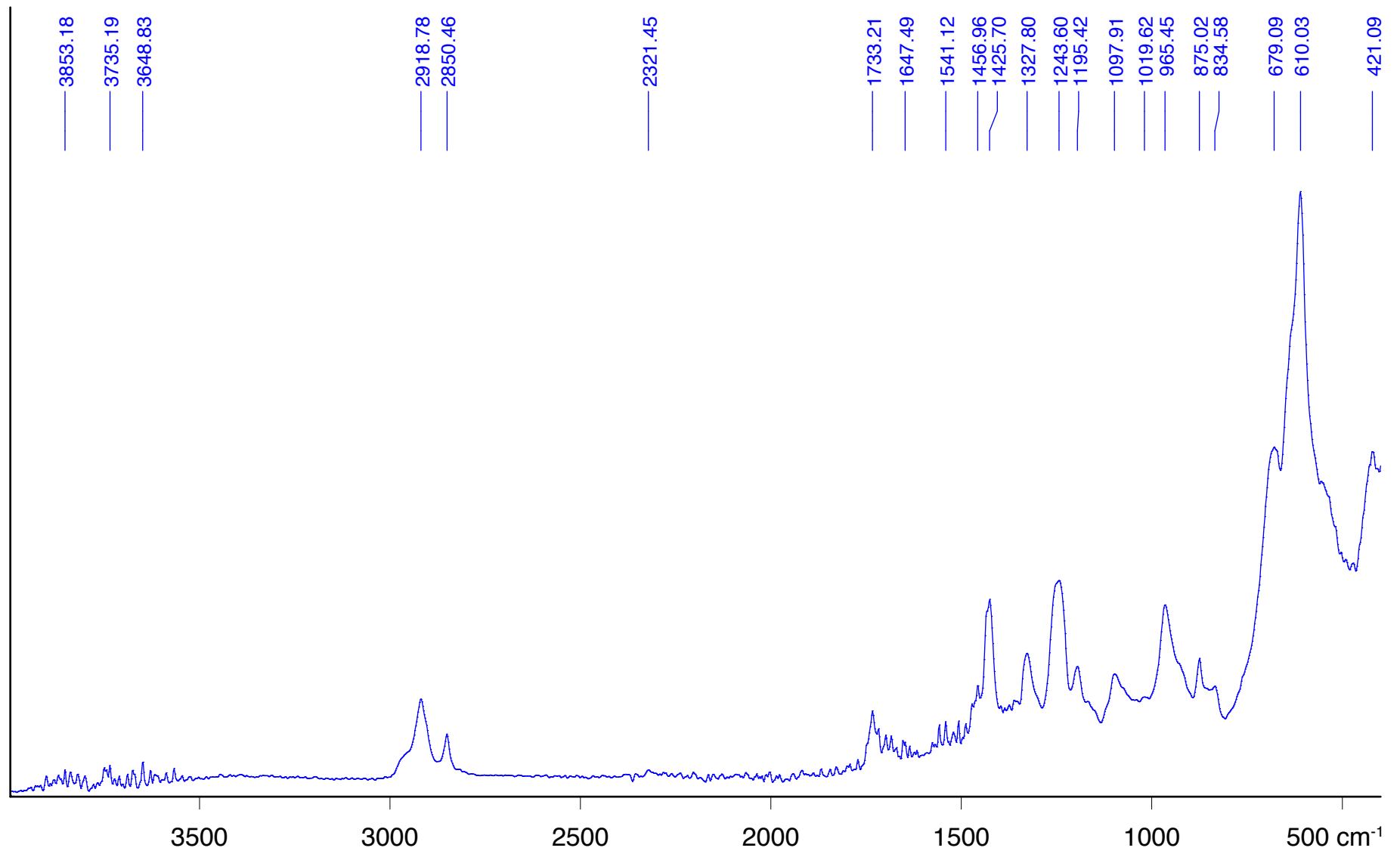
KPS_PF.1 Stäbchen, schwarz, opak 2015 ATR



KPS_PMMA.0 Stäbchen, farblos, transparent 2015 ATR

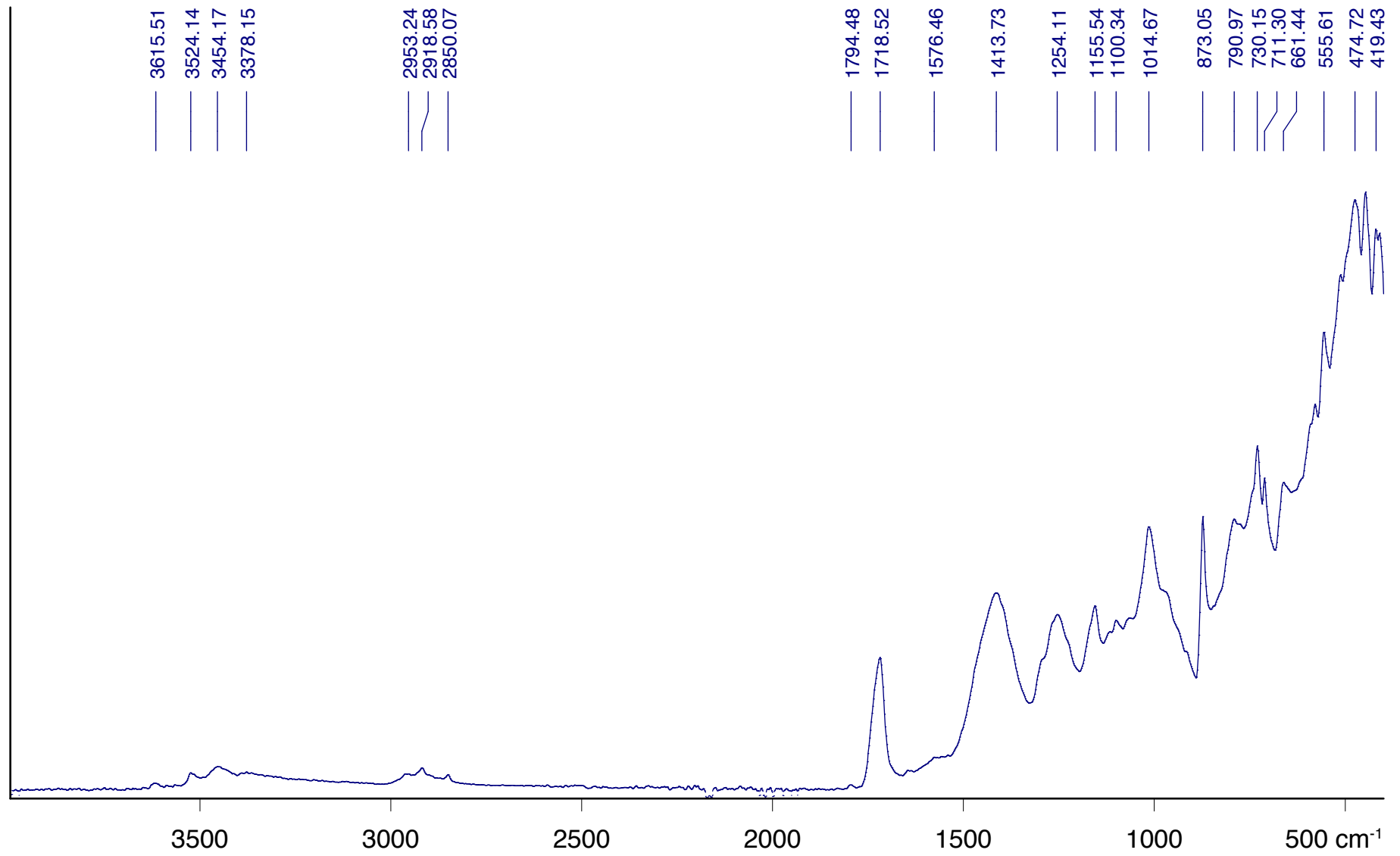


KPS_PS.0 Stäbchen, farblos, transparent 2015 ATR



KPS_PVC.0

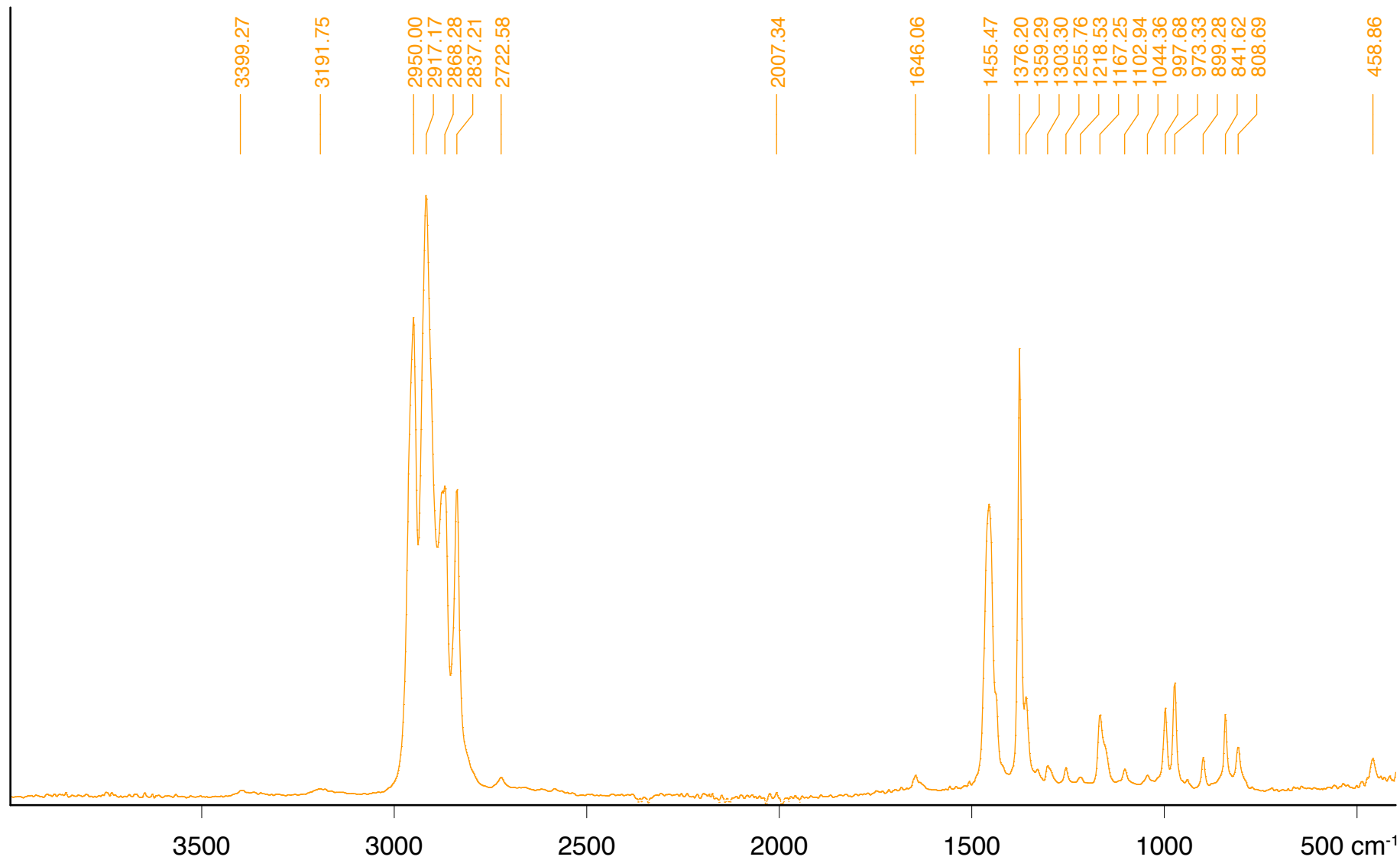
Stäbchen, weiß, hart, opak 2015 ATR



KPS_UP.0 Stäbchen, hart, grau, opak

2015

ATR

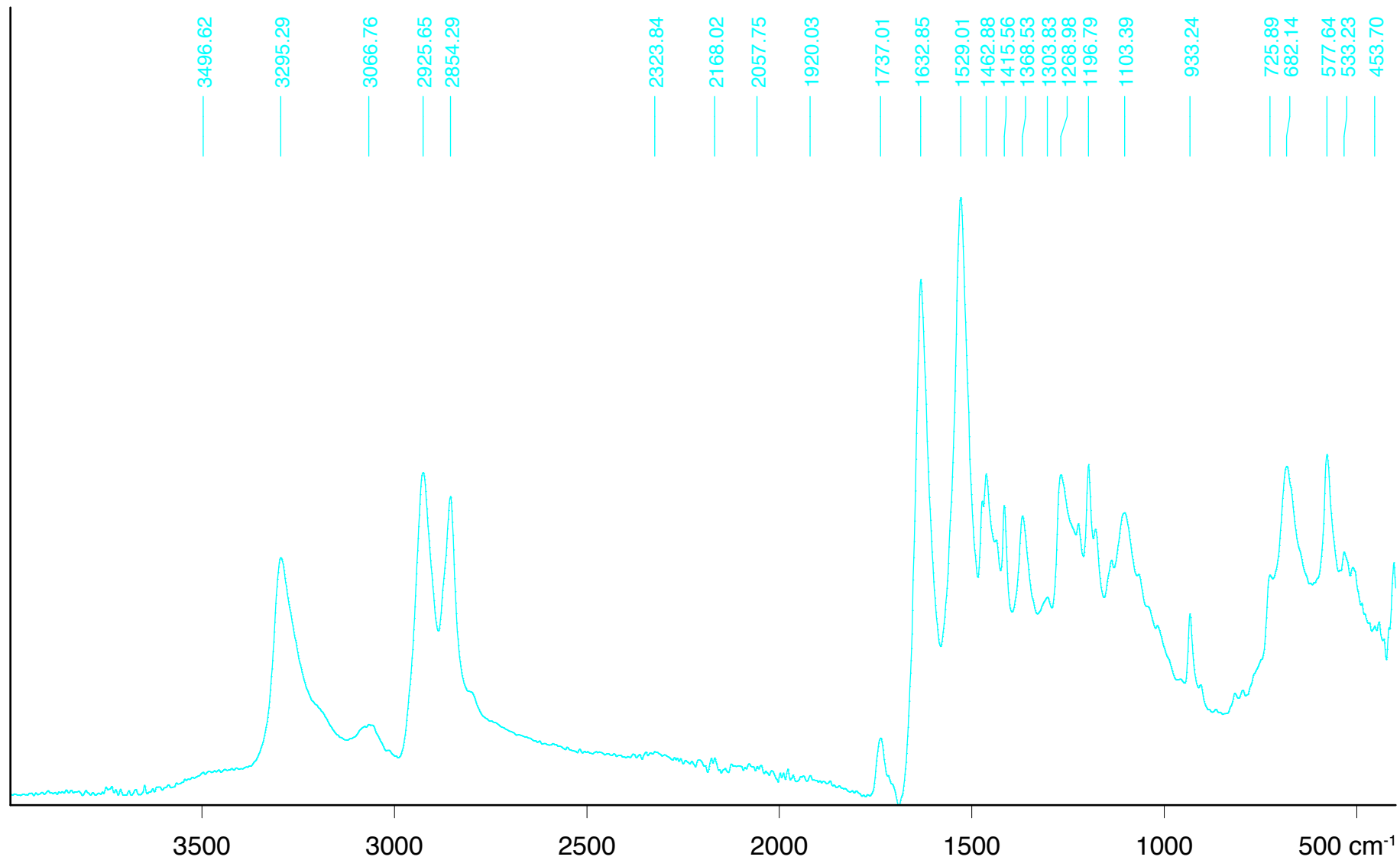


LD-PE_Tuete_transparent_farblos.0

Folie, farblos, transparent

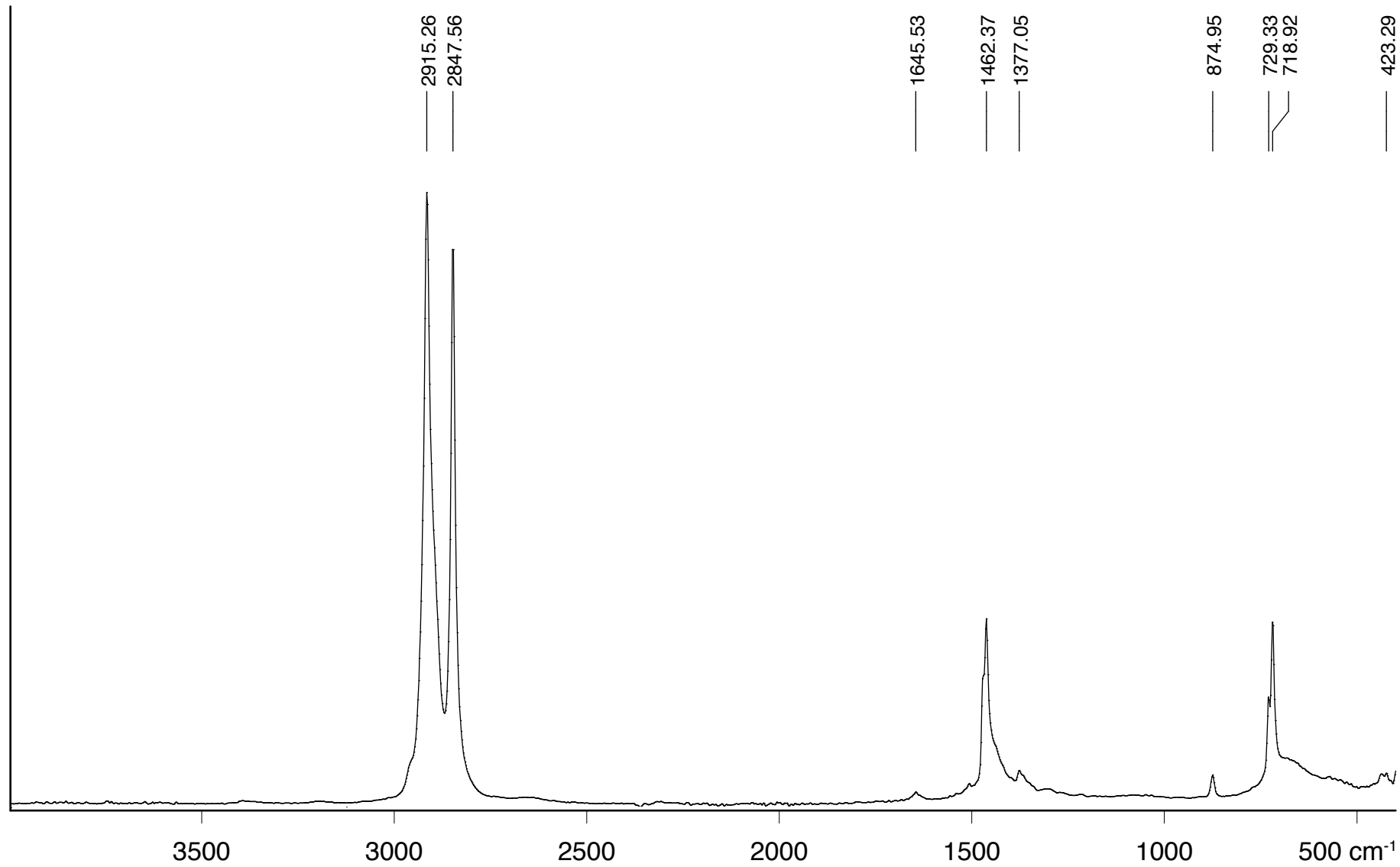
2013

ATR



Leggins_PA.0

Fa. nurdie, dunkelblau, 97 % Polyamid, 3 % Elasthan 2014 ATR

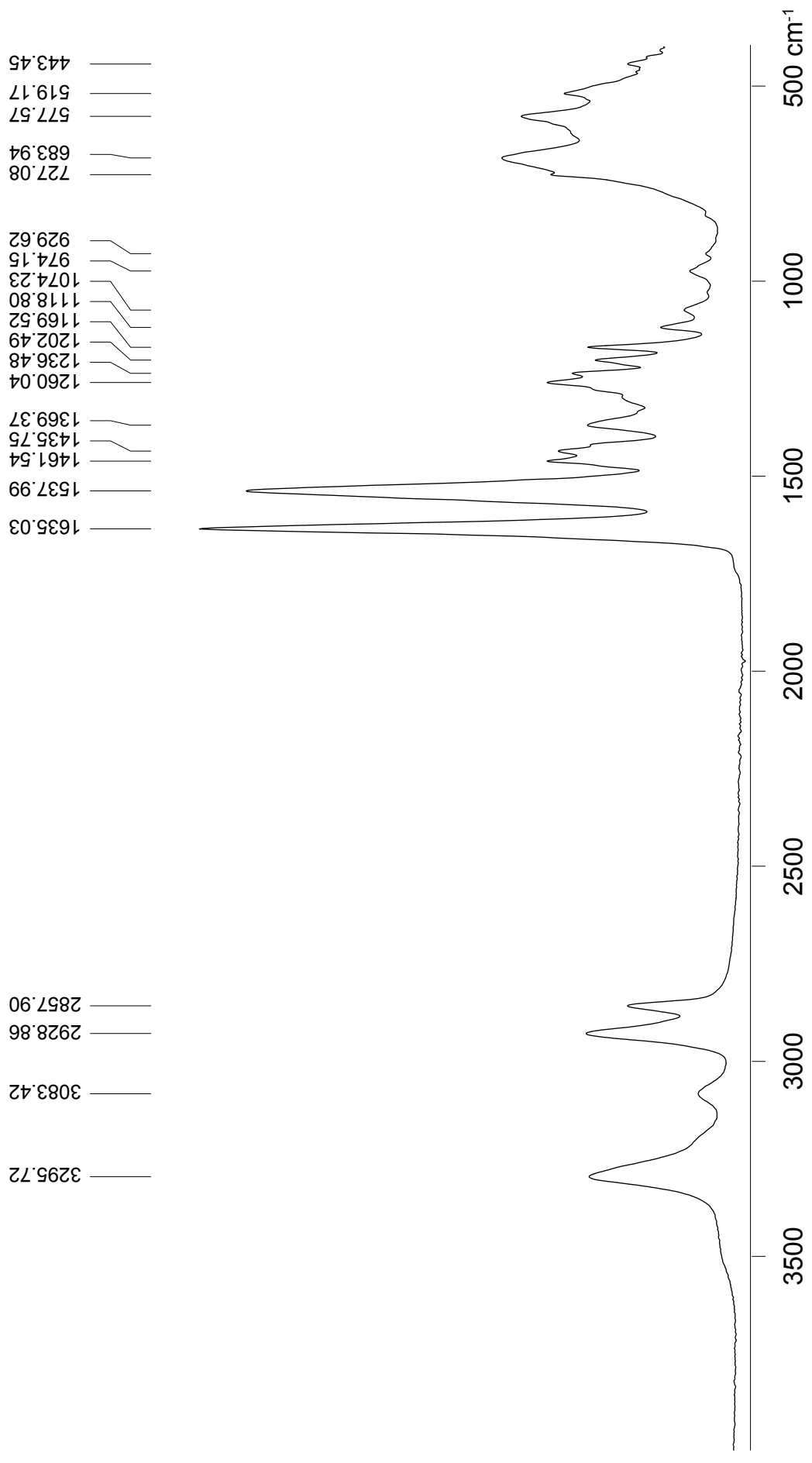


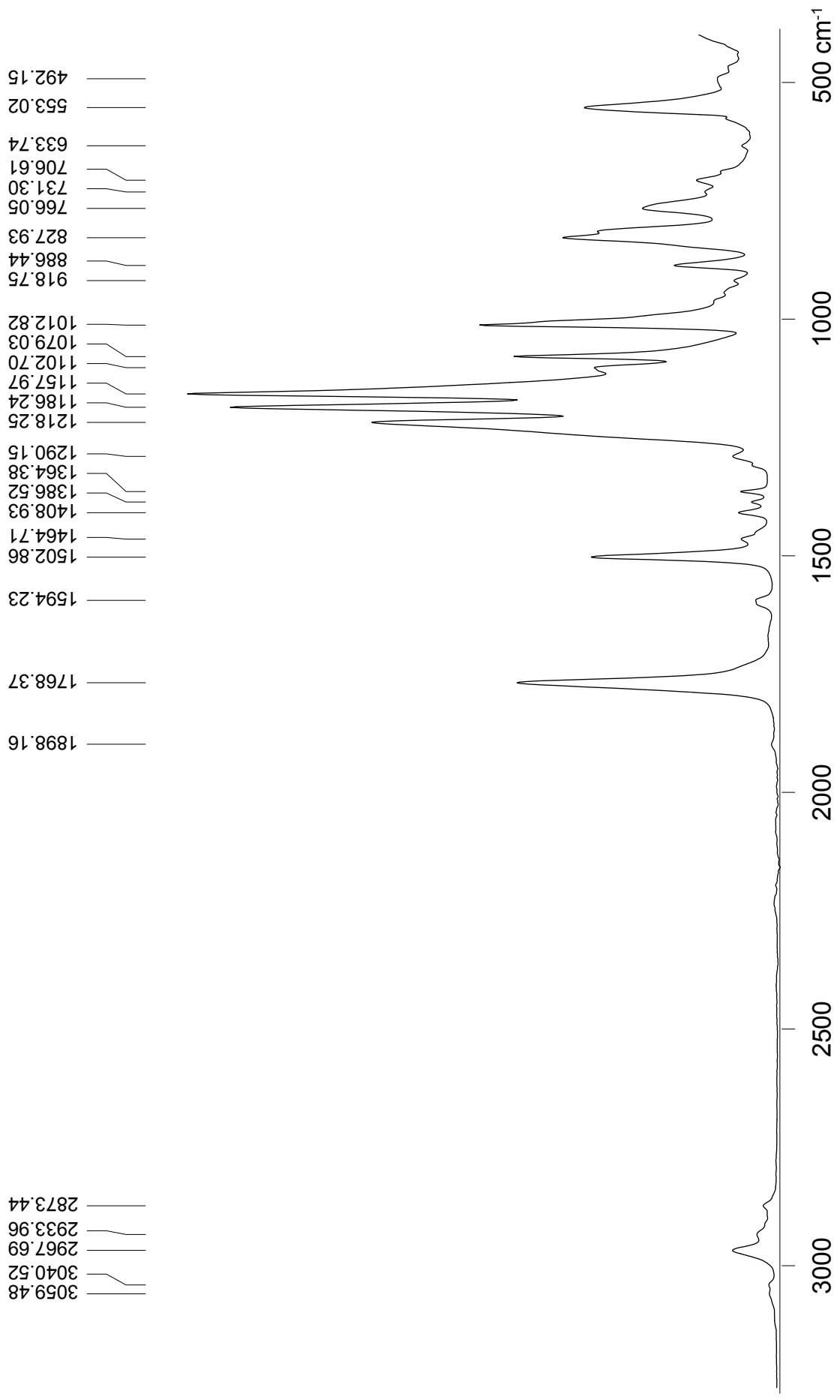
LD-PE_Tuete_gelb.0

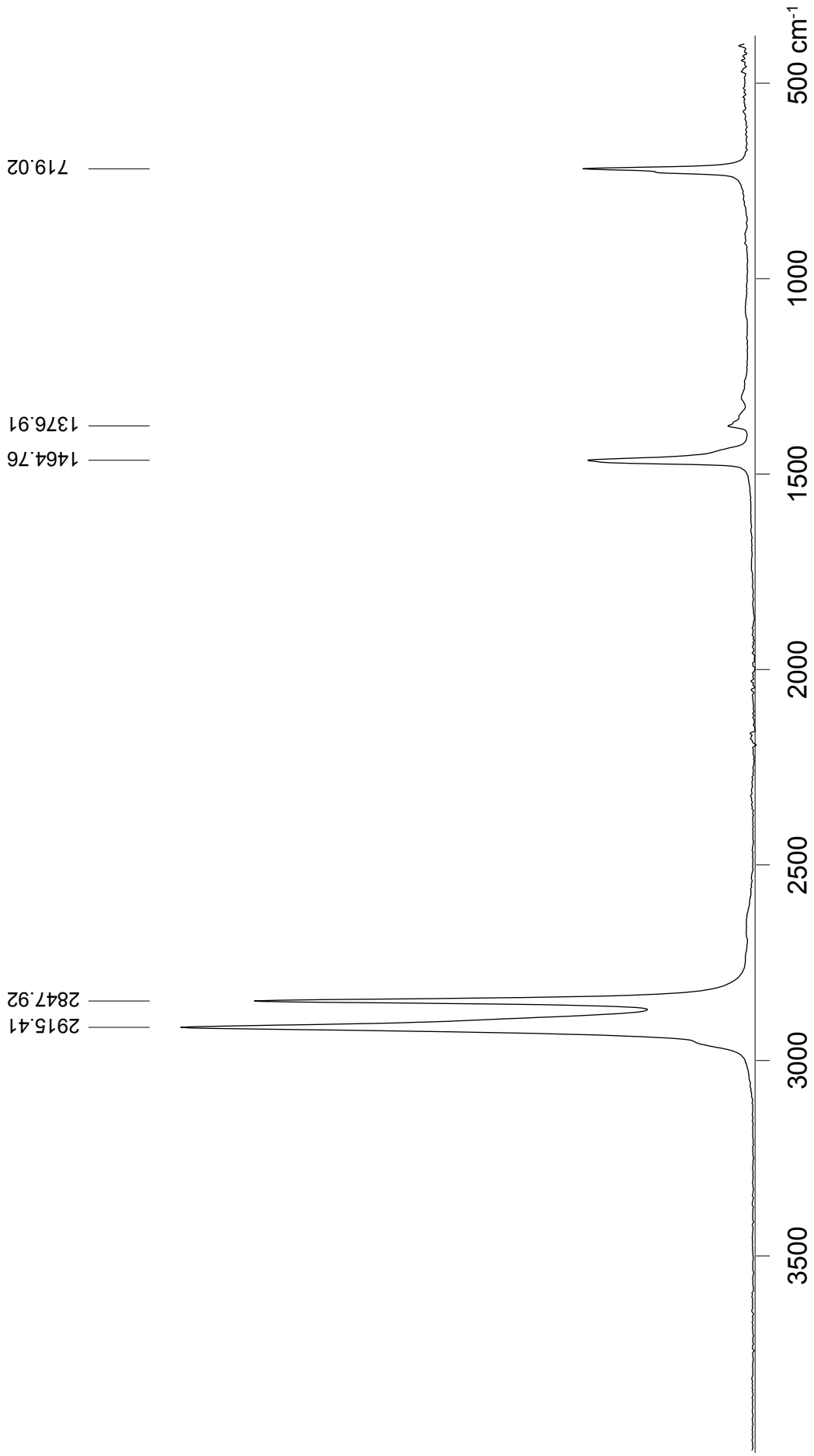
Tüte, Lego-Store, Folie, gelb

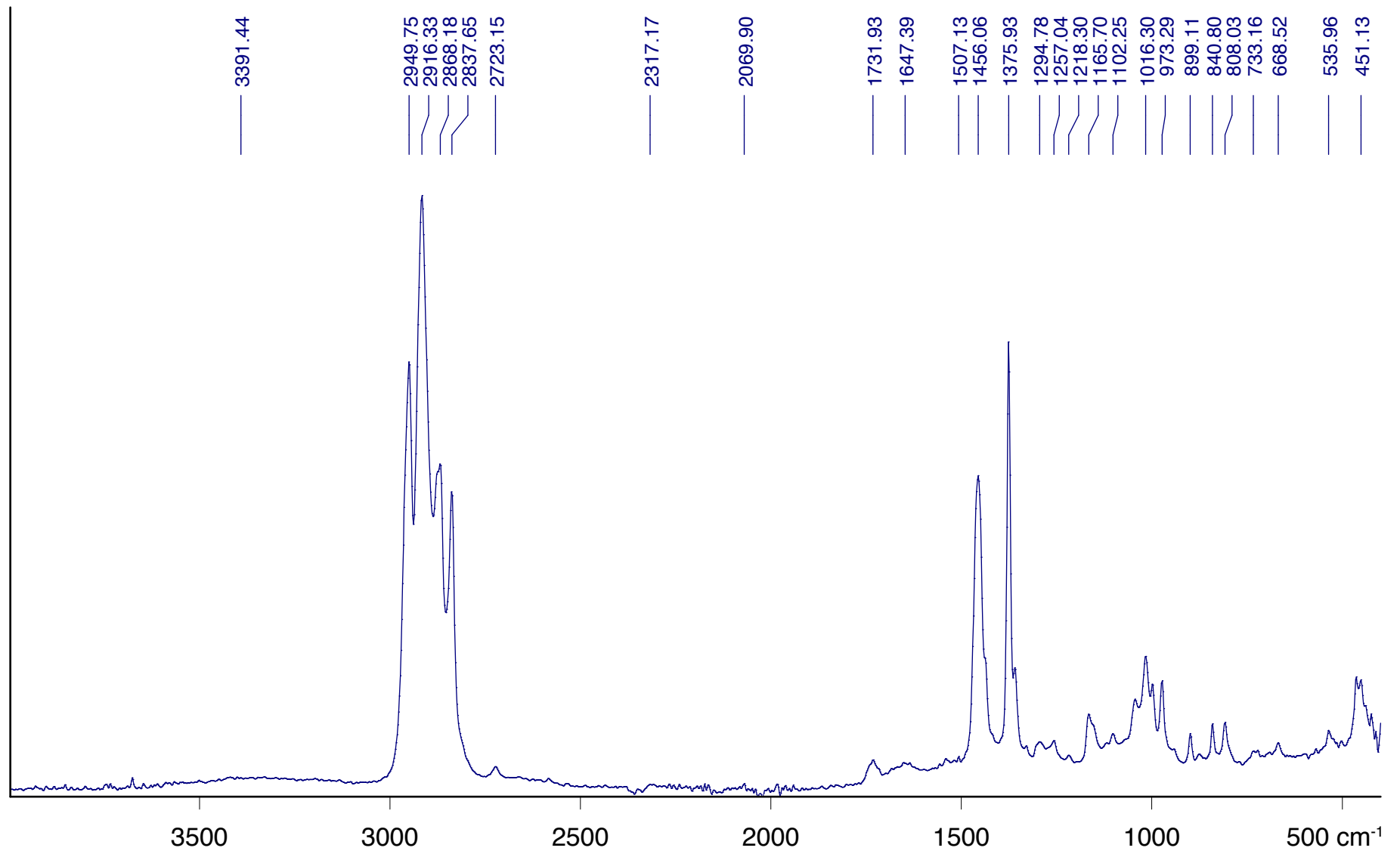
2015

ATR

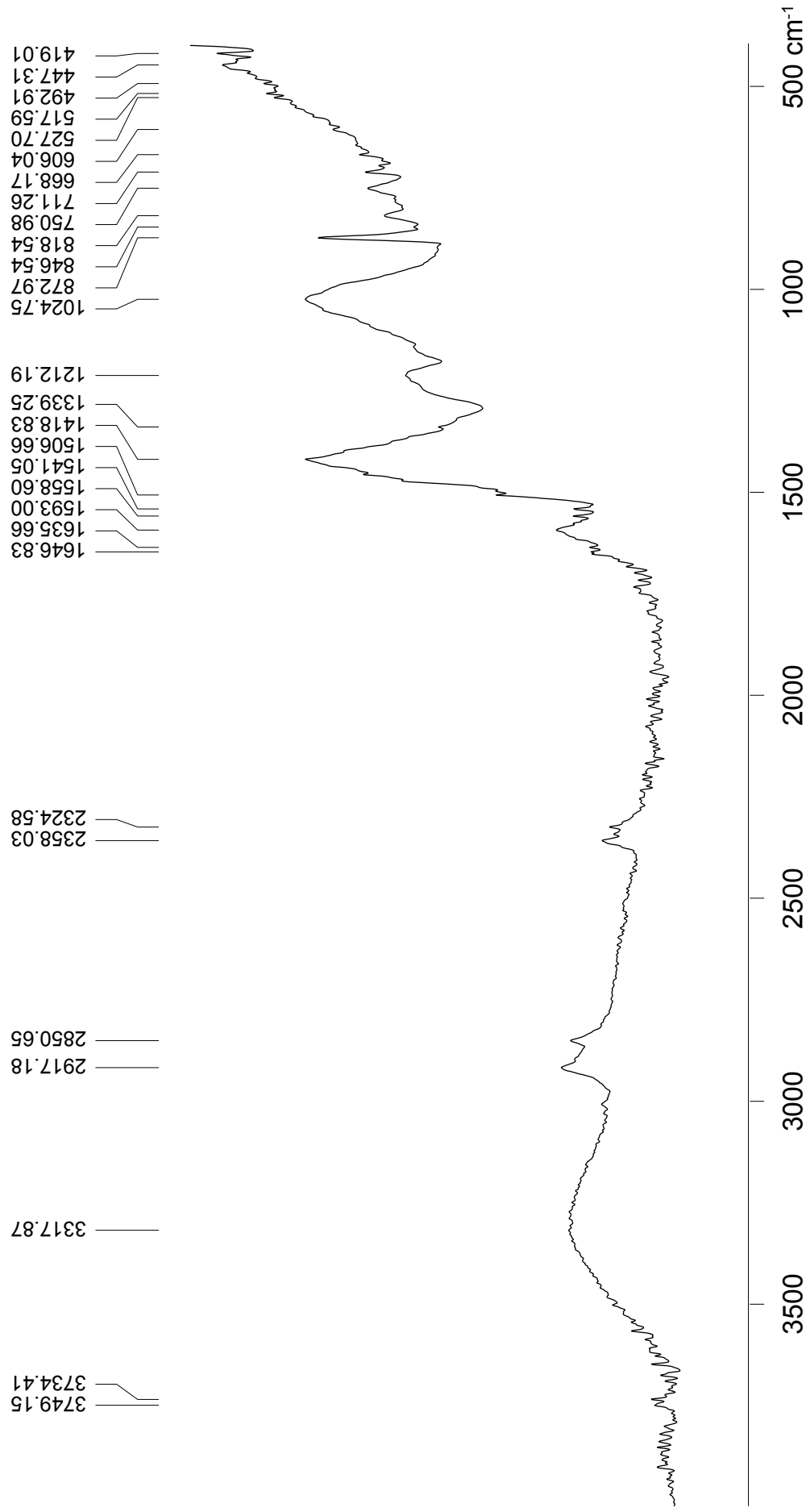


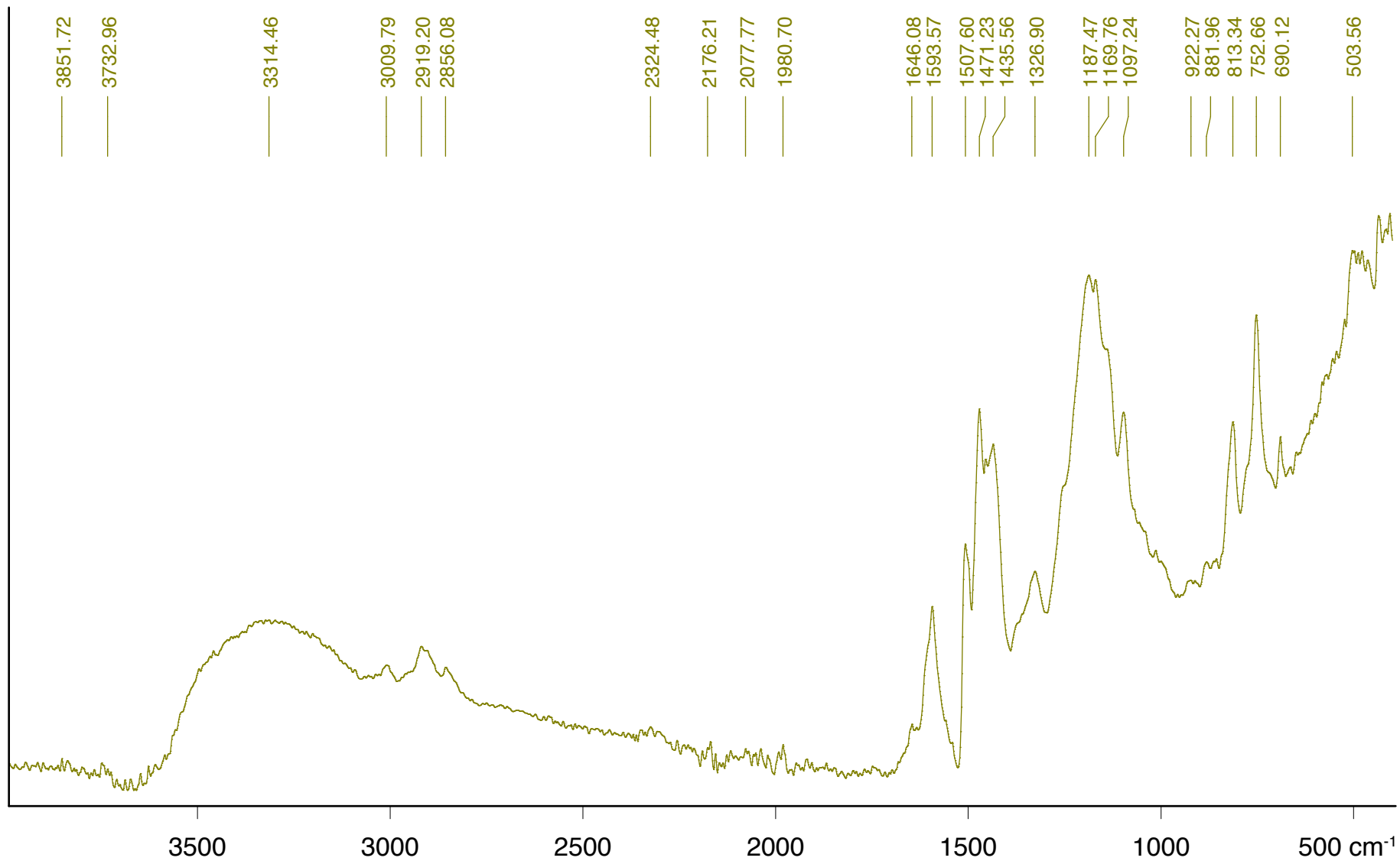




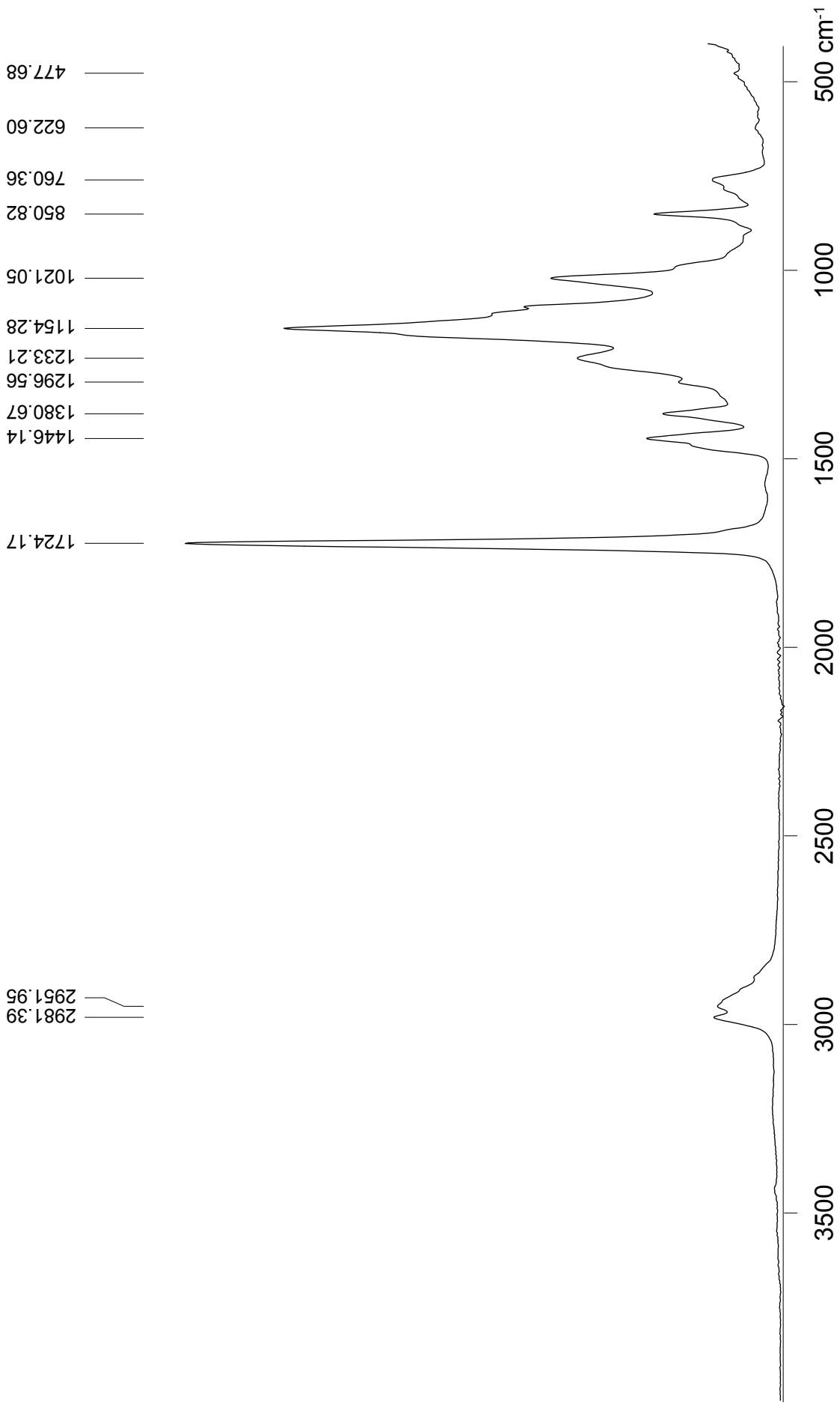


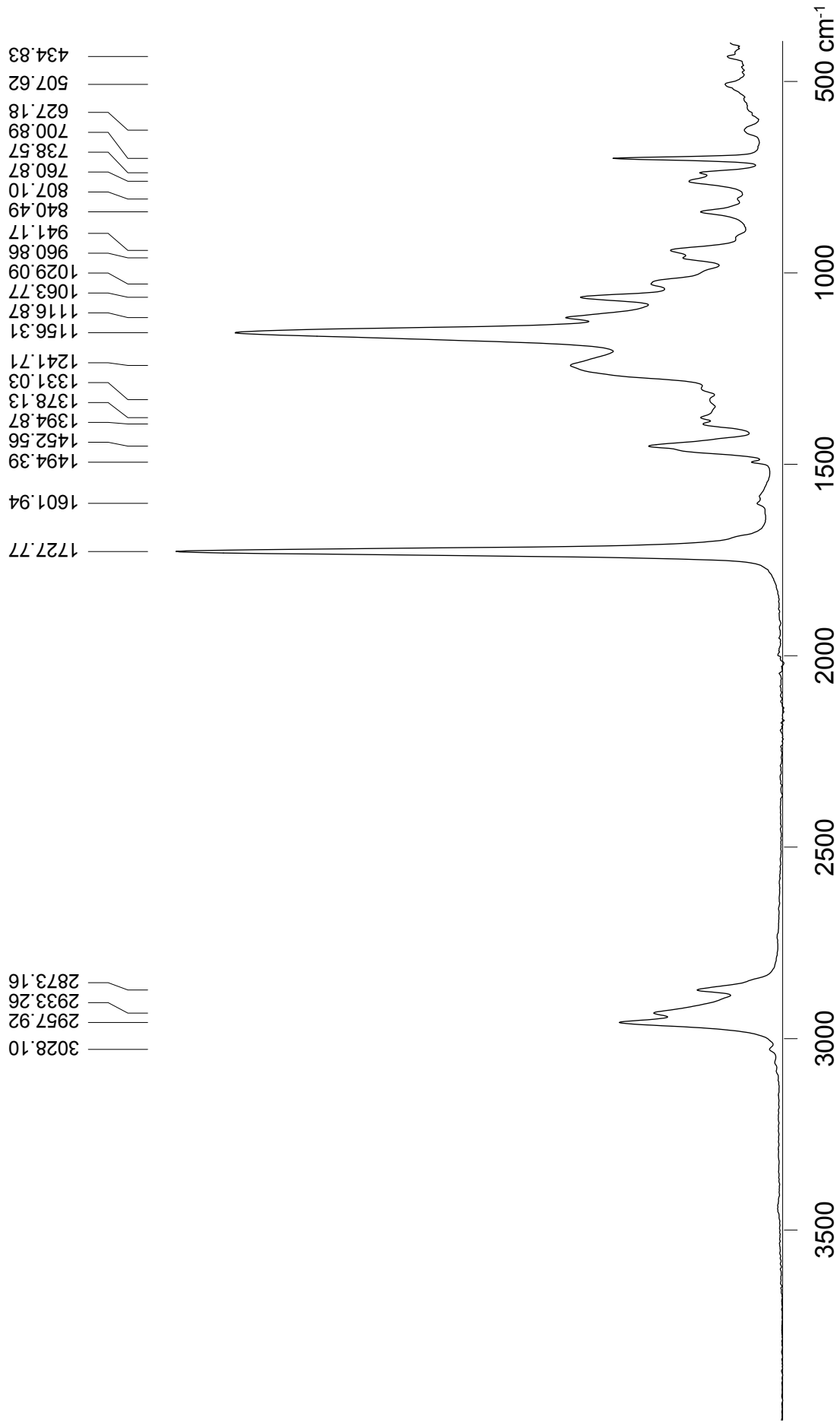
Perlonfaden_PA.0 Fa. Knorr, transparent, farblos 2011 ATR

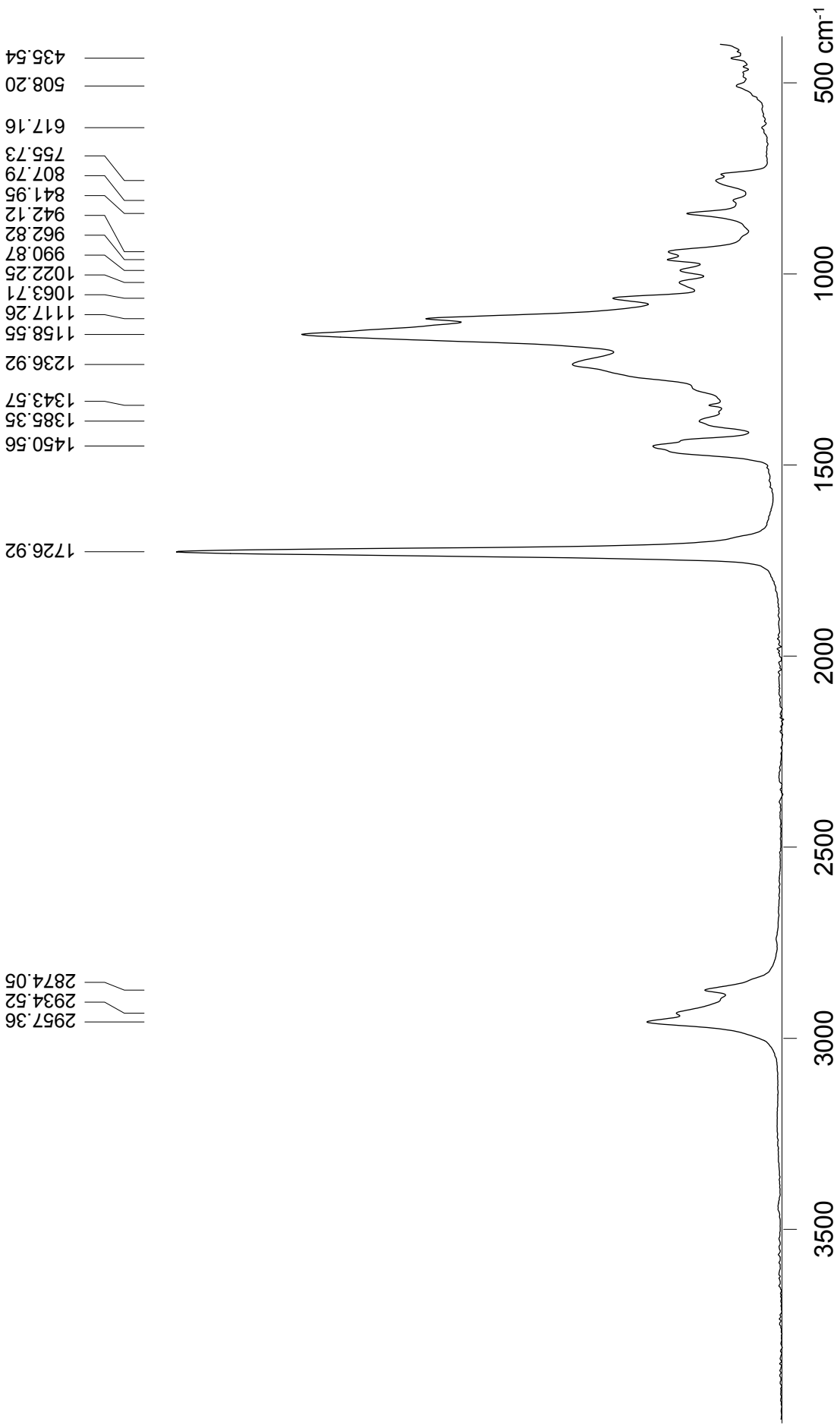


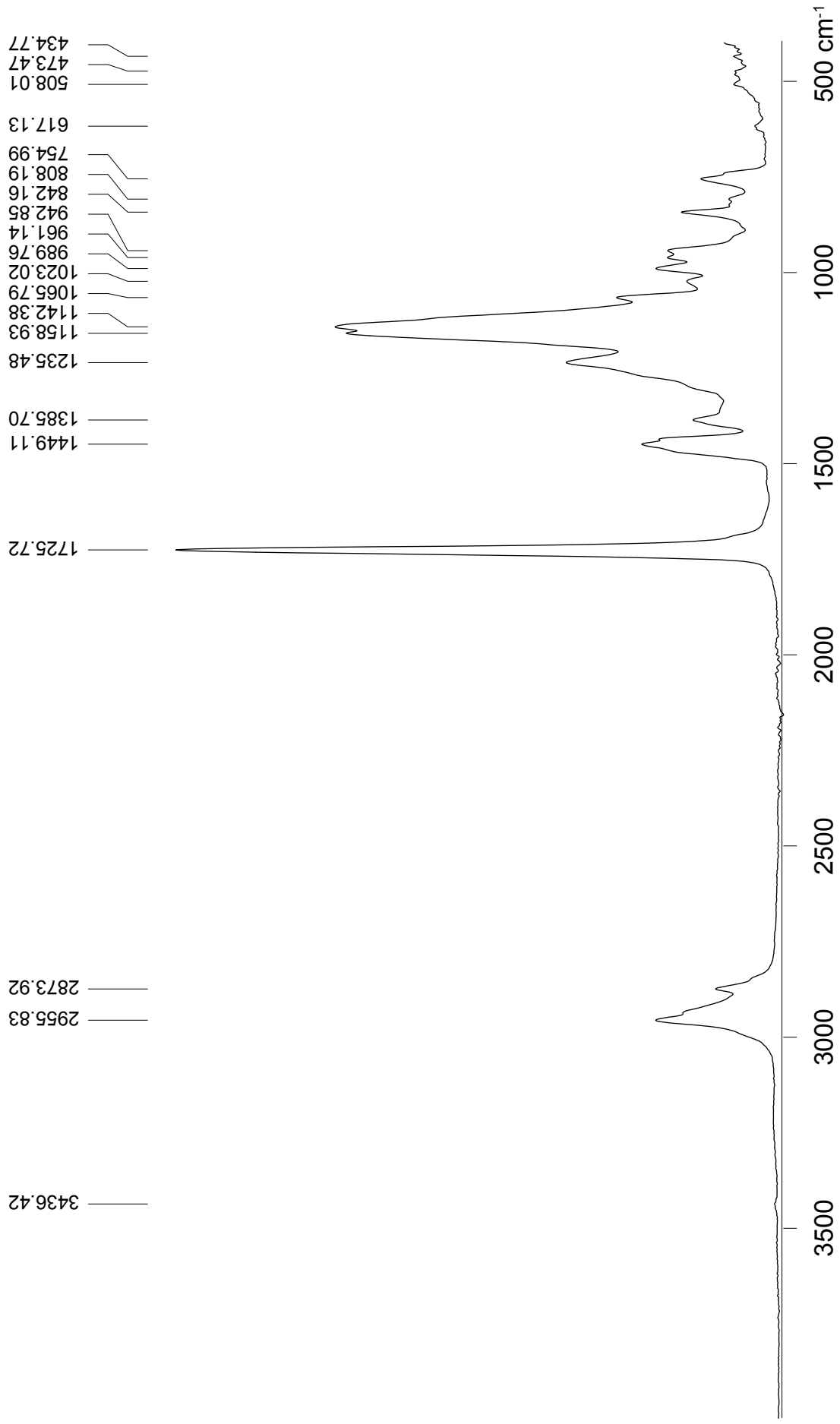


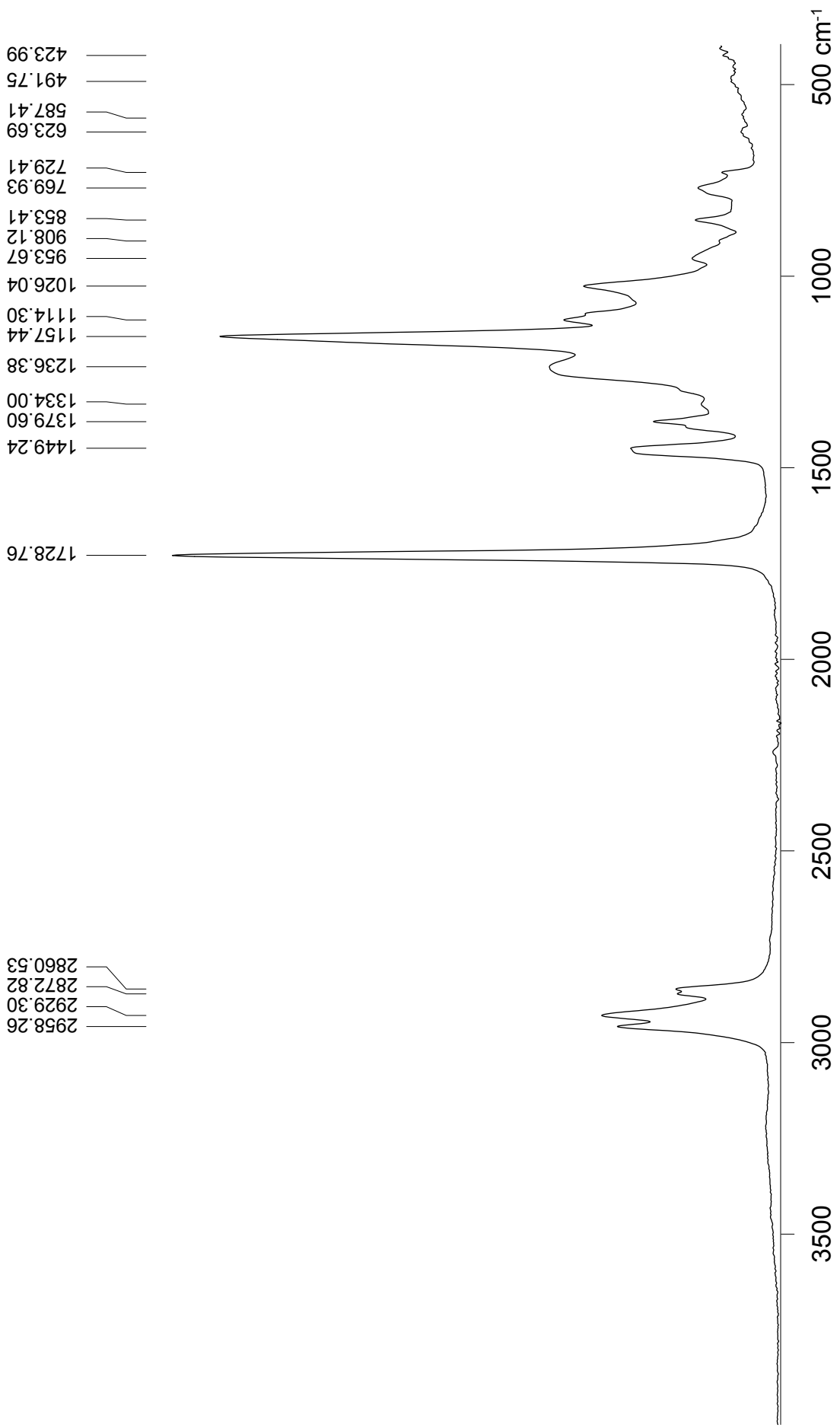
Pfeifenmundstueck_nochmal.0 Schwarz, opak 1960er ATR

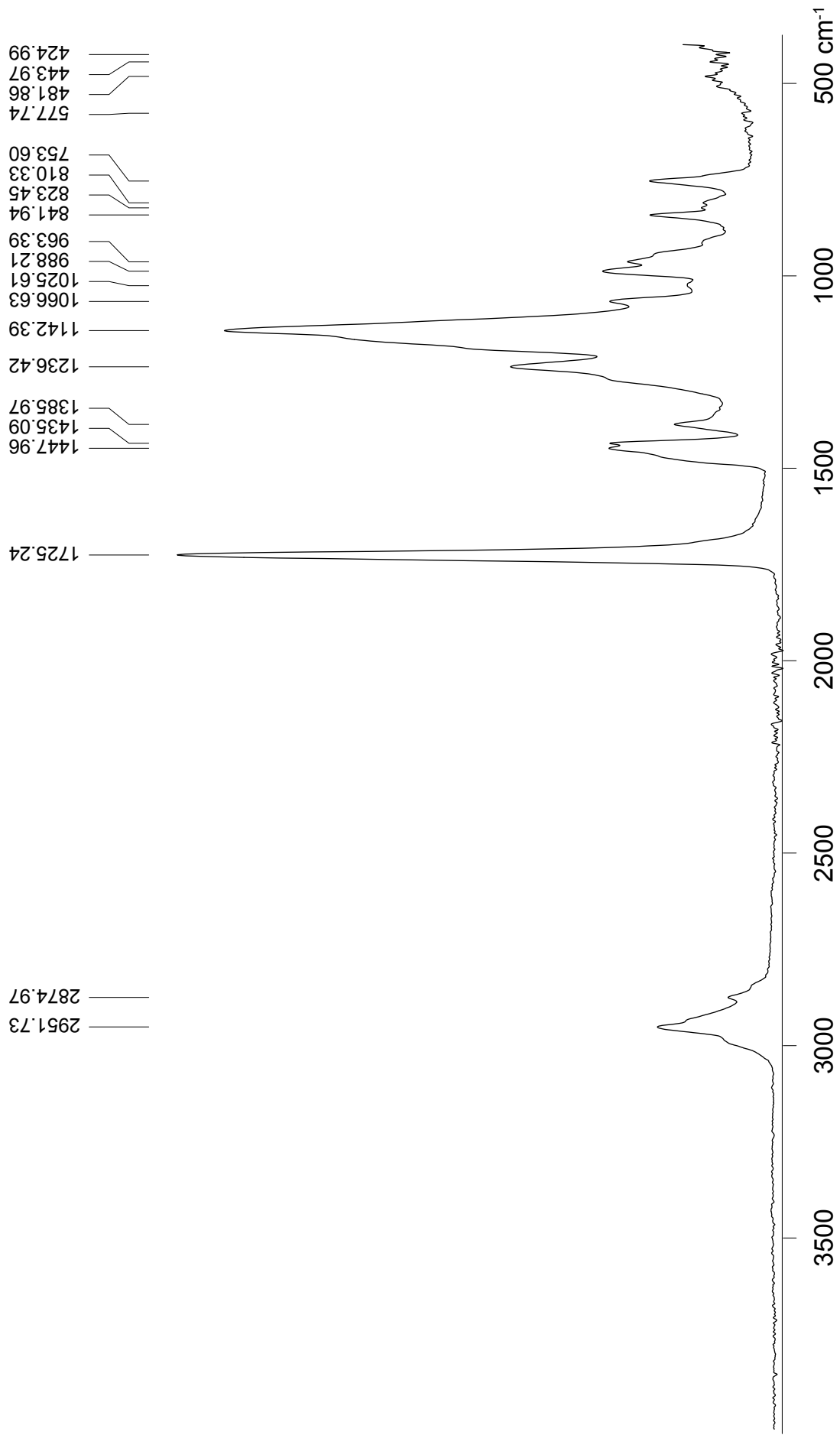


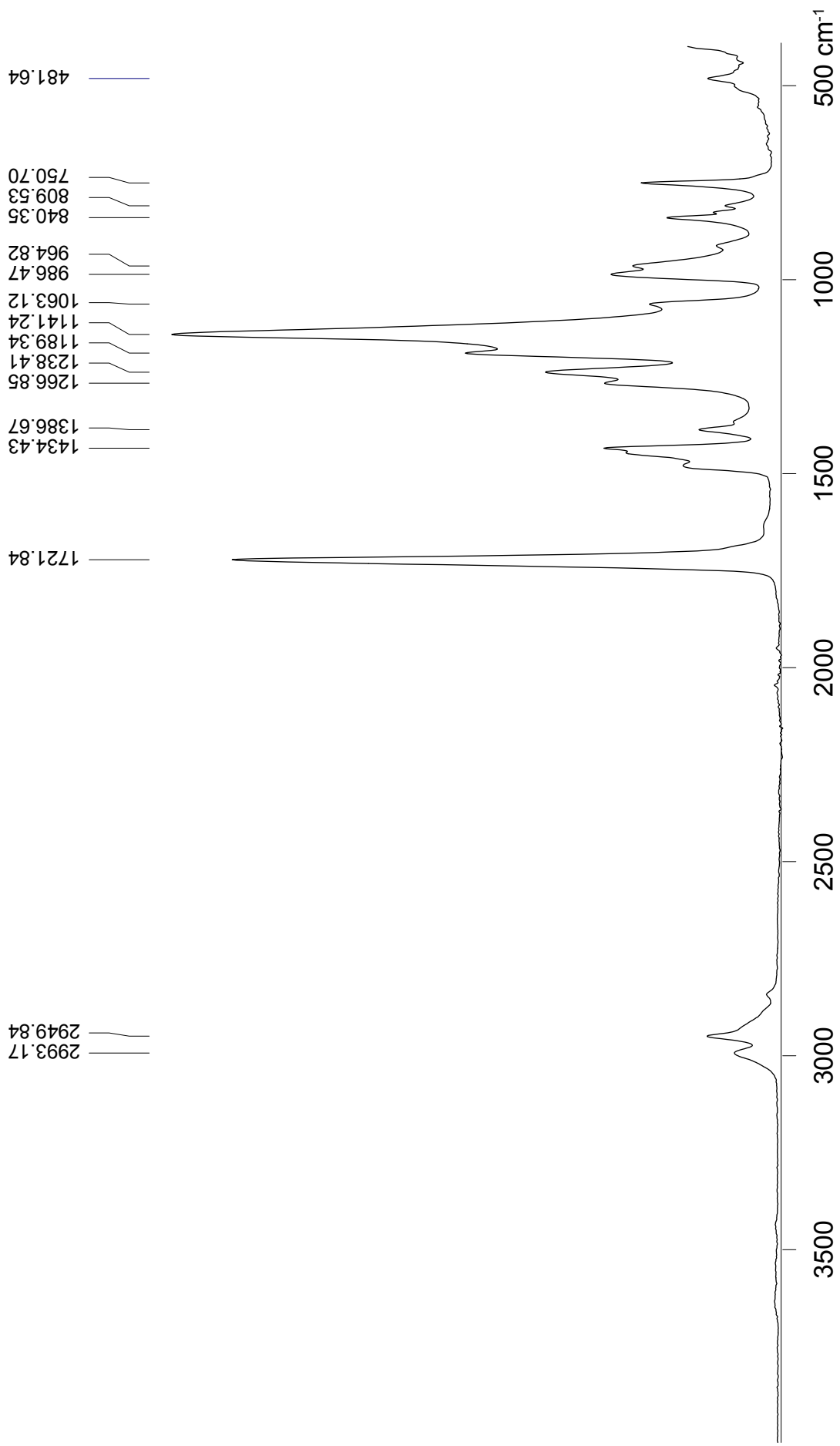


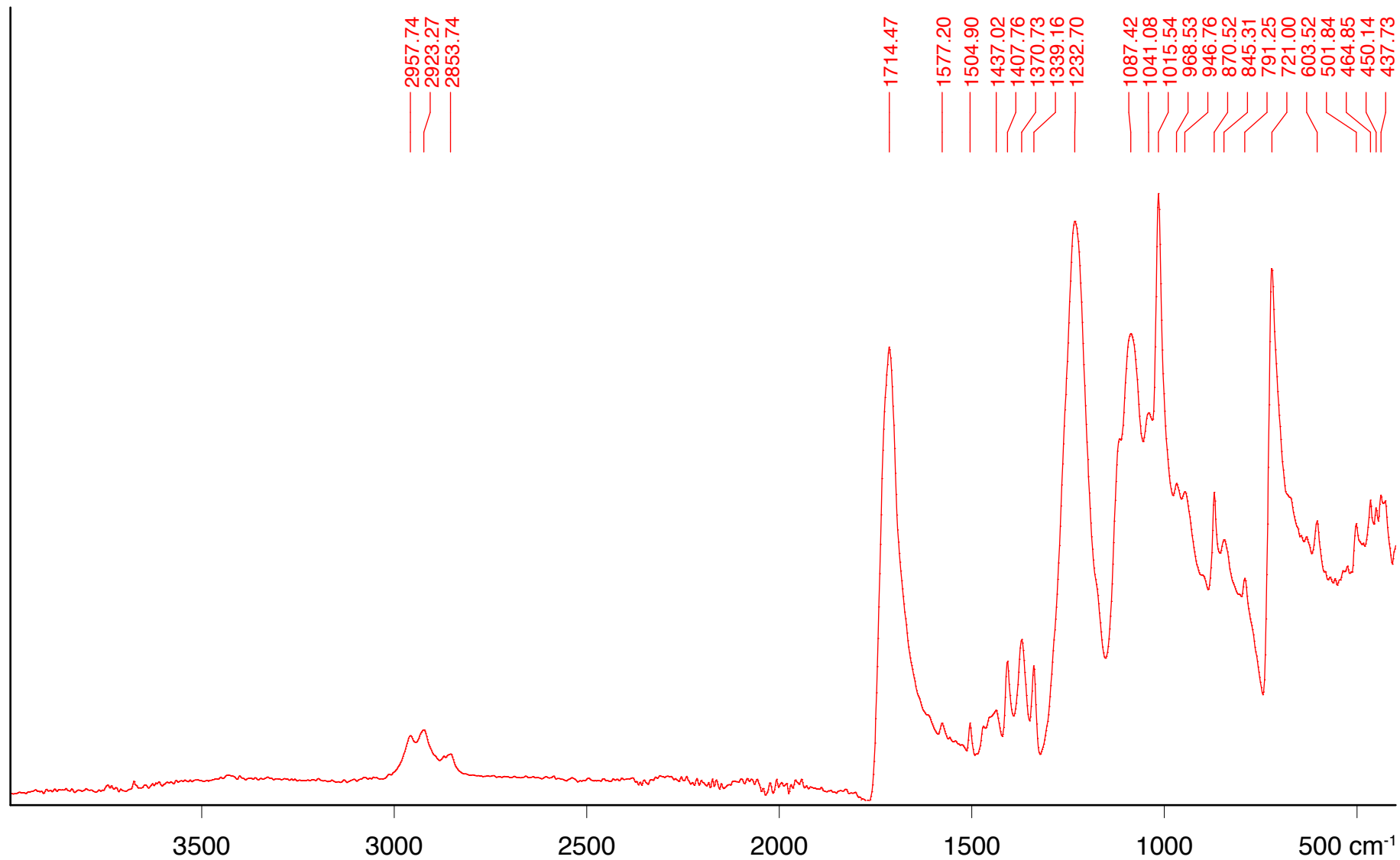










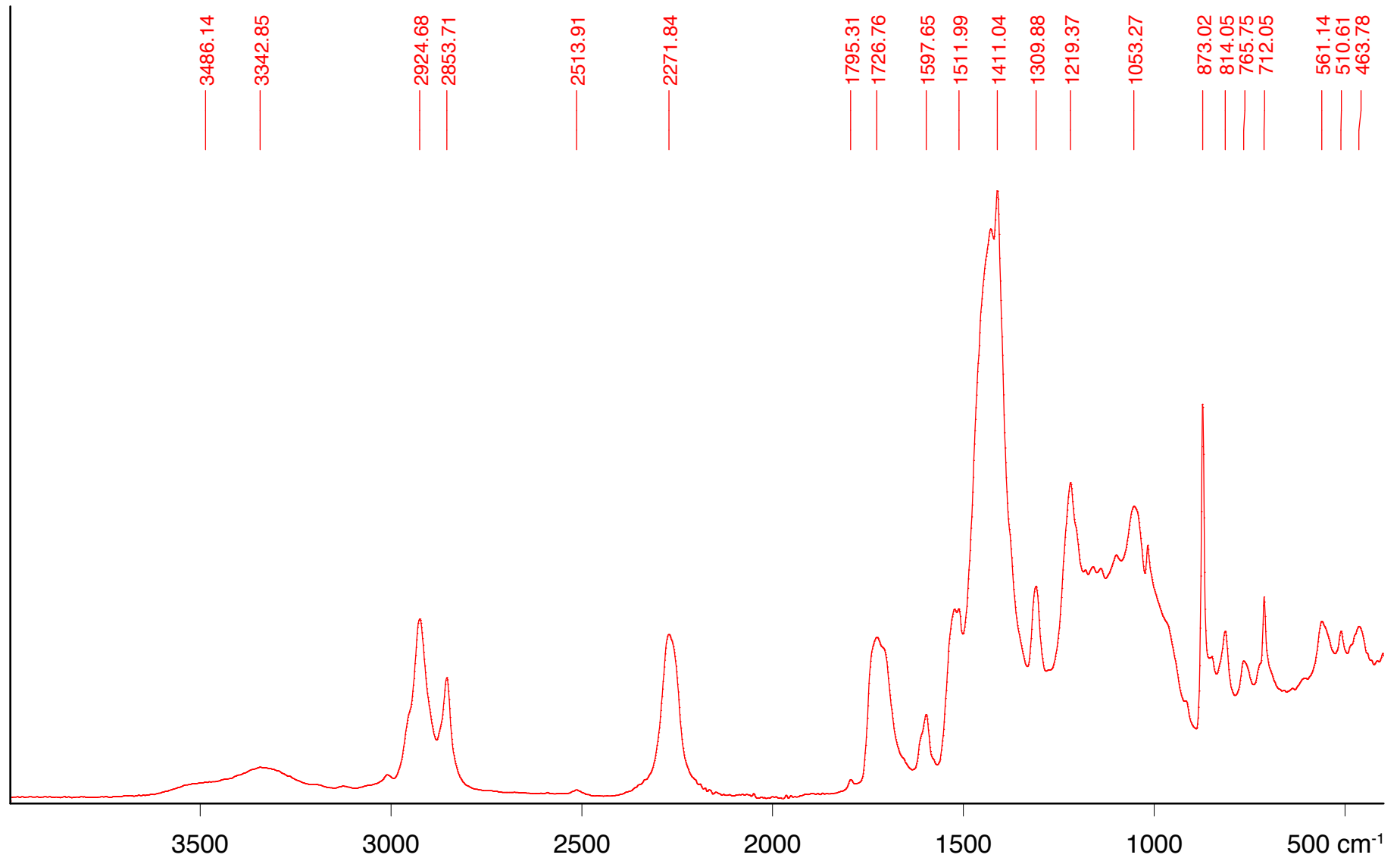


Polyester_Watte_weiß.0

Wattevlies Tangafill (Fa. Karstadt), weiß, weich

2012

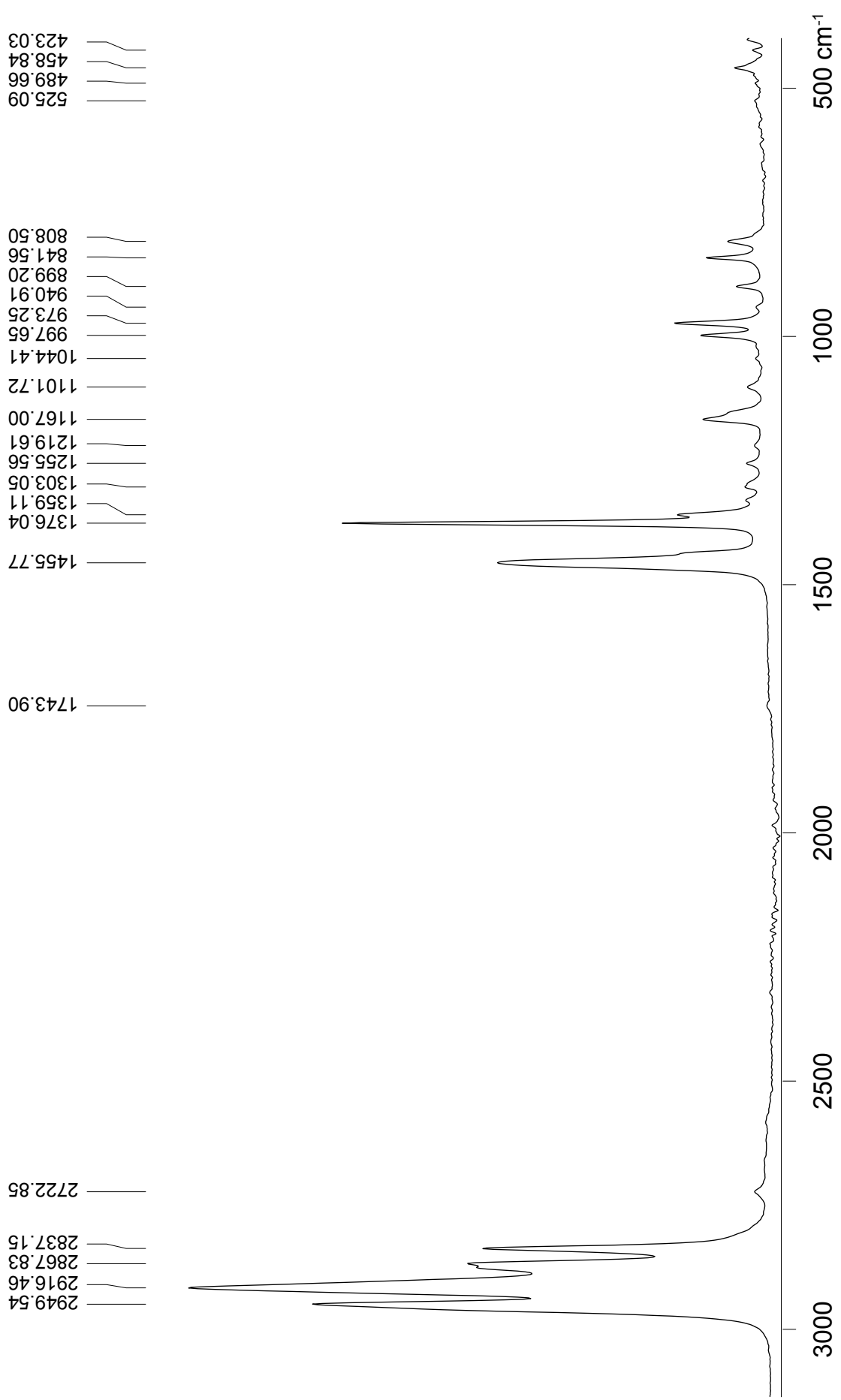
ATR

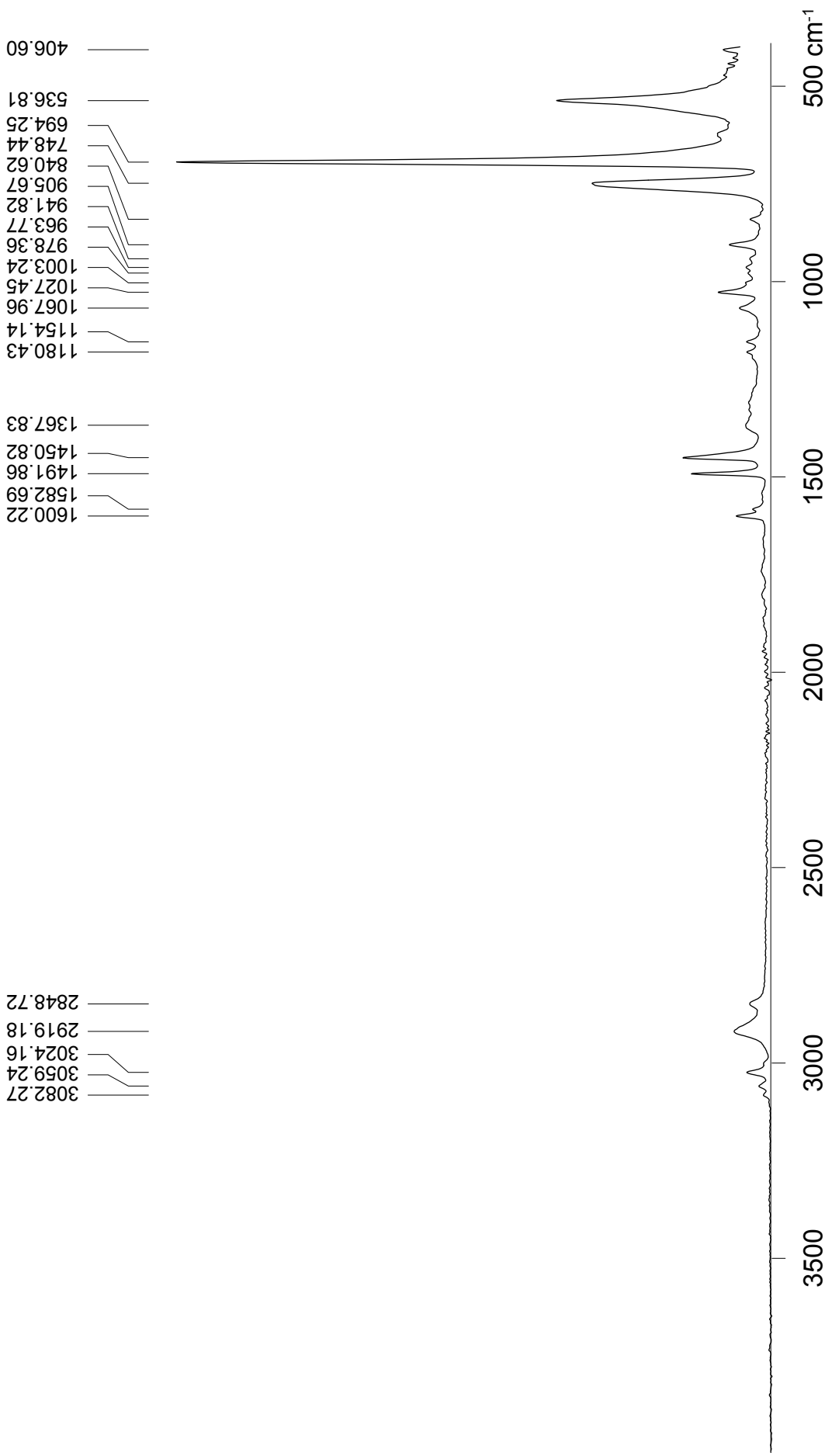


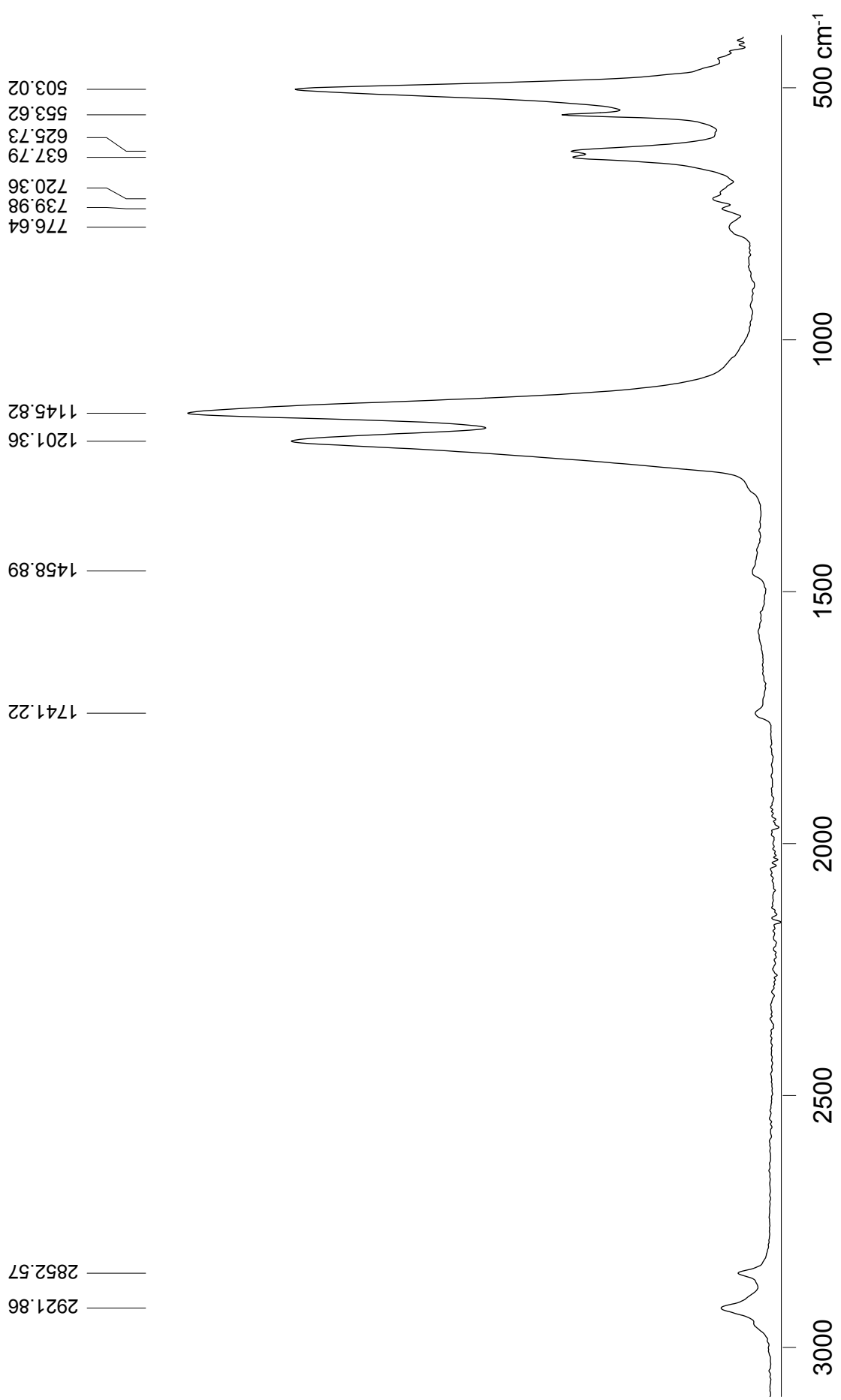
PonalDuo_PUR.0 Fa. Henkel, Reparaturspachtel, gelblich, fest

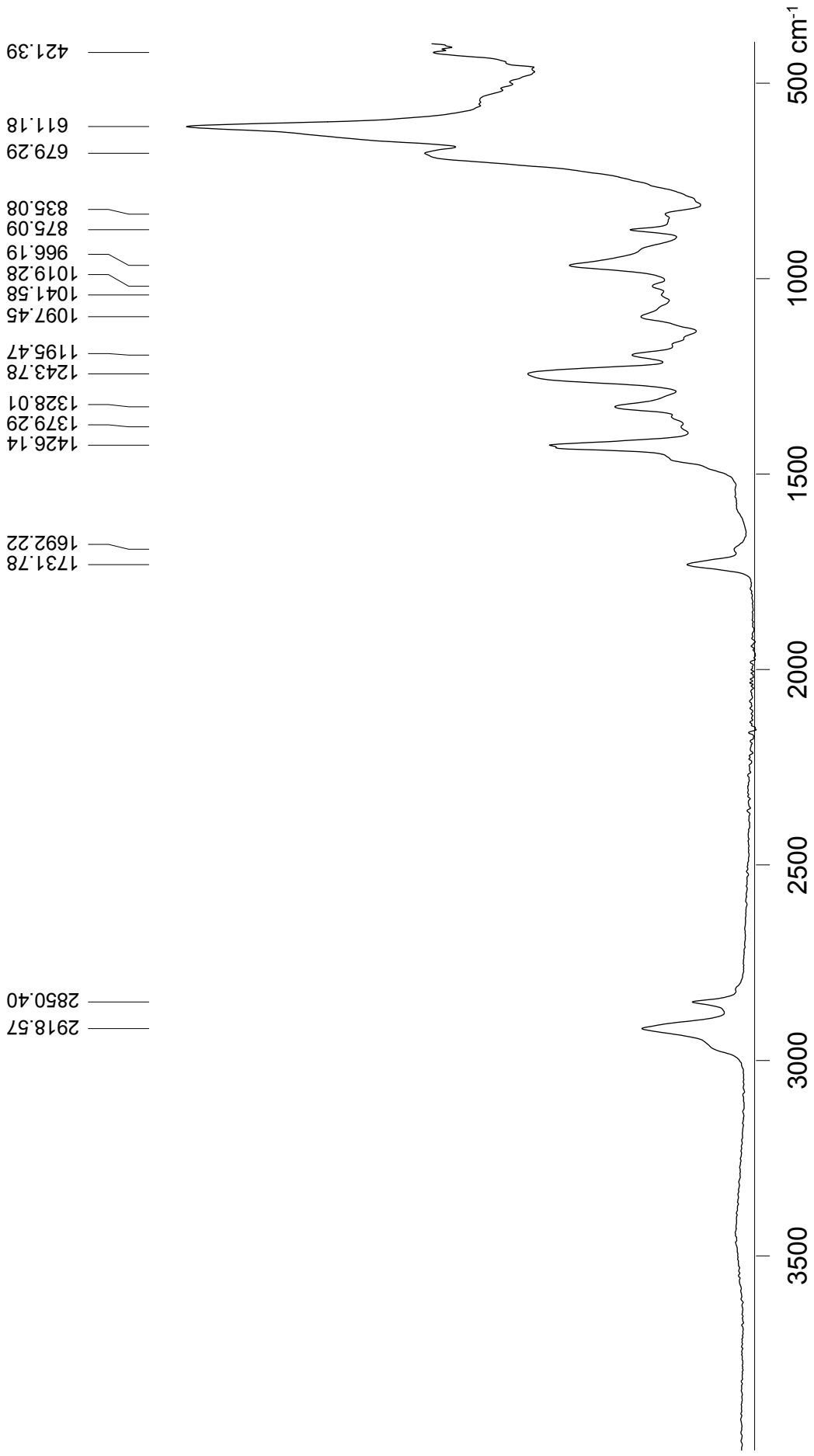
2013

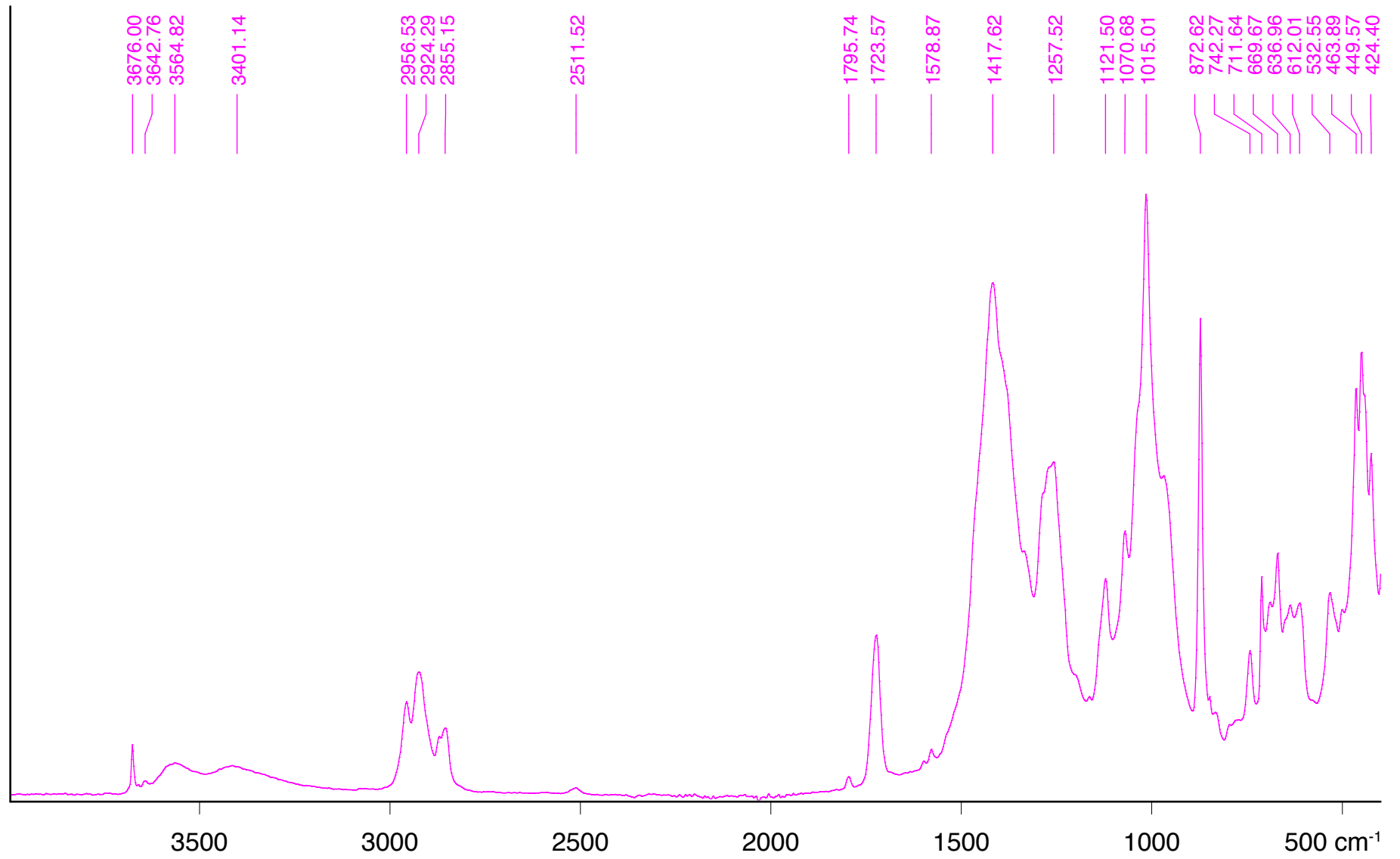
ATR



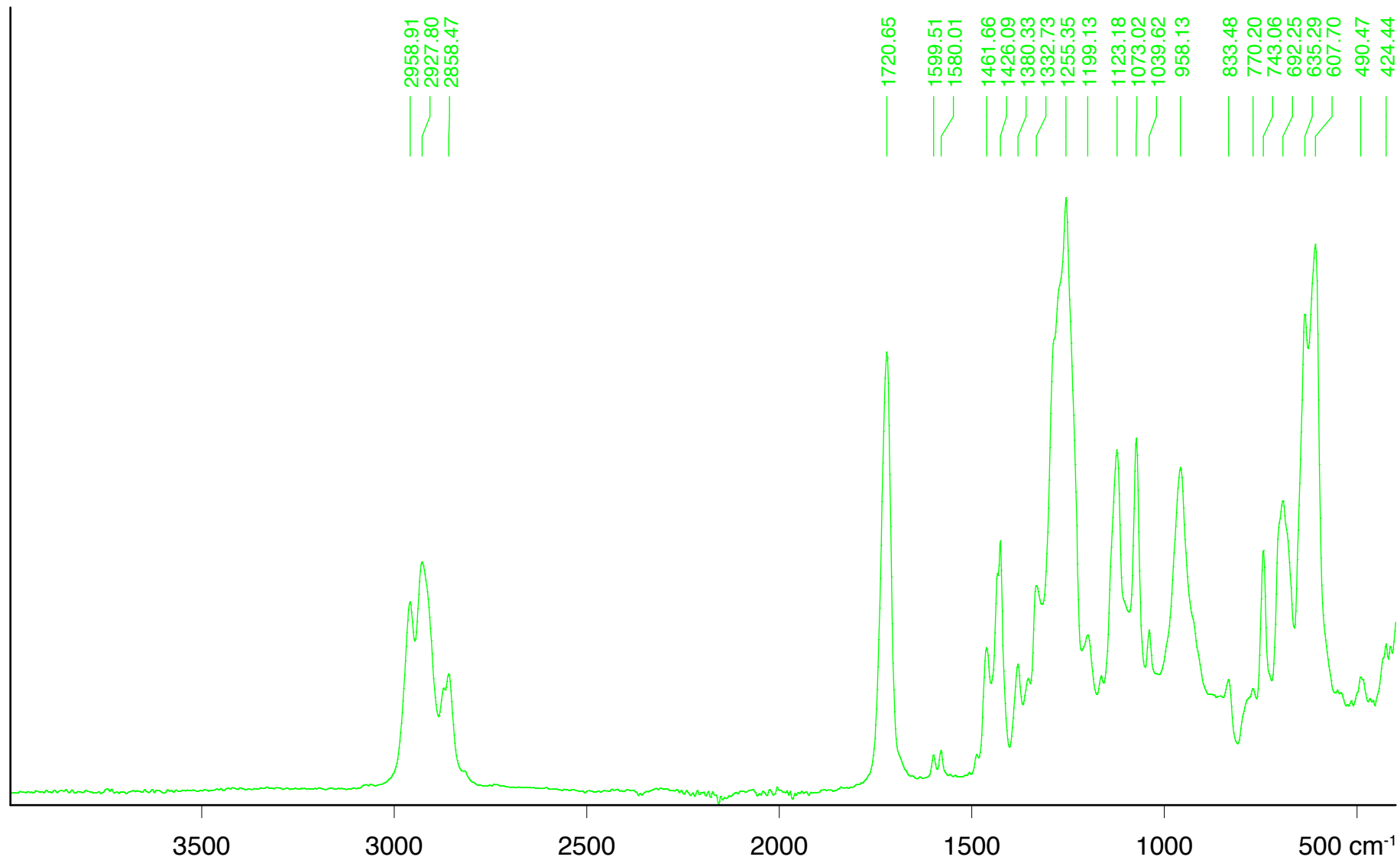






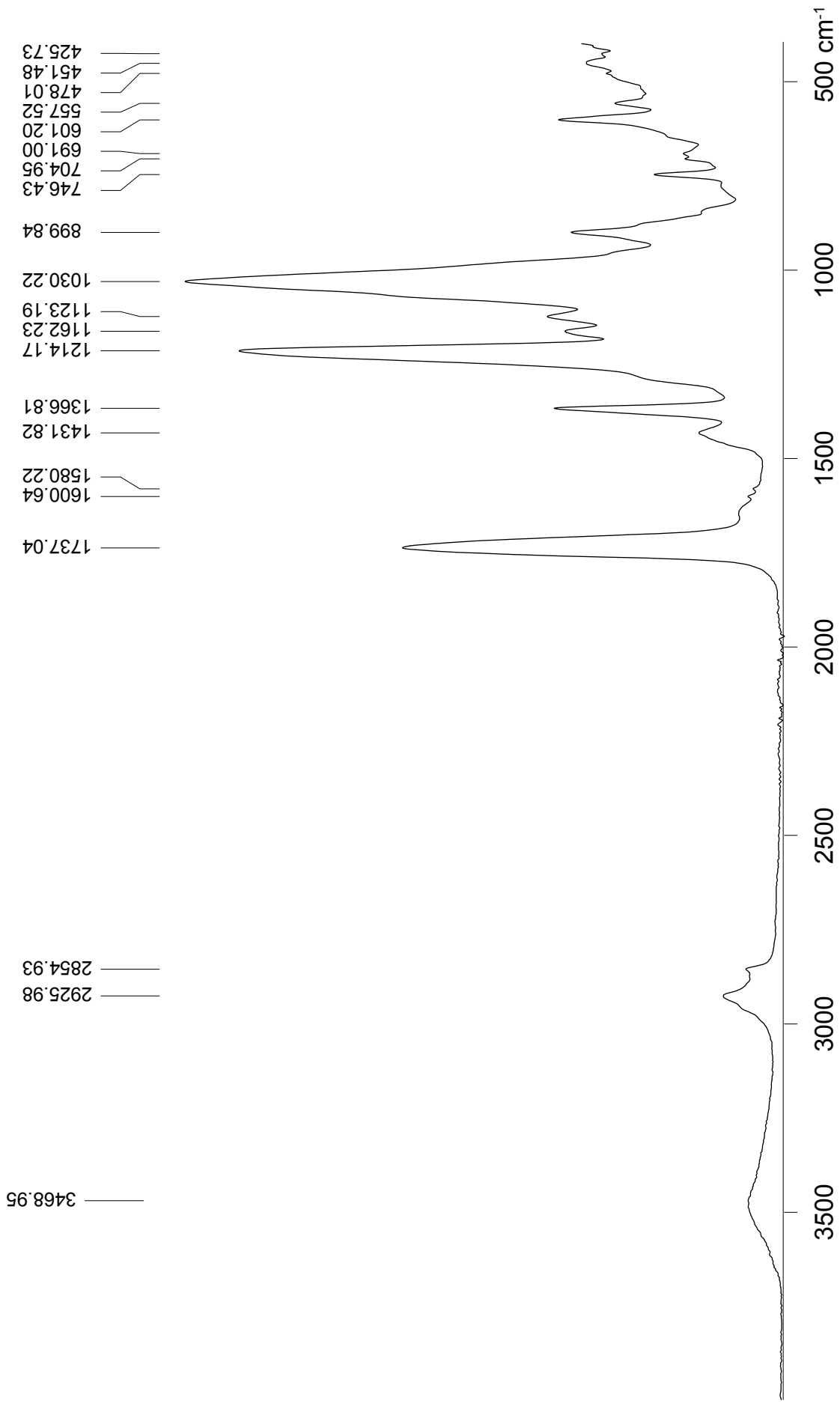


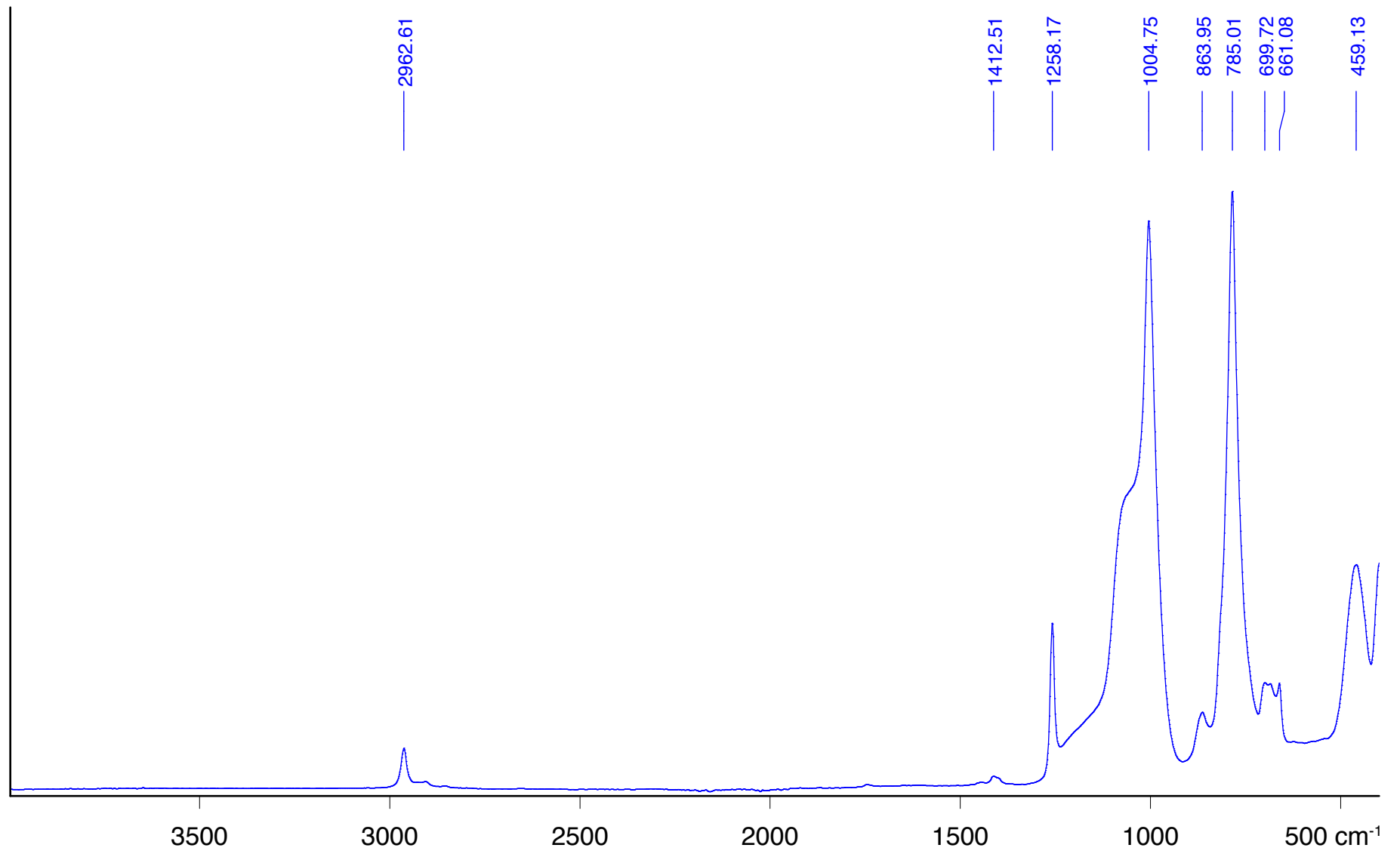
PVC_Kabelummantelung Schlauch, weich, grau, opak 2014 ATR



PVC_Folie.0 Folie, weich, transparent, farblos

2014 ATR

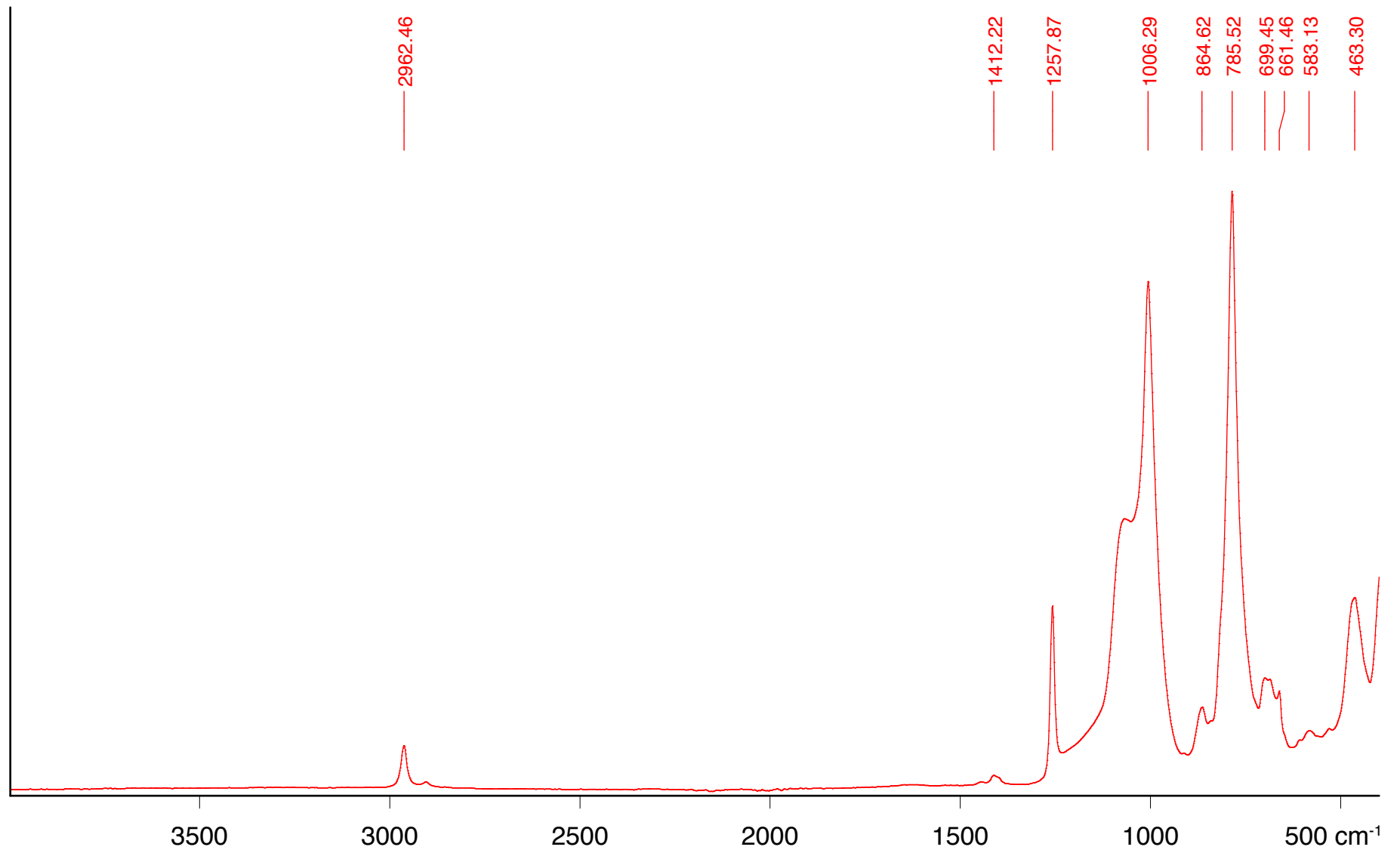




Silikon_Backfolie.0

Folie, Fa. Rossmann, rot, opak

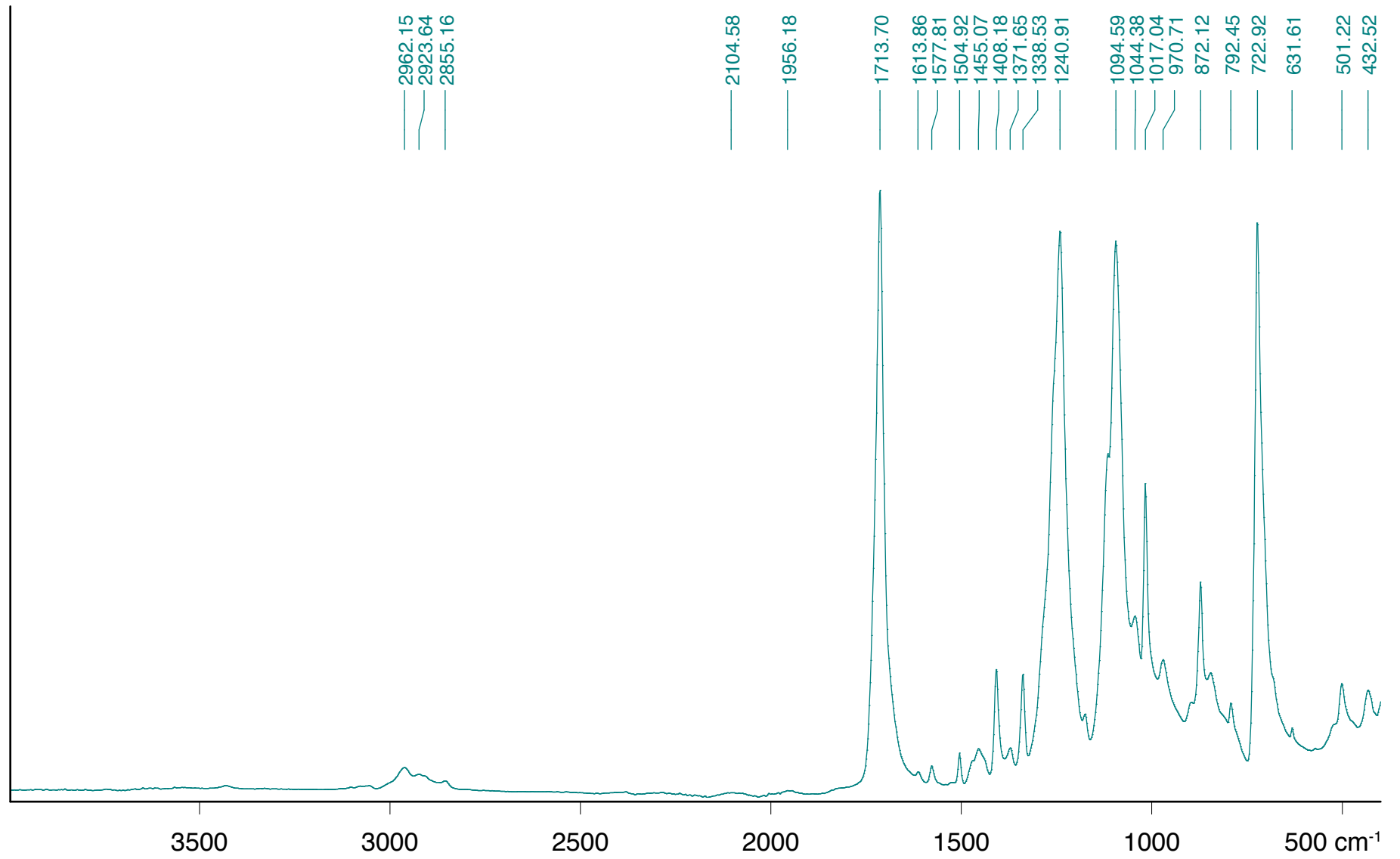
2010 ATR



Silikon_orange.0 Rebound 25 brush-on-Silicone-Rubber, Fa. KauPo, orange, opak

2010

ATR

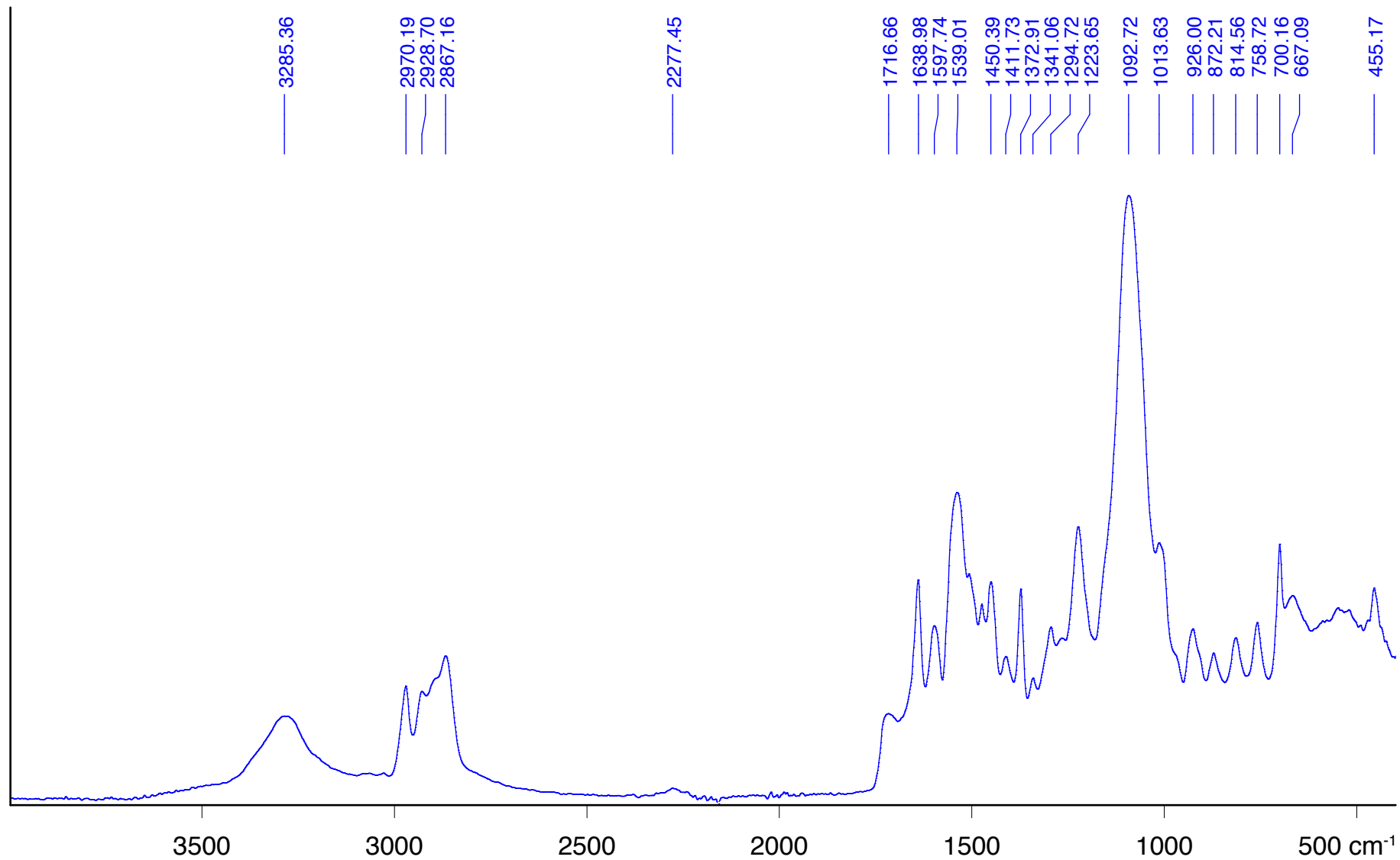


Spueliflasche_PET.0

Spülmittelflasche, Fa. Frosch, transparent, farblos

2014

ATR

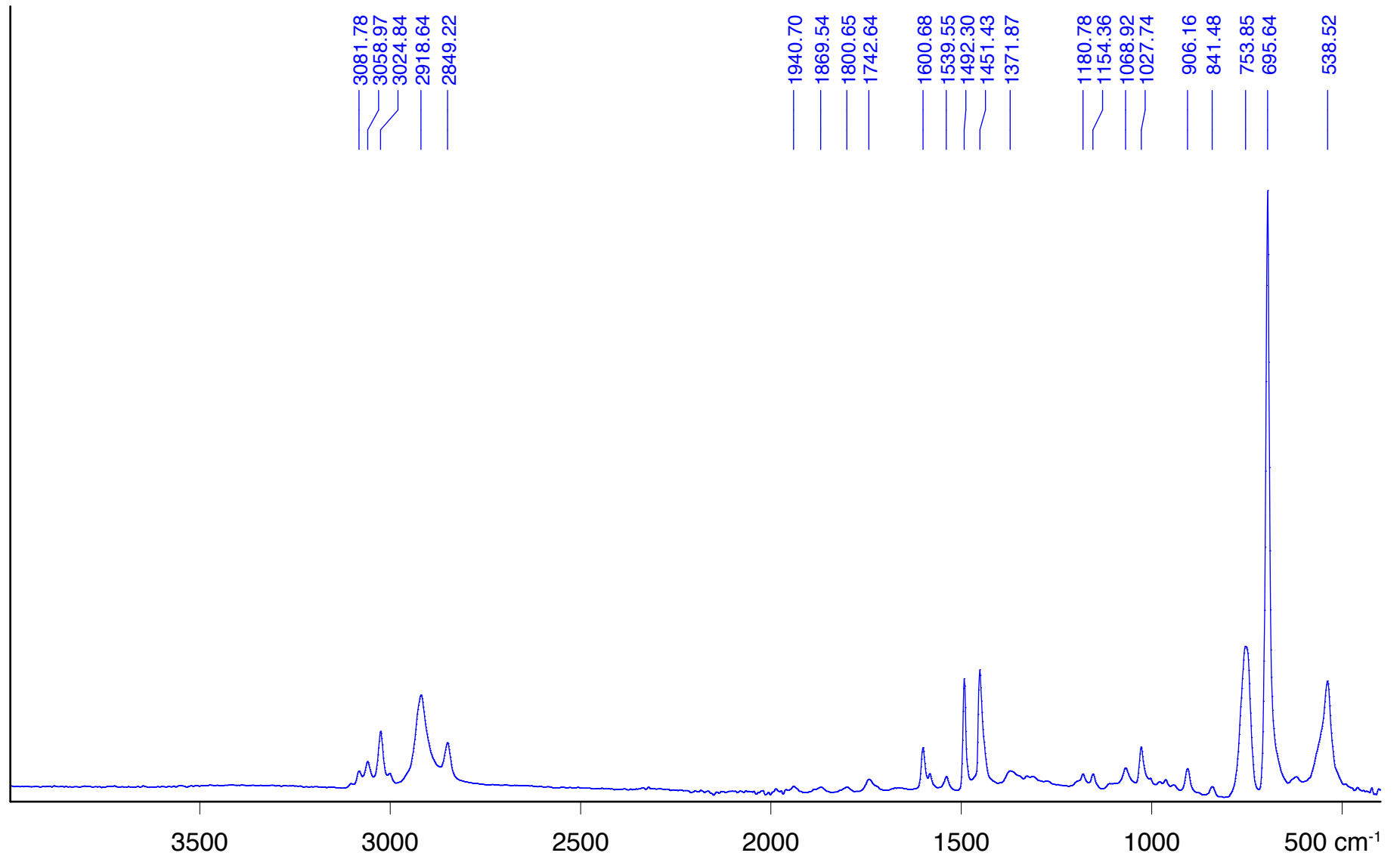


Spuelschwamm.0

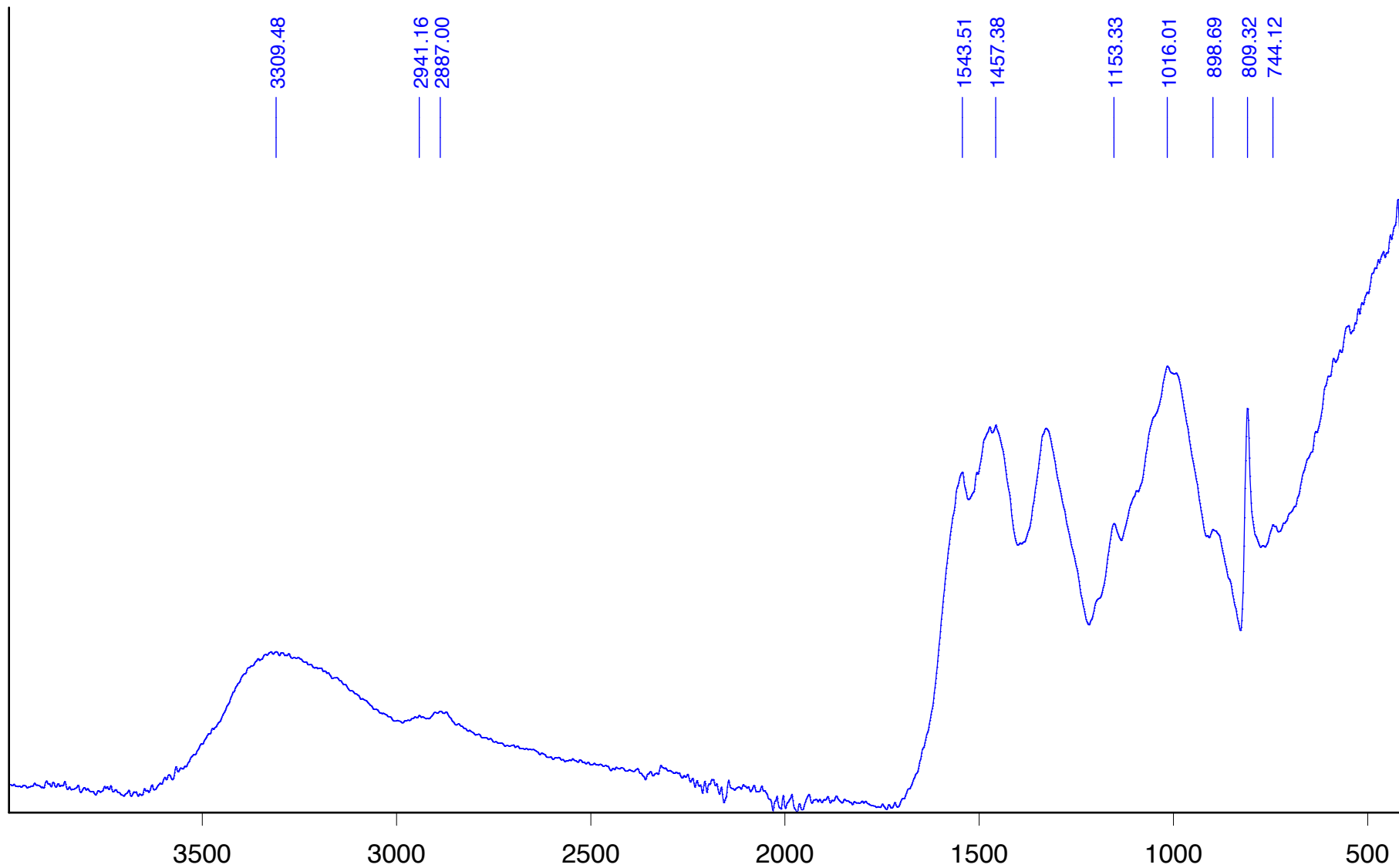
Fa. dm, Schaum, gelb, opak

2013

ATR



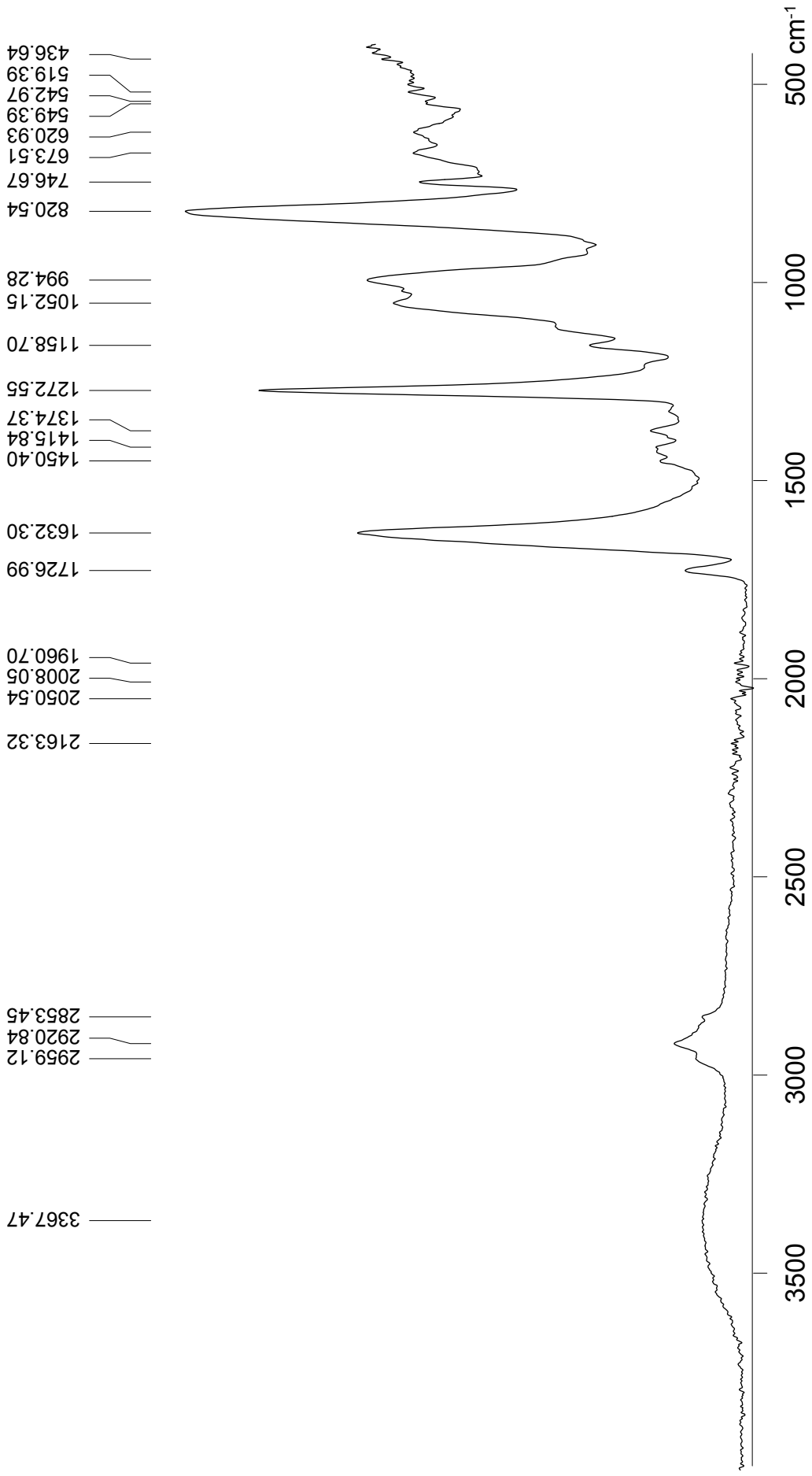
Styropor.0 Schaumblock, weiß, opak 2013 ATR

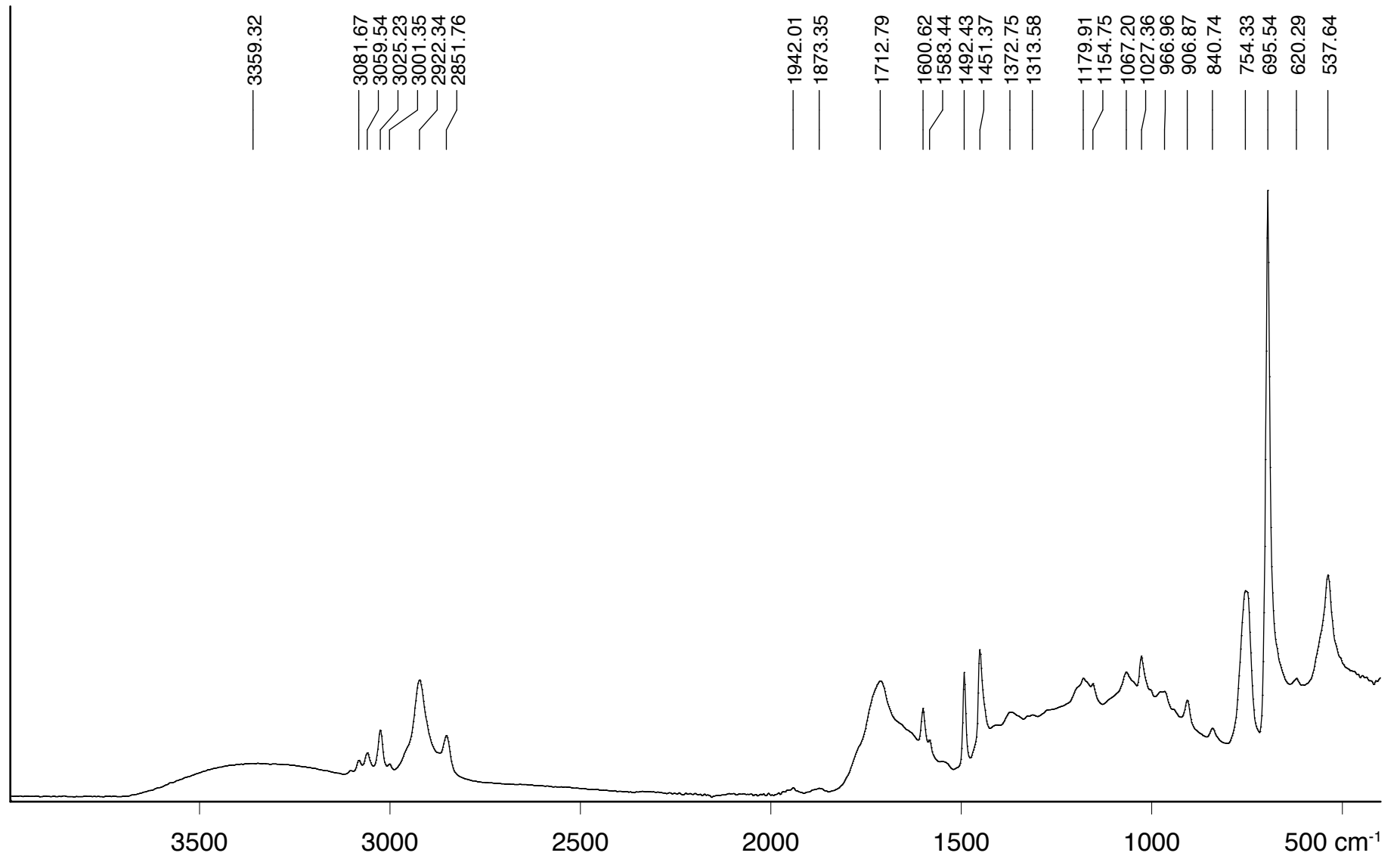


Tasse_Melamin.0 Campingtasse PS Melamin5150/1, hellblau, opak

1960er

ATR



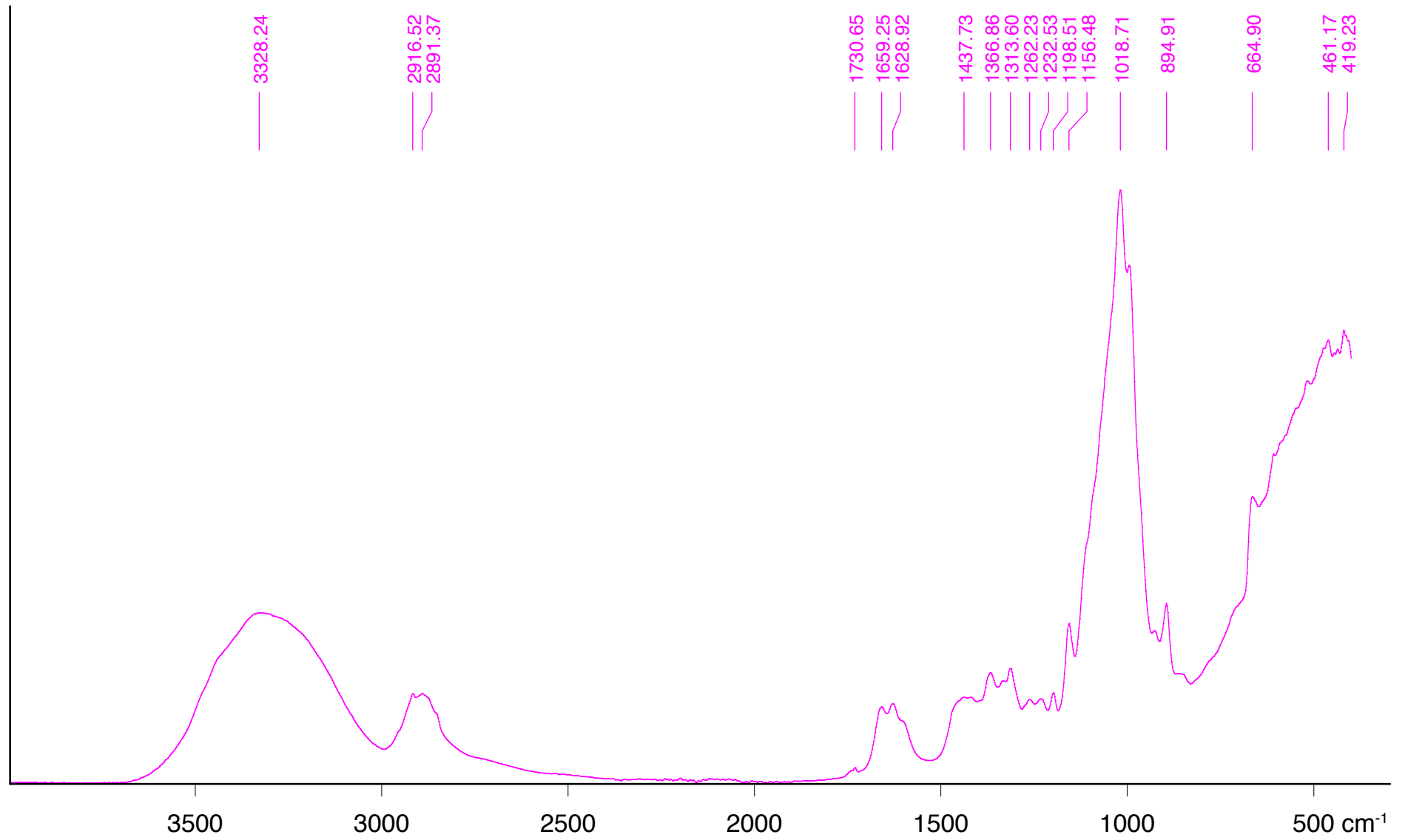


Unbekannt_1995farblos_gegilbt_fest

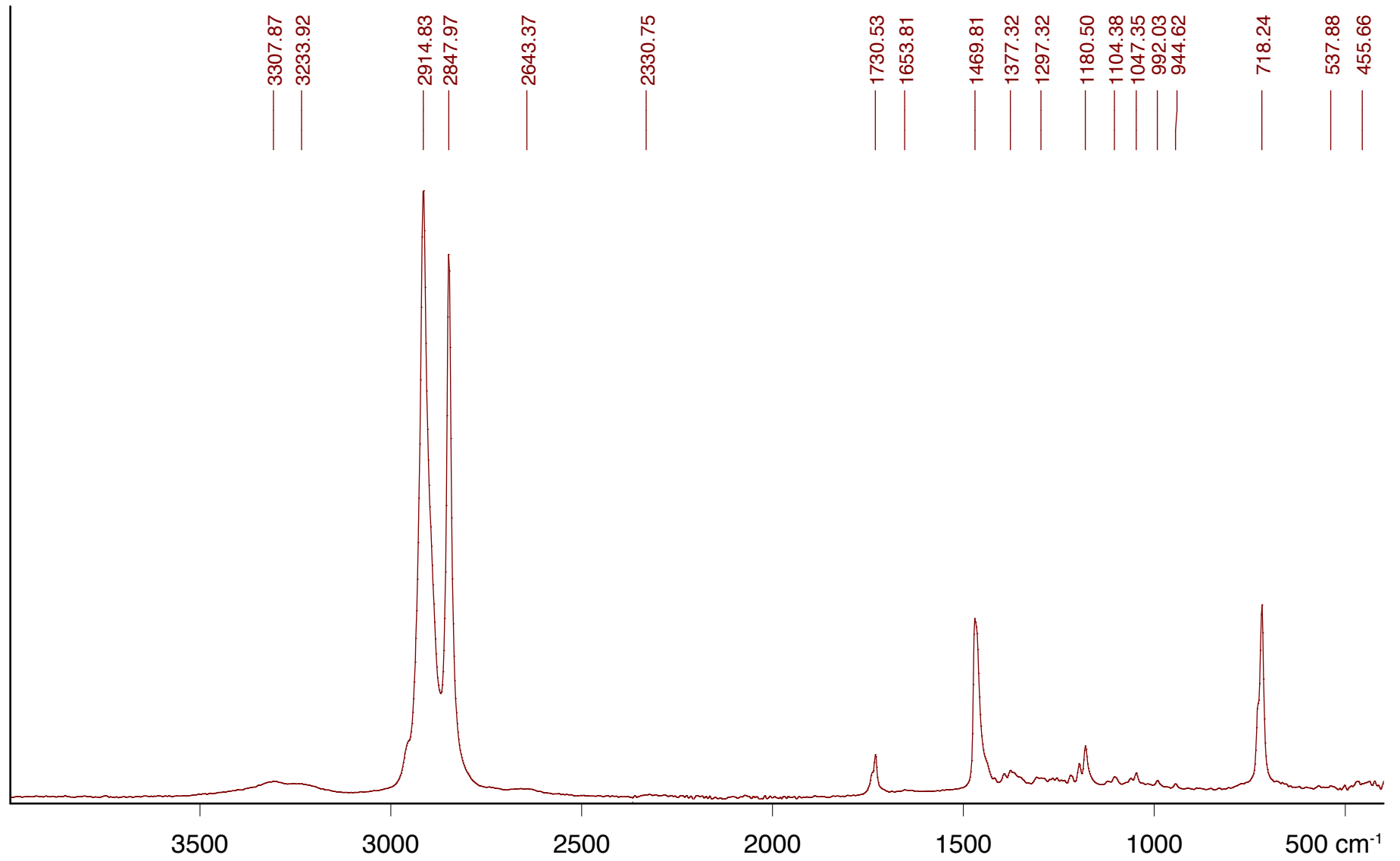
Lampensteg, gealtert, brüchig

1995

ATR



Unbekannt_Folie_transparent_farblos.0 Lebensmitteltüte, farblos, transparent 2014 ATR

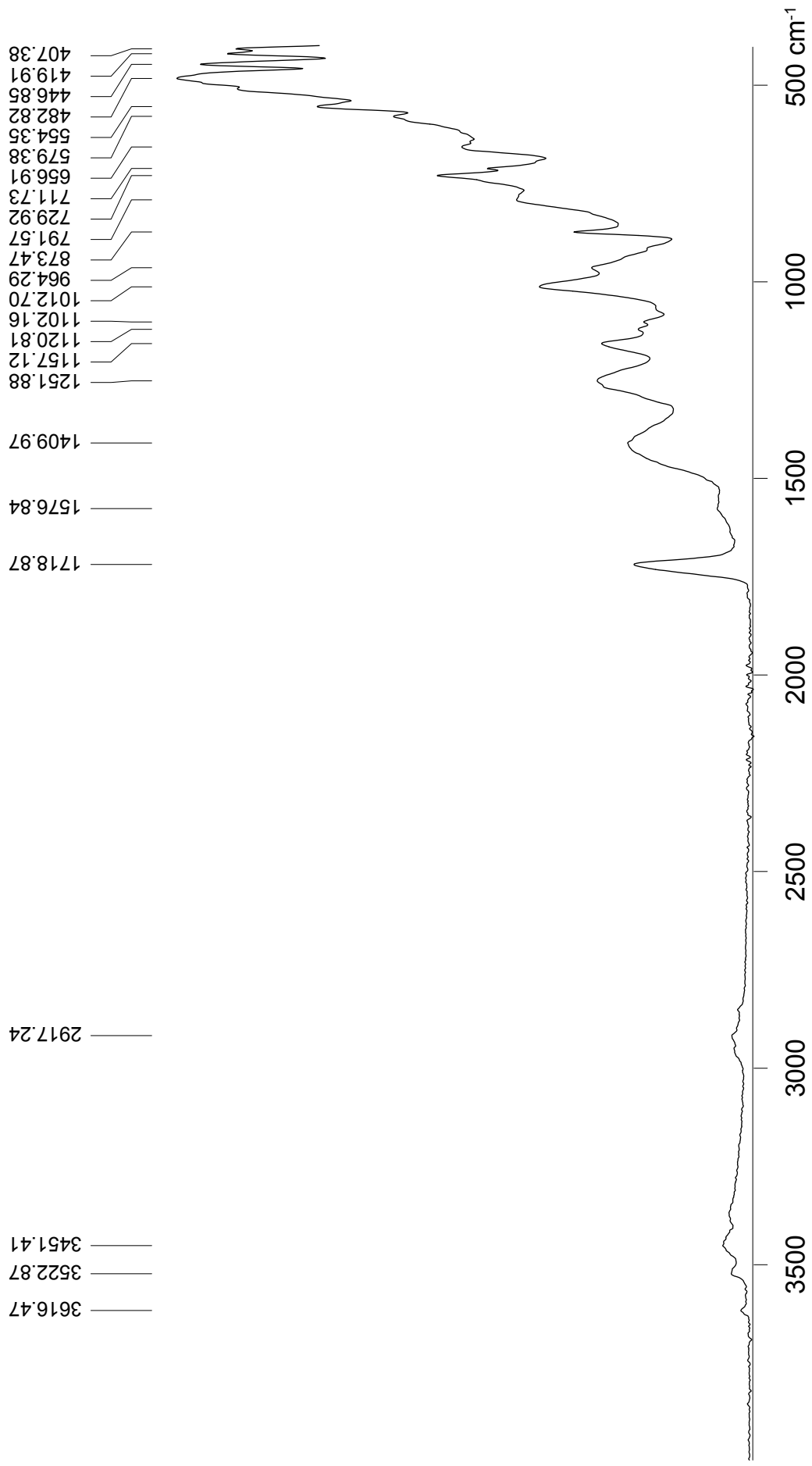


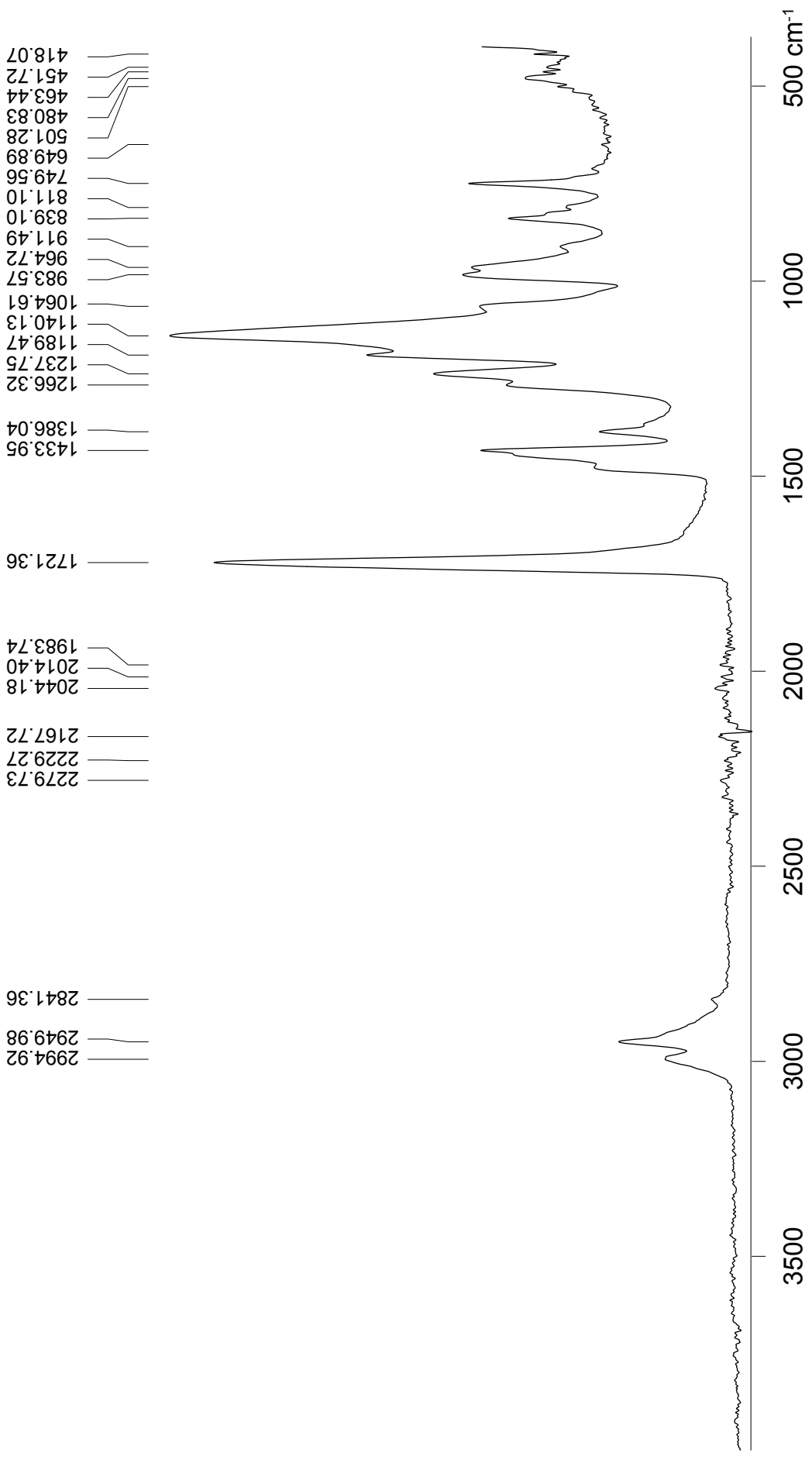
Unbekannt_Schaum_farblos_transparent.0

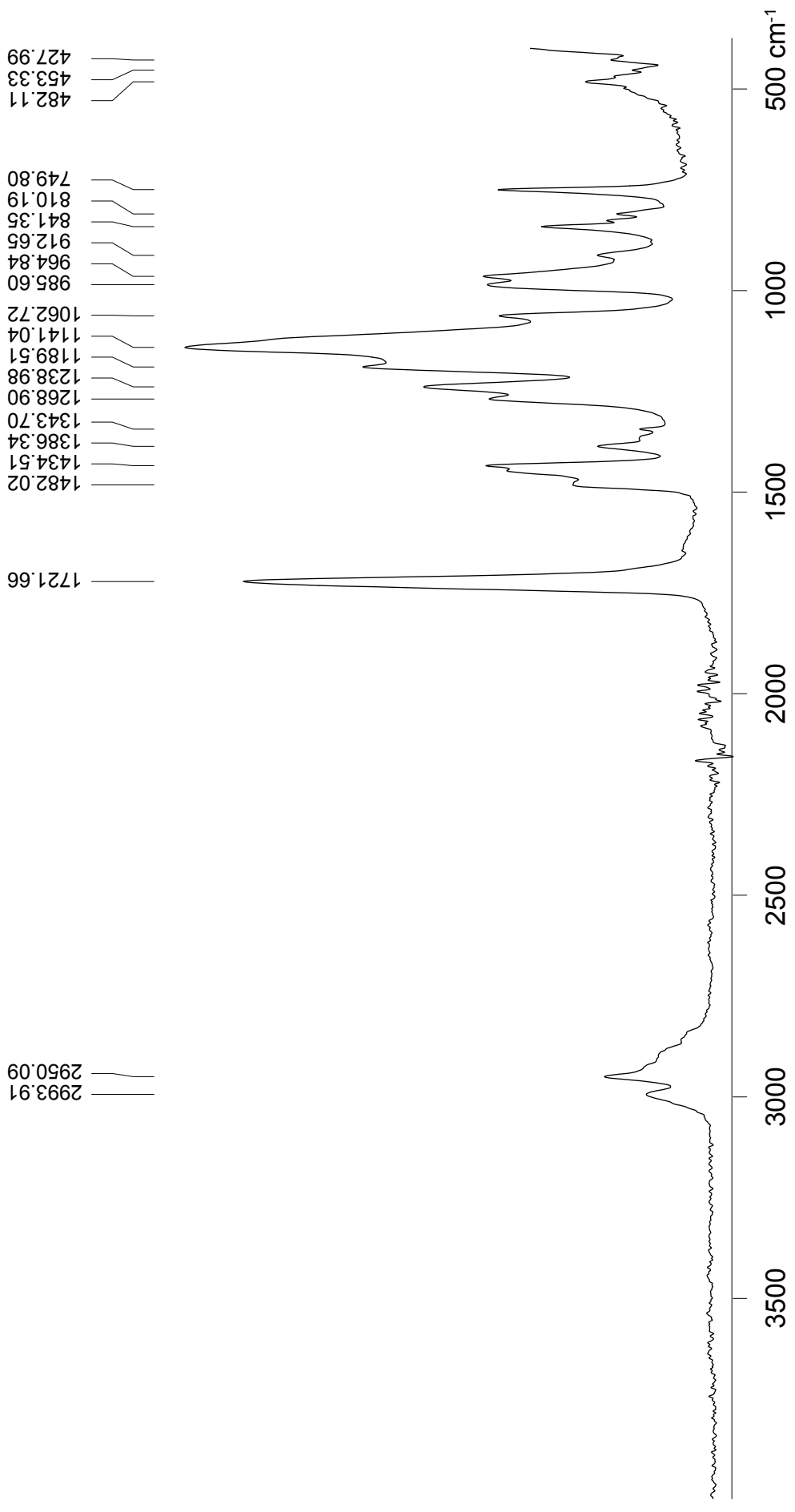
Verpackungsschaum, farblos, transparent, fest

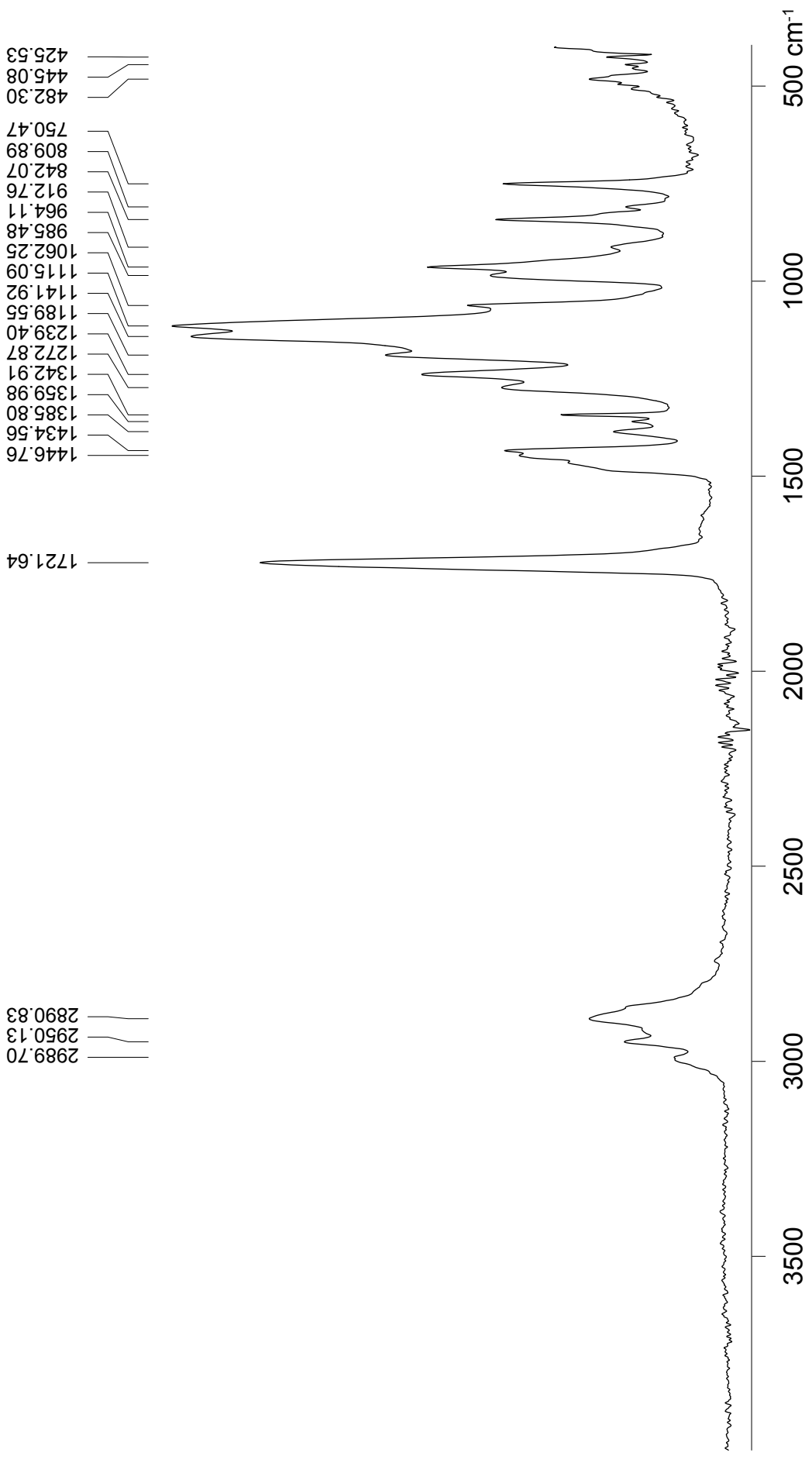
2014

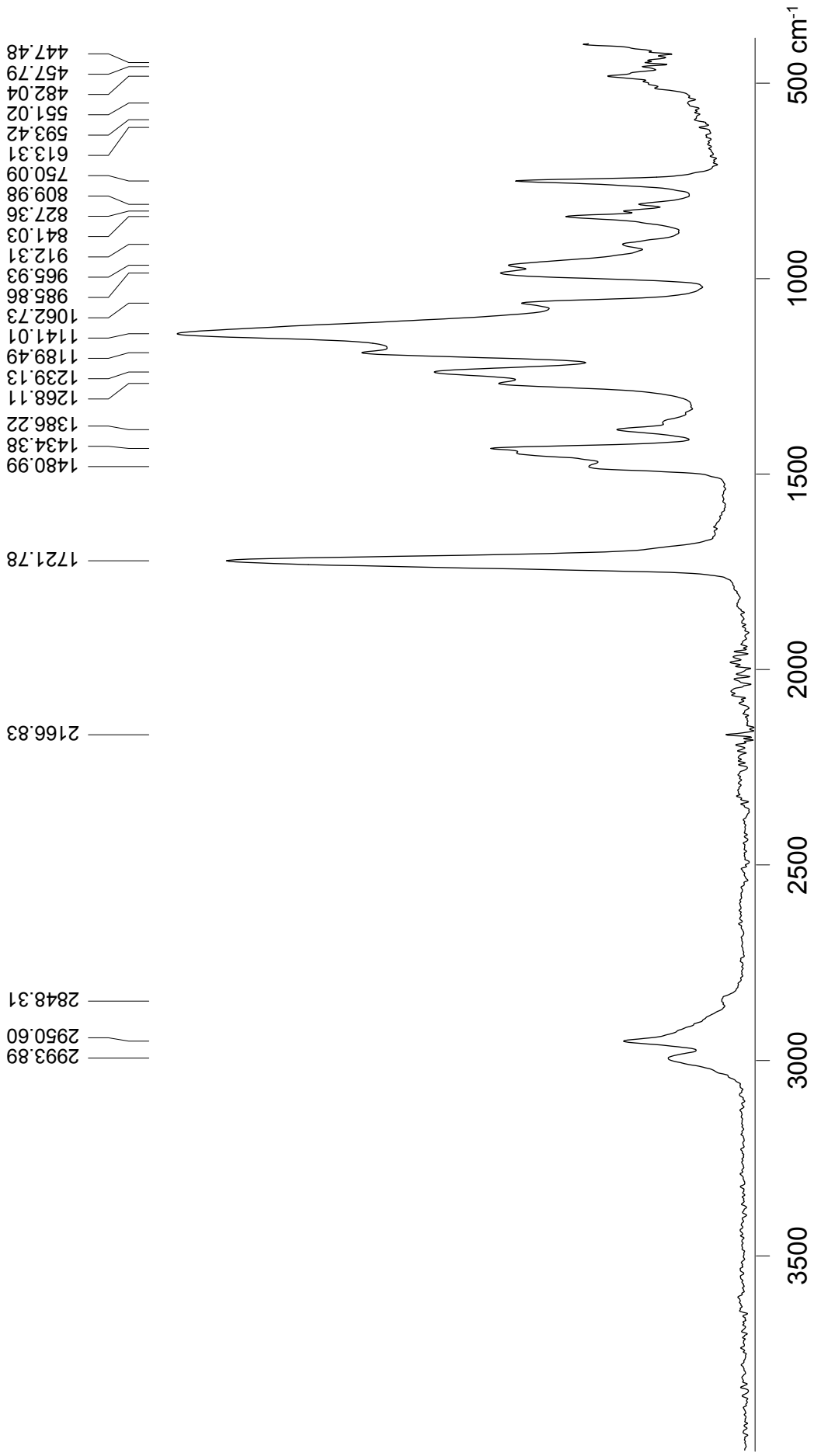
ATR

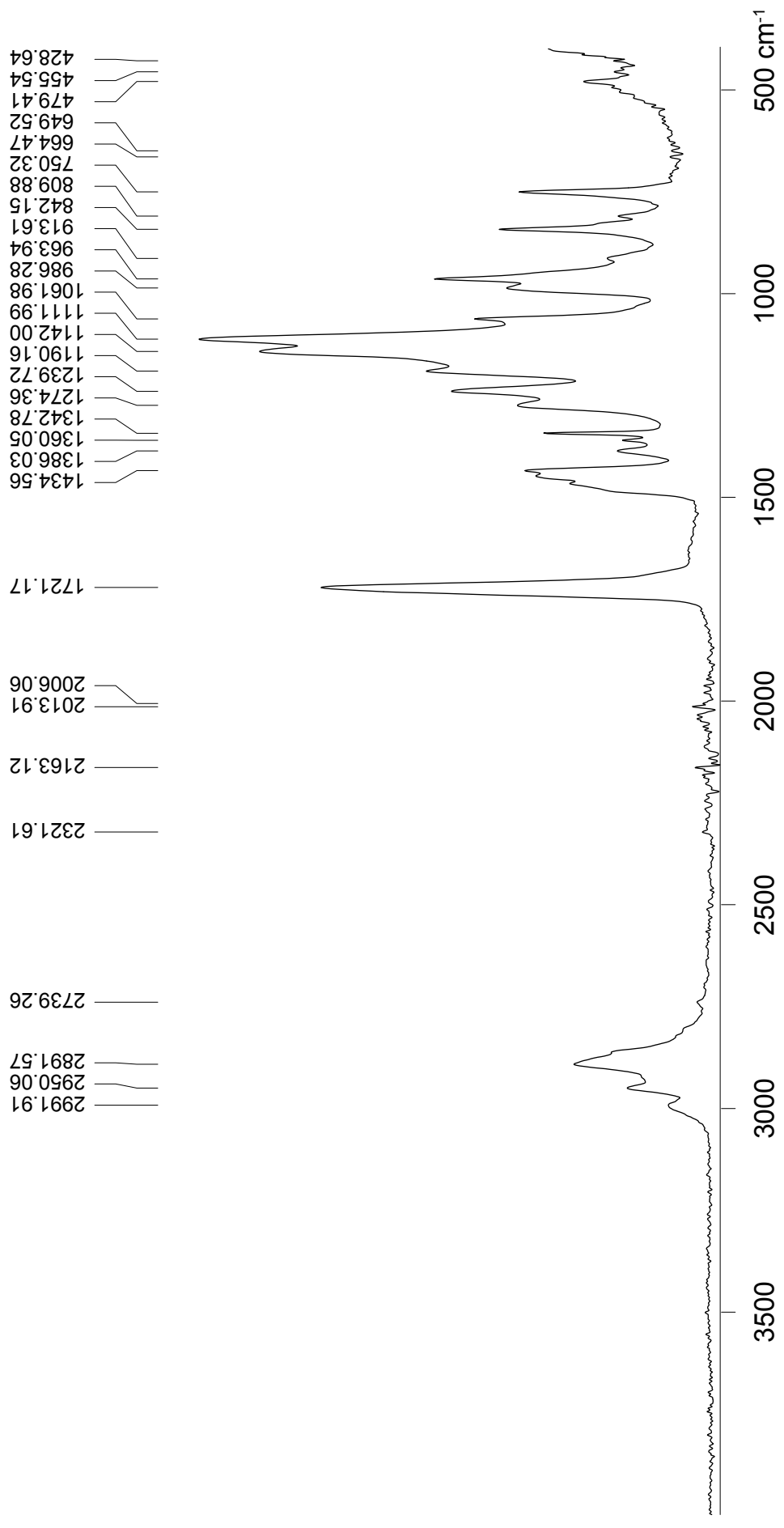


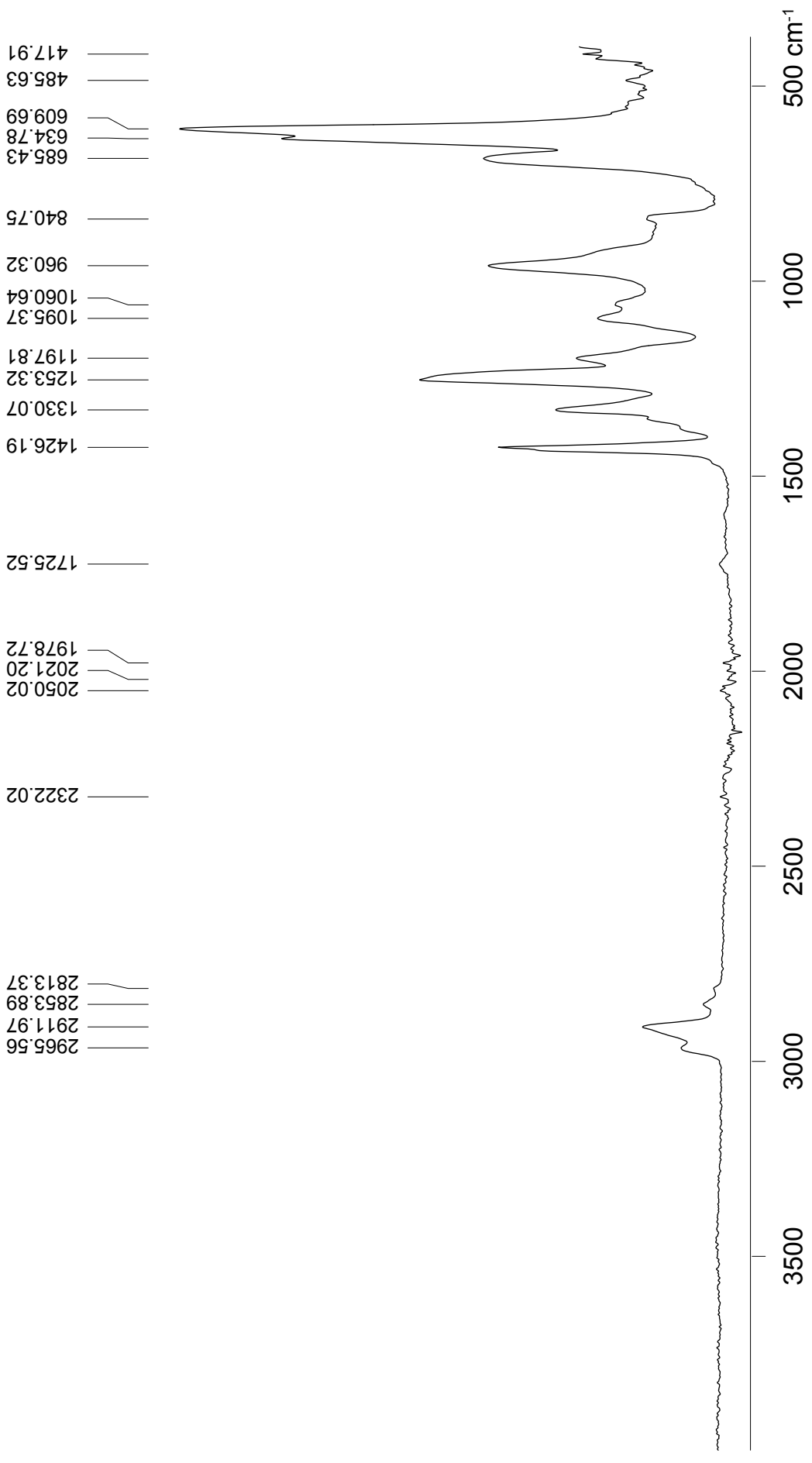


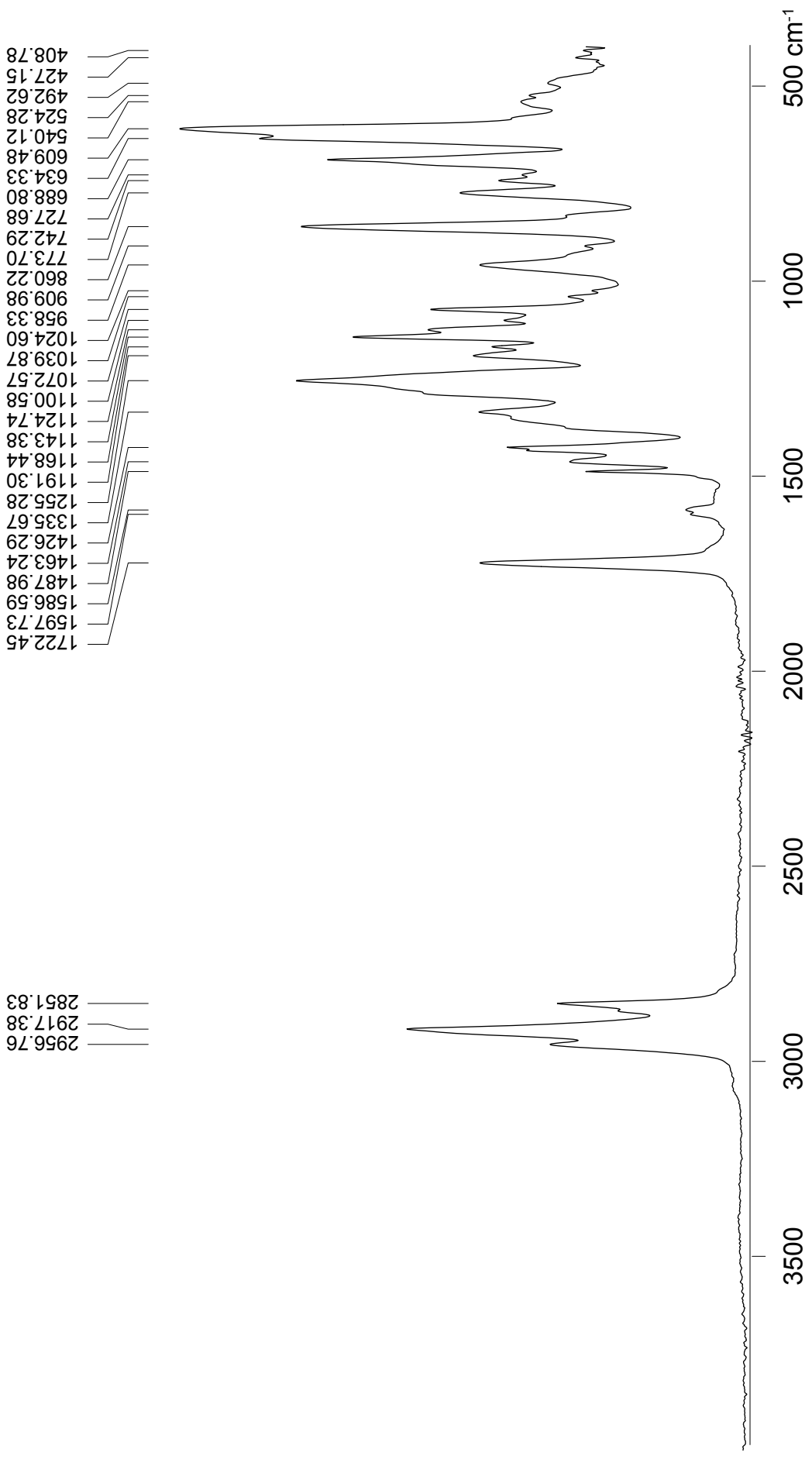


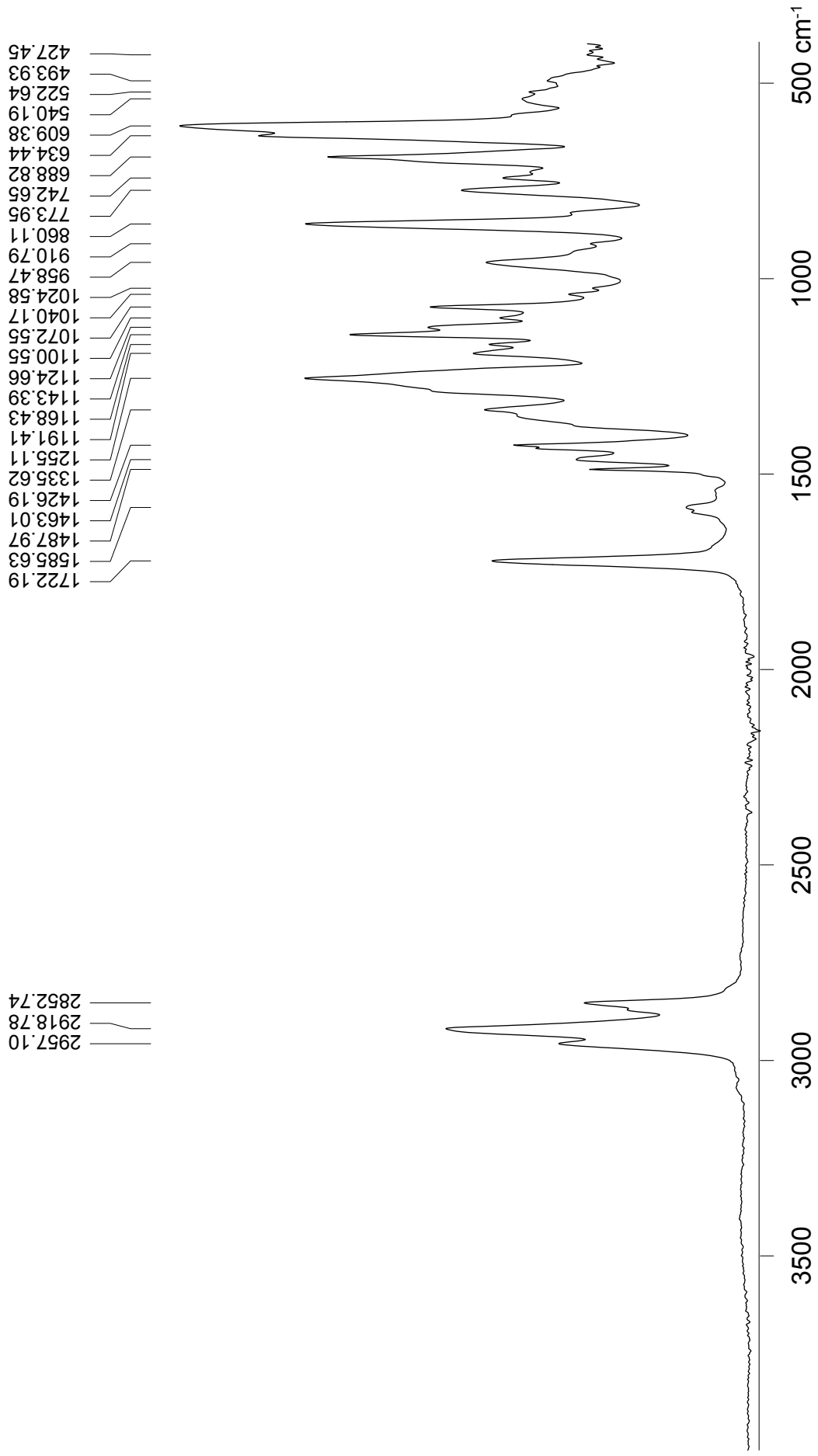


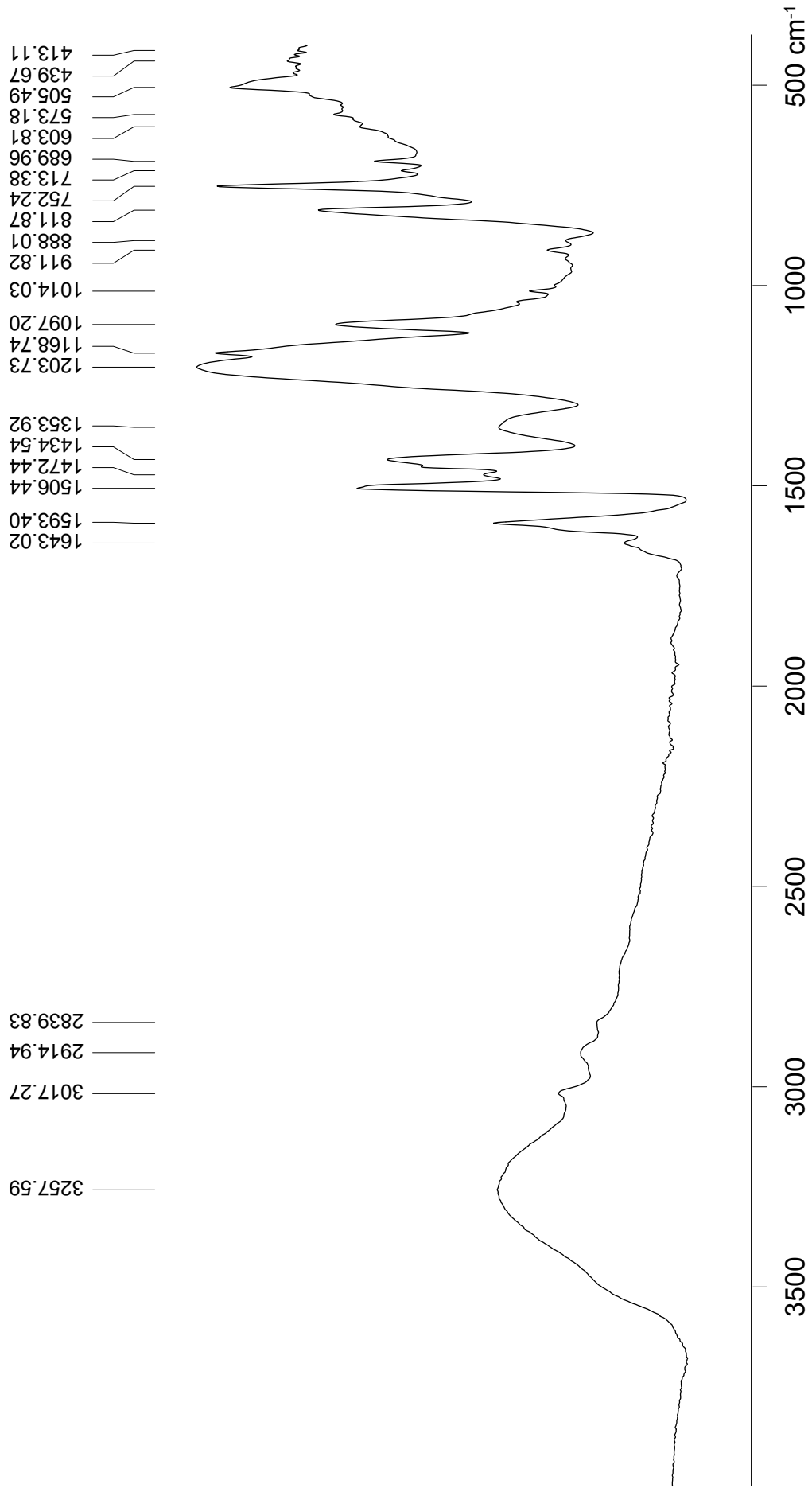


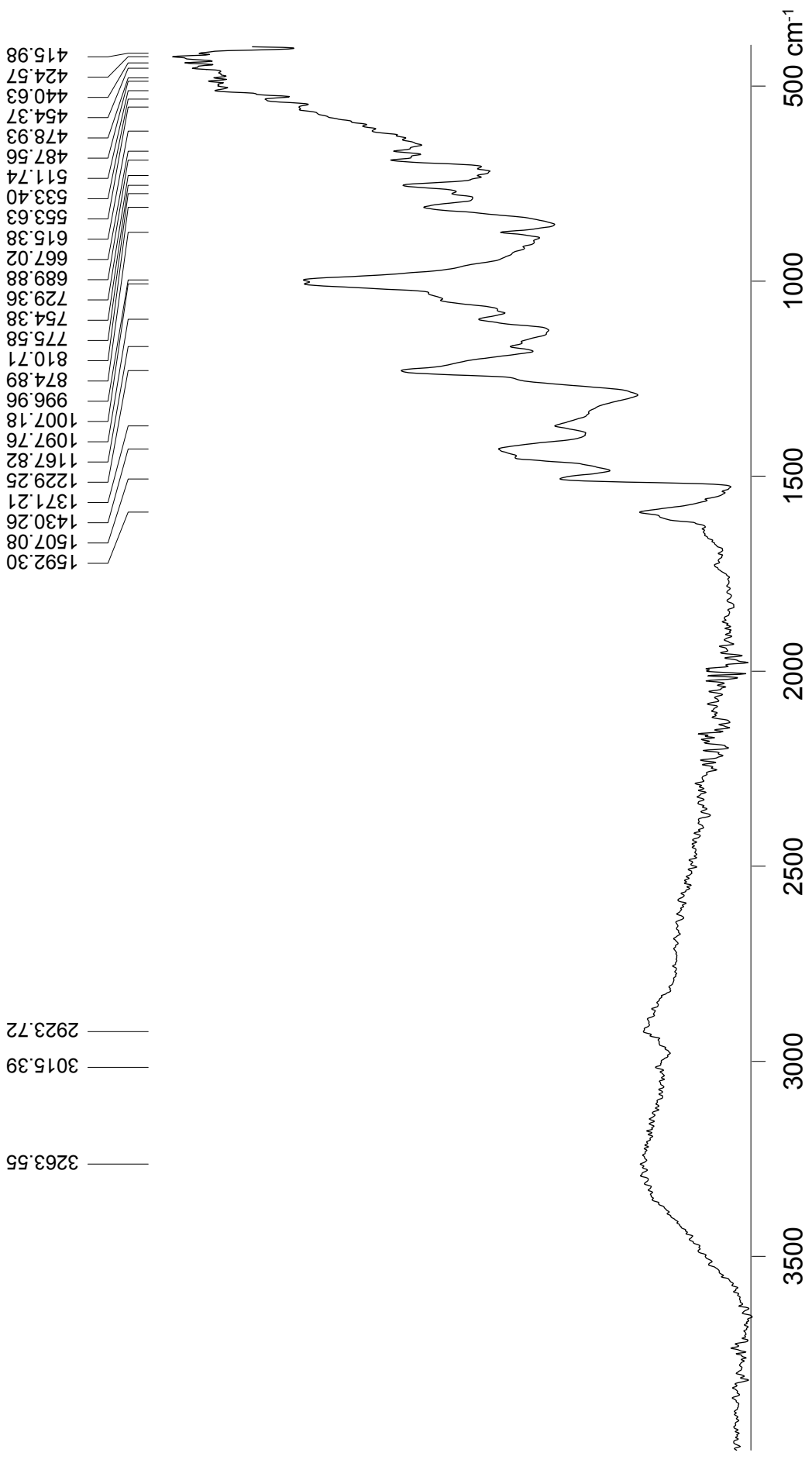


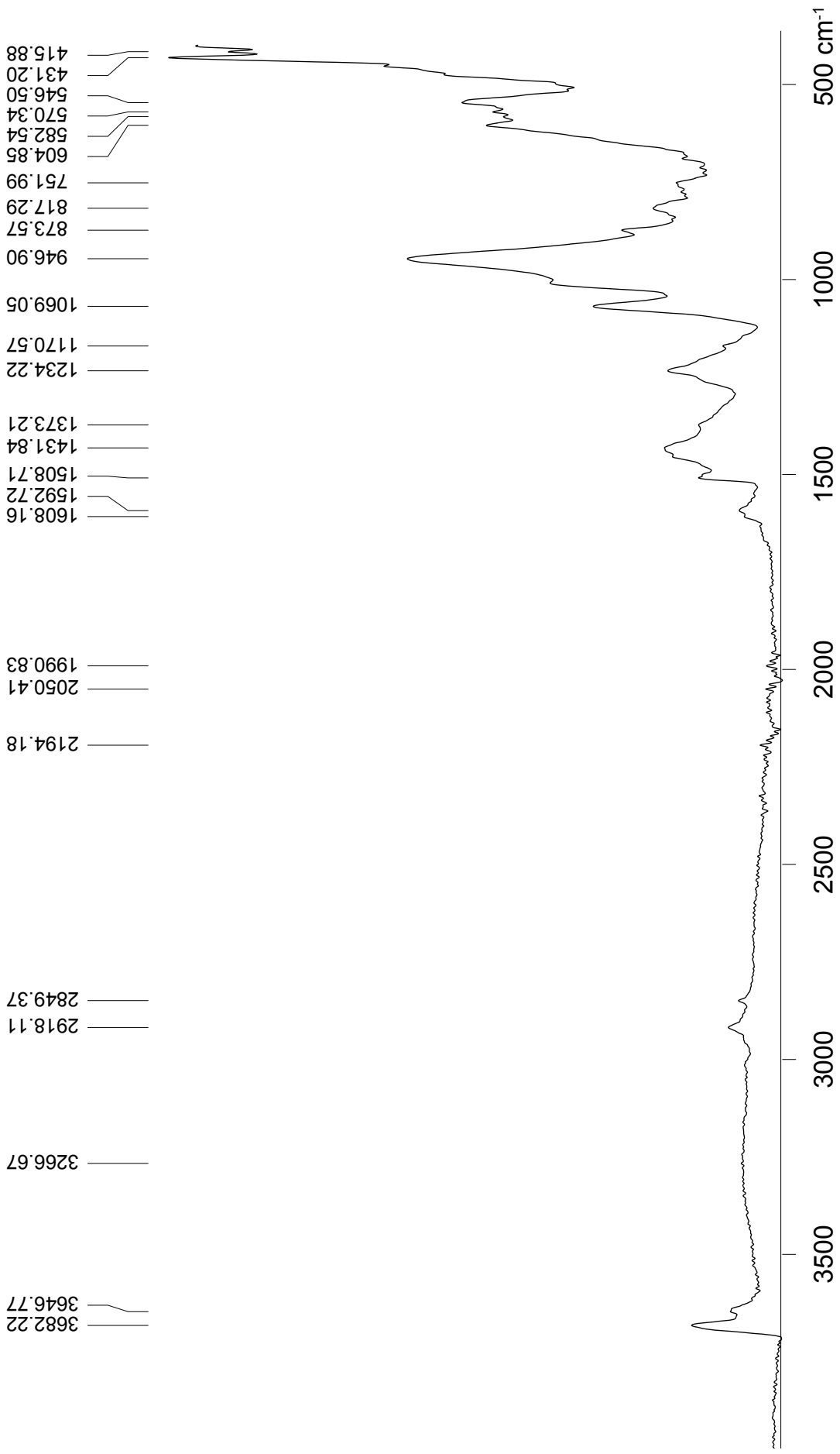


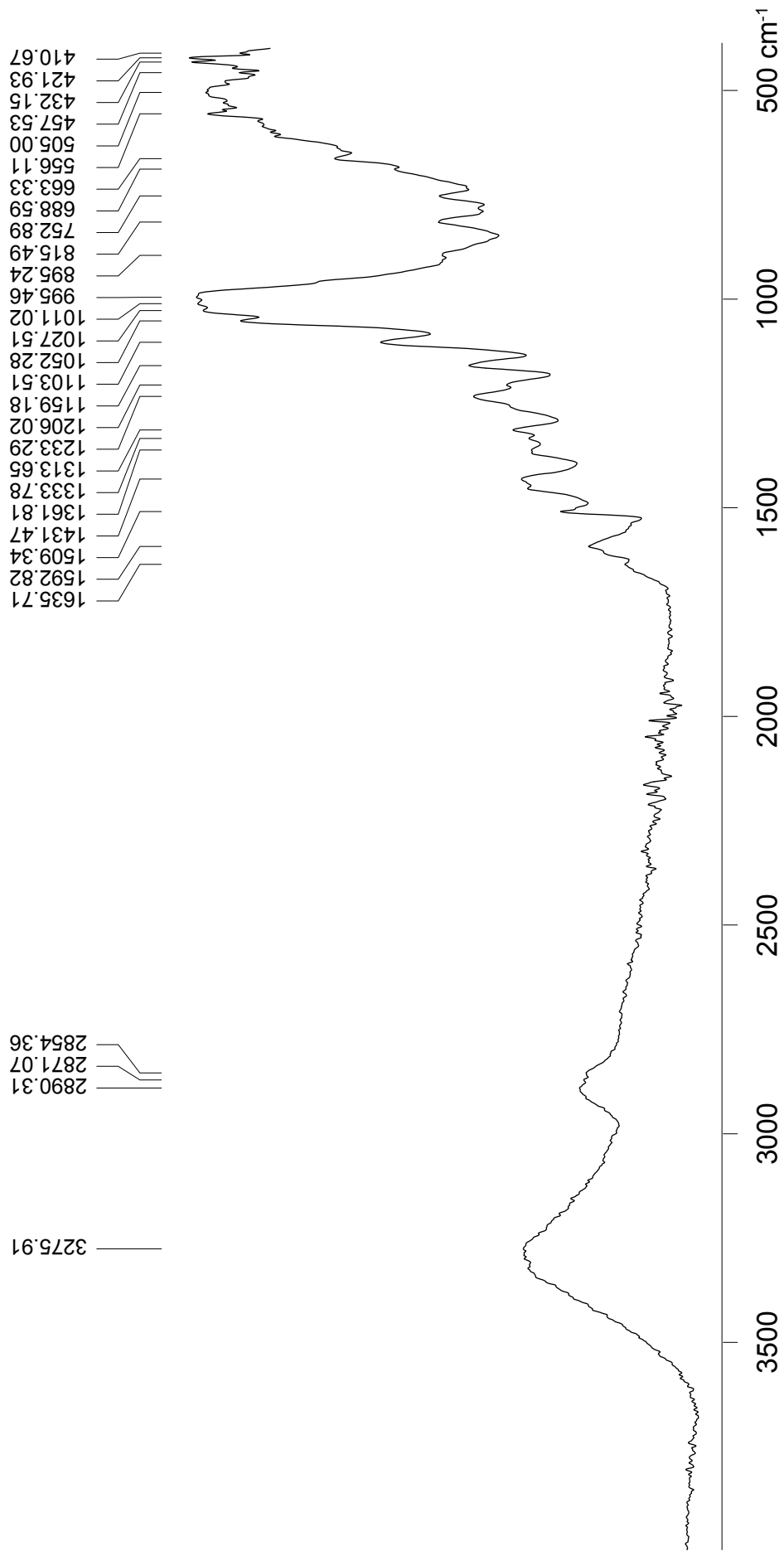


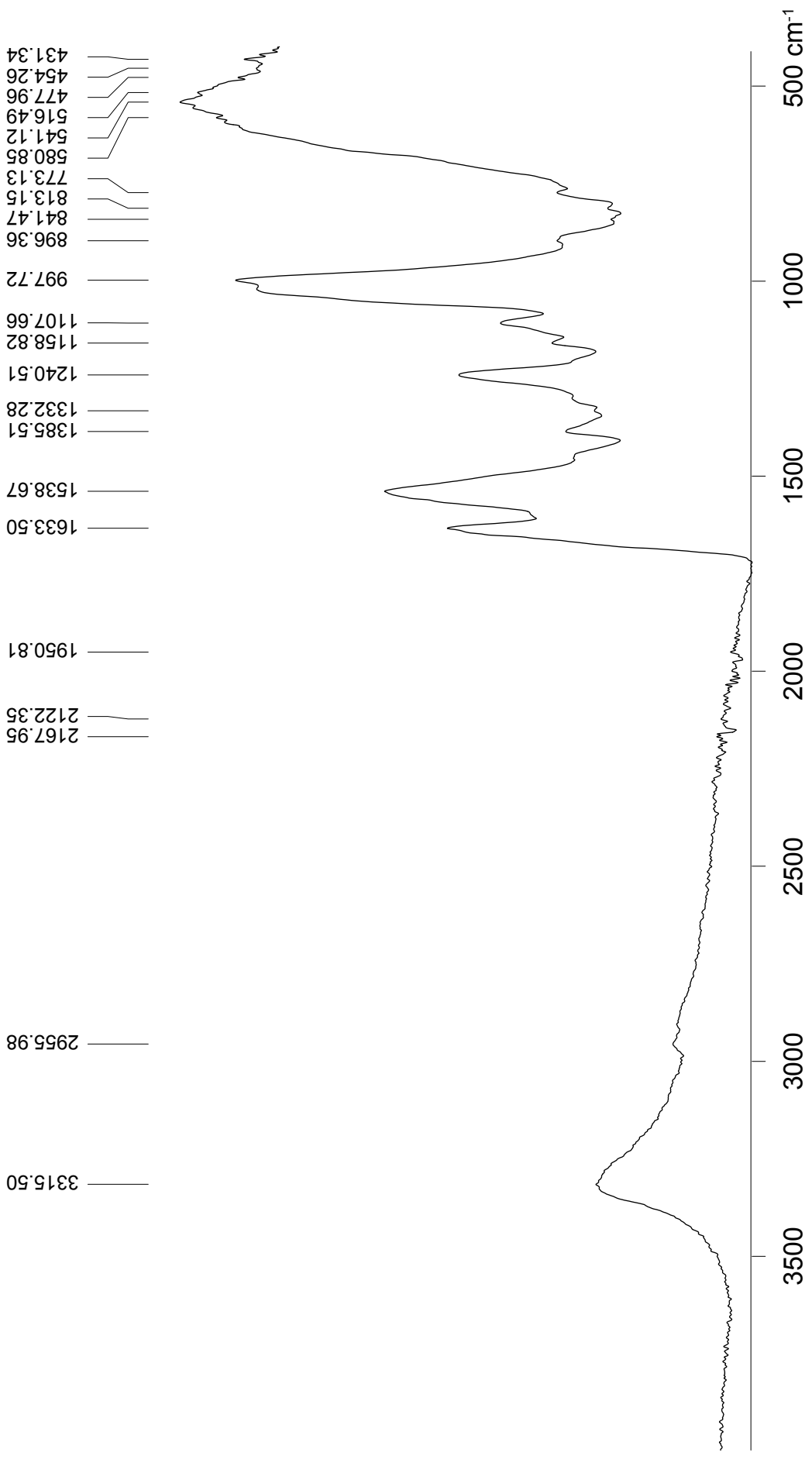


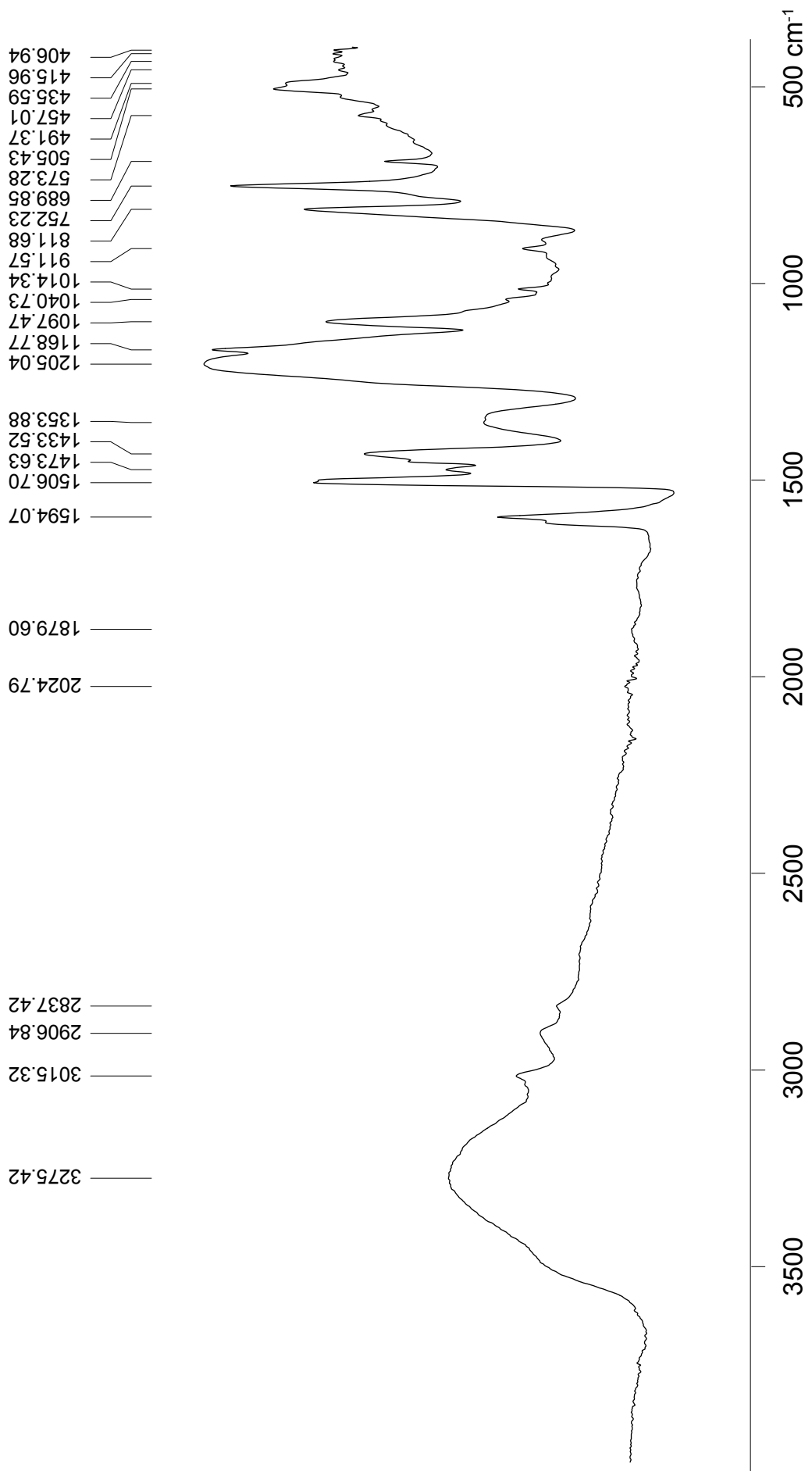


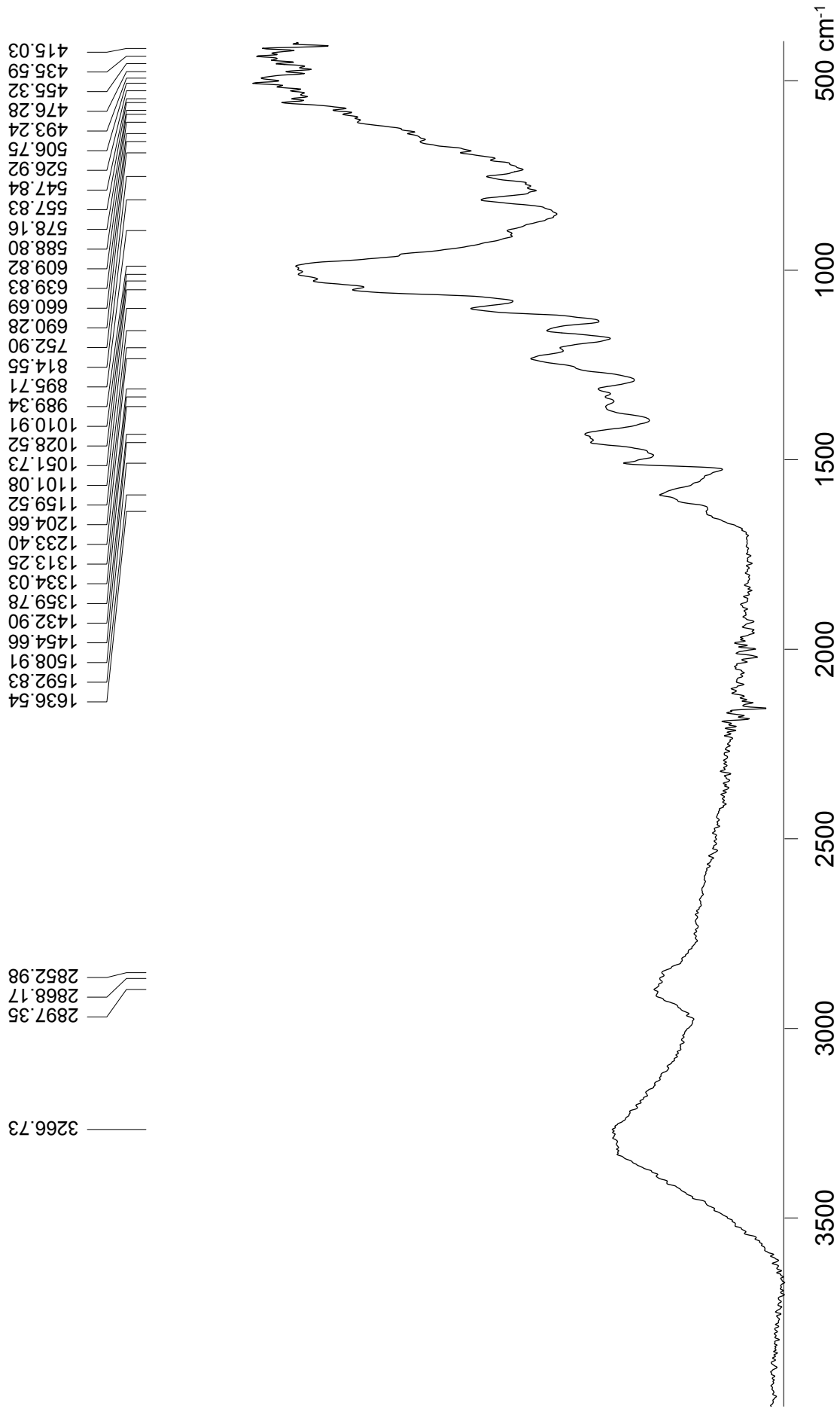


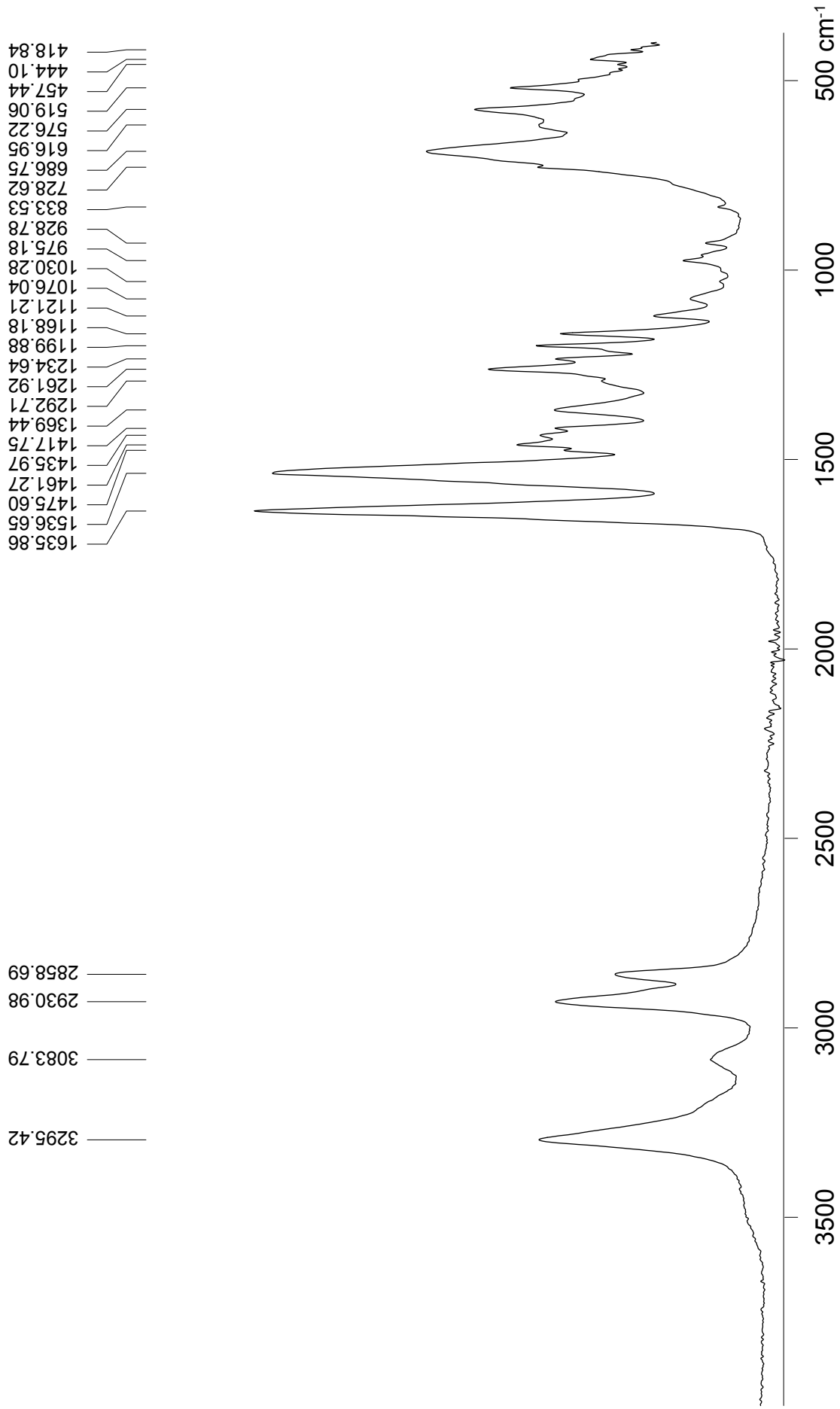


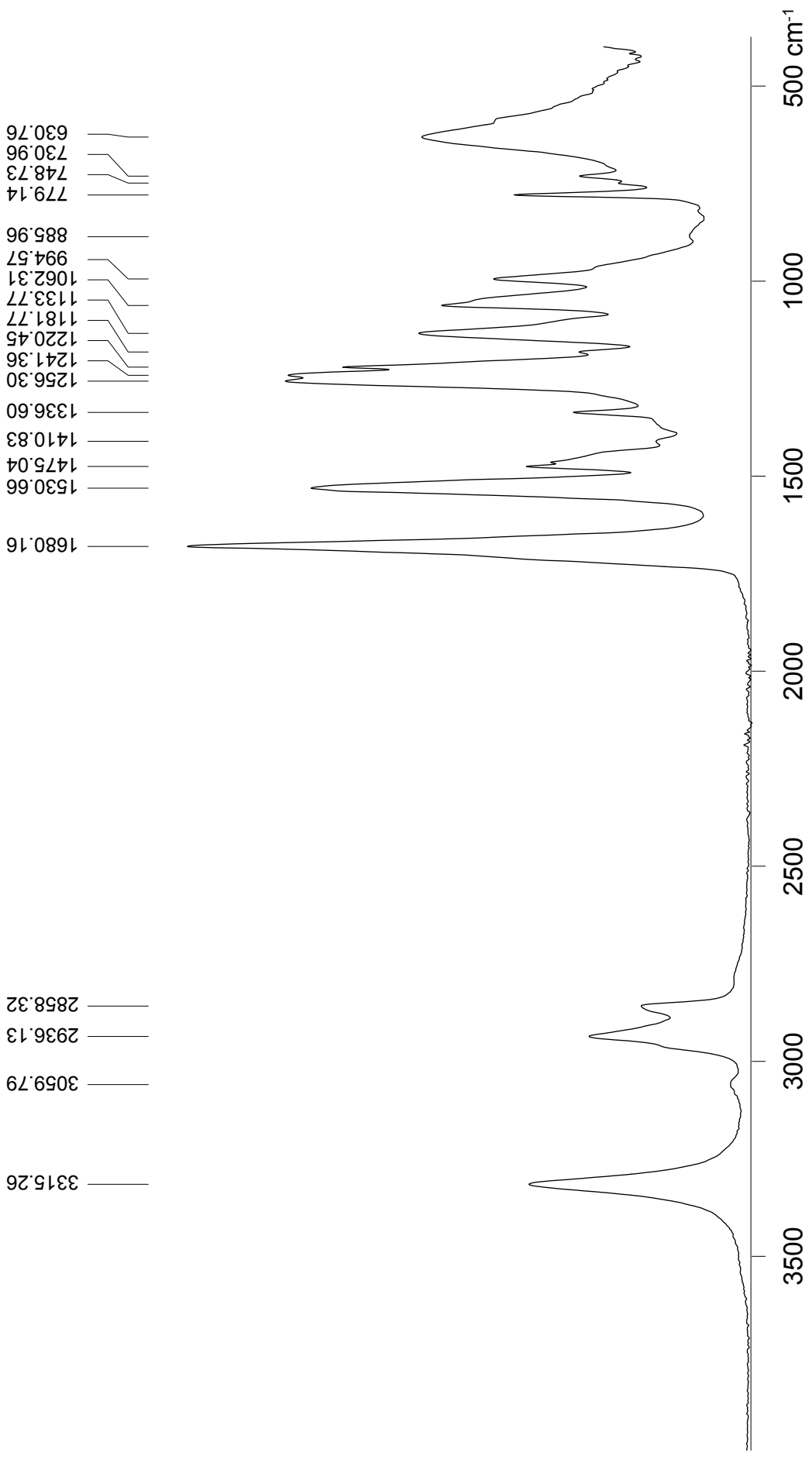


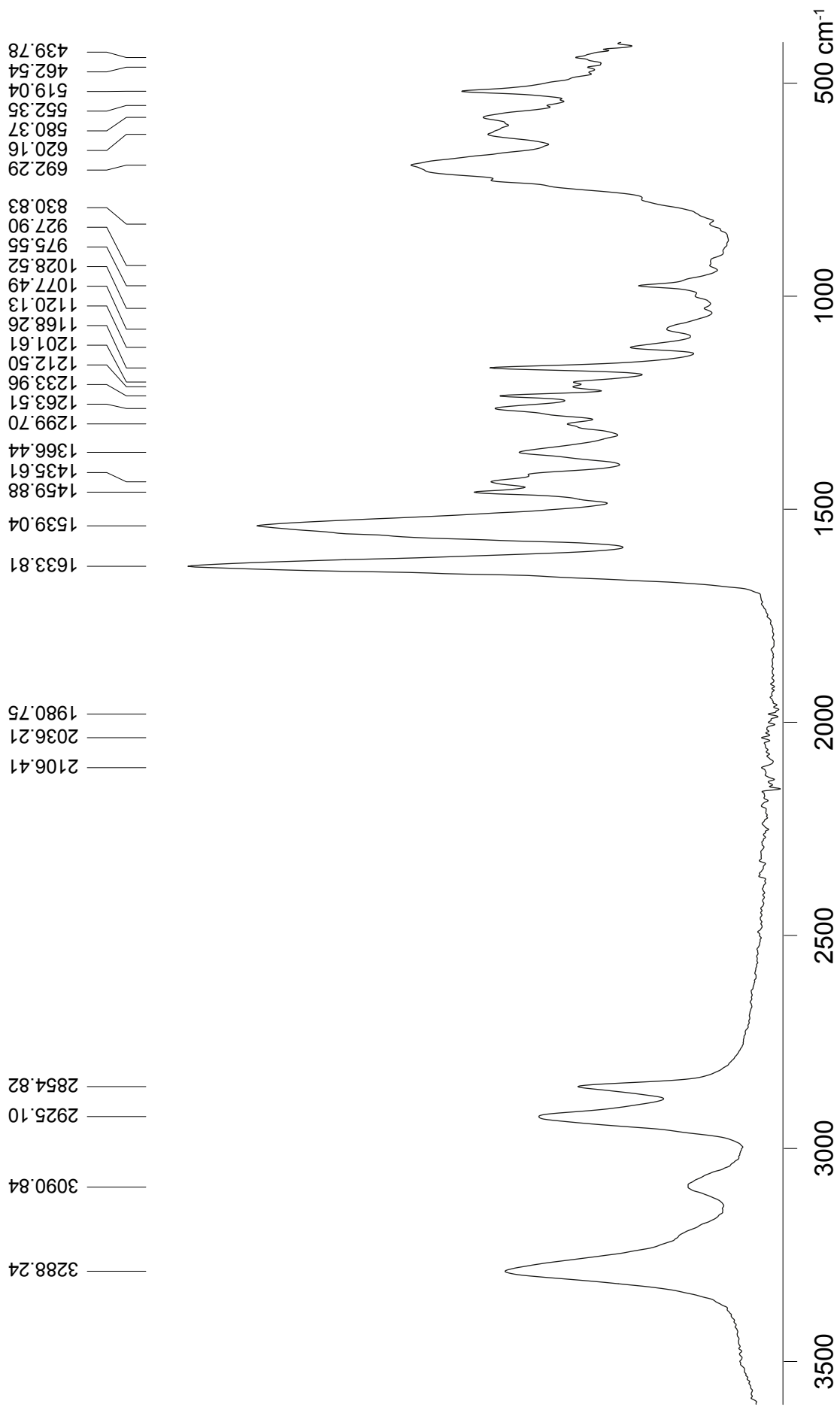


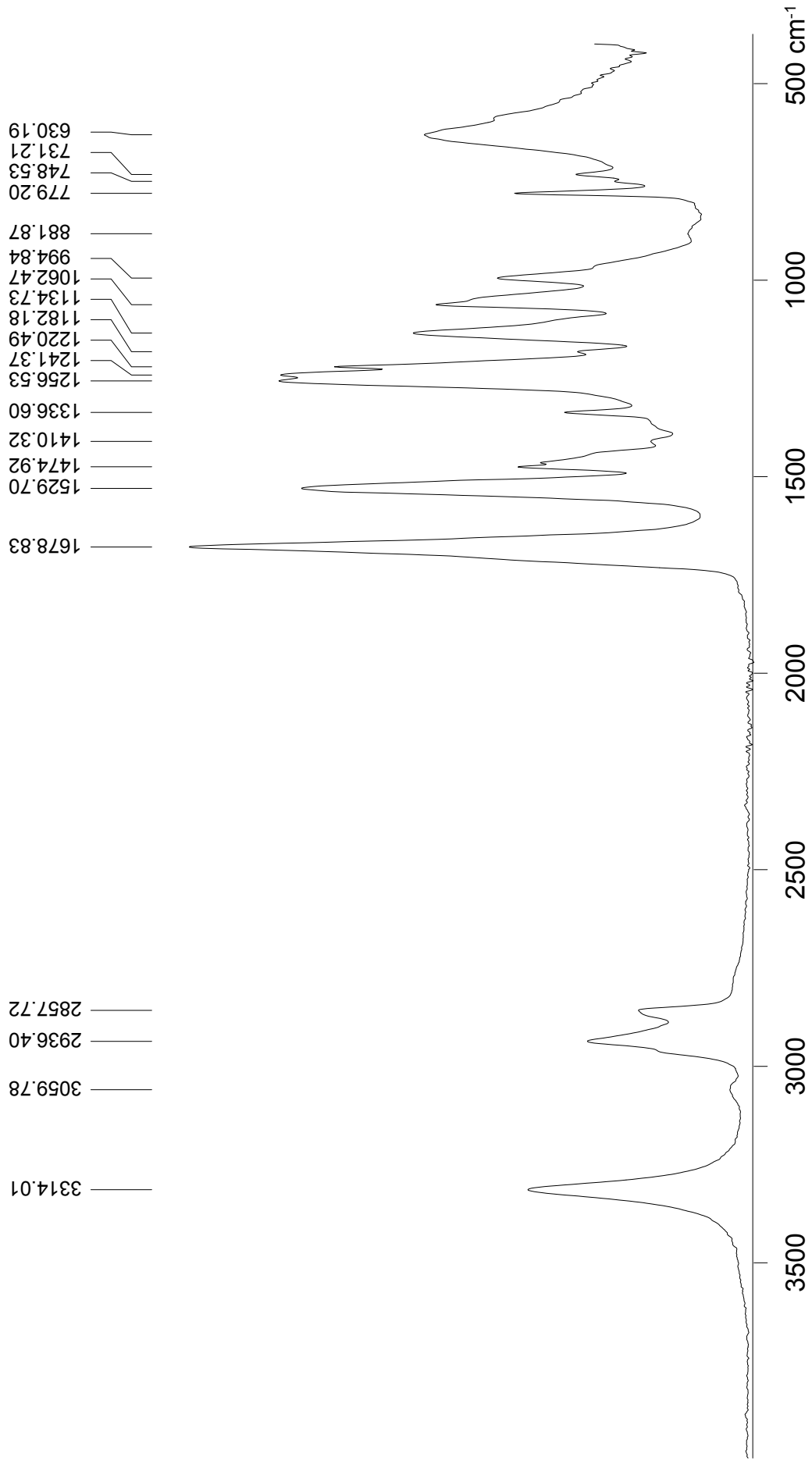


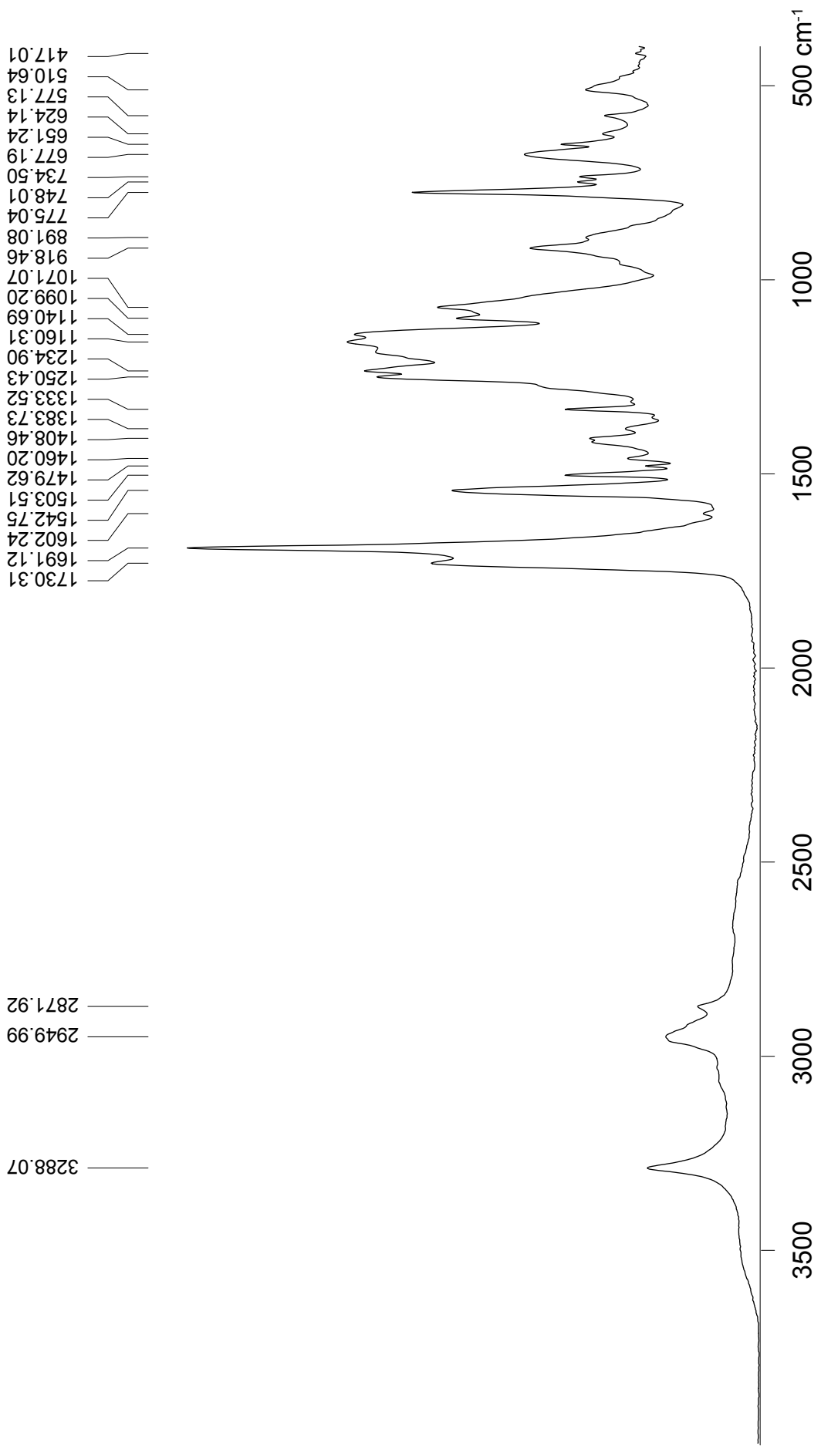


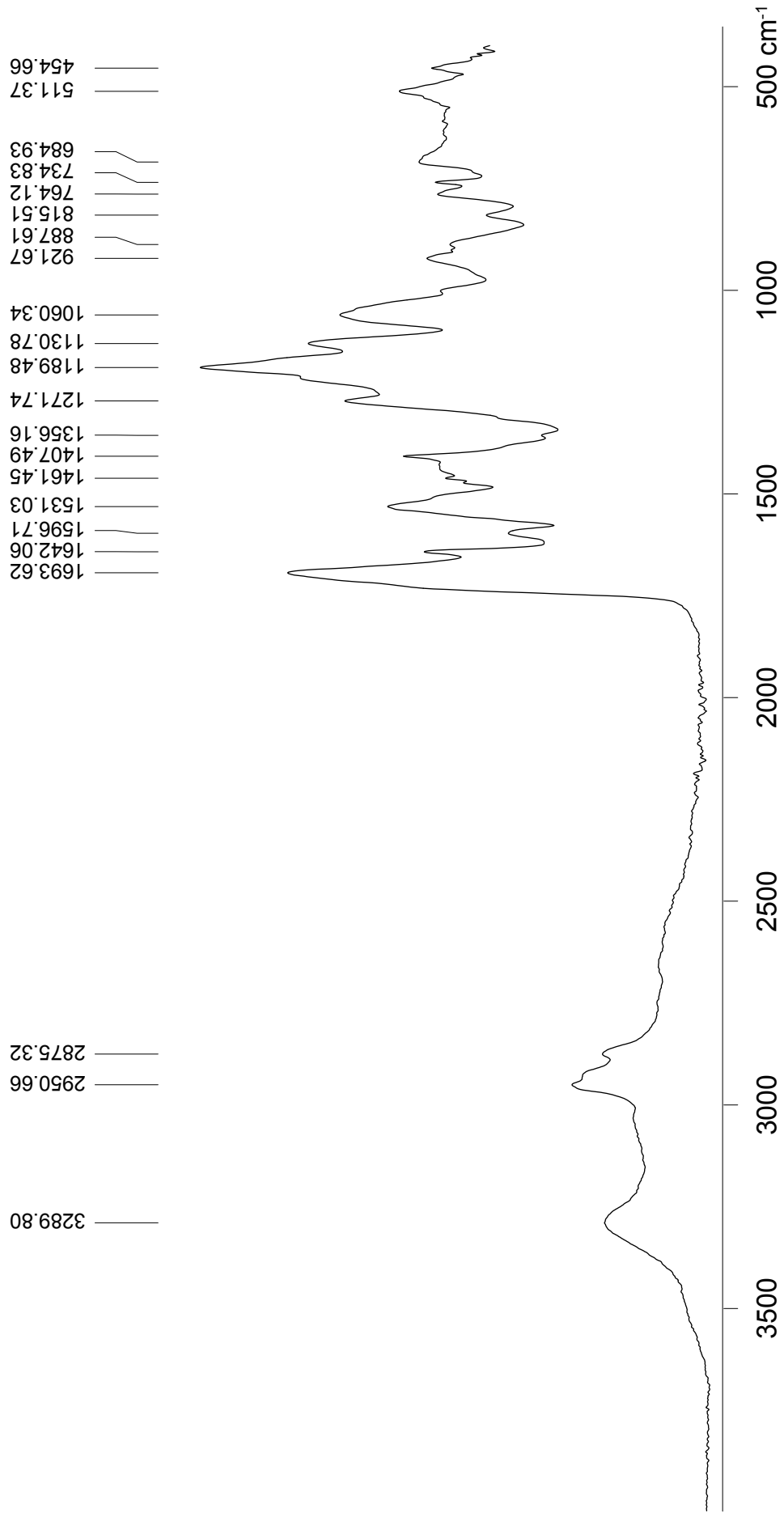


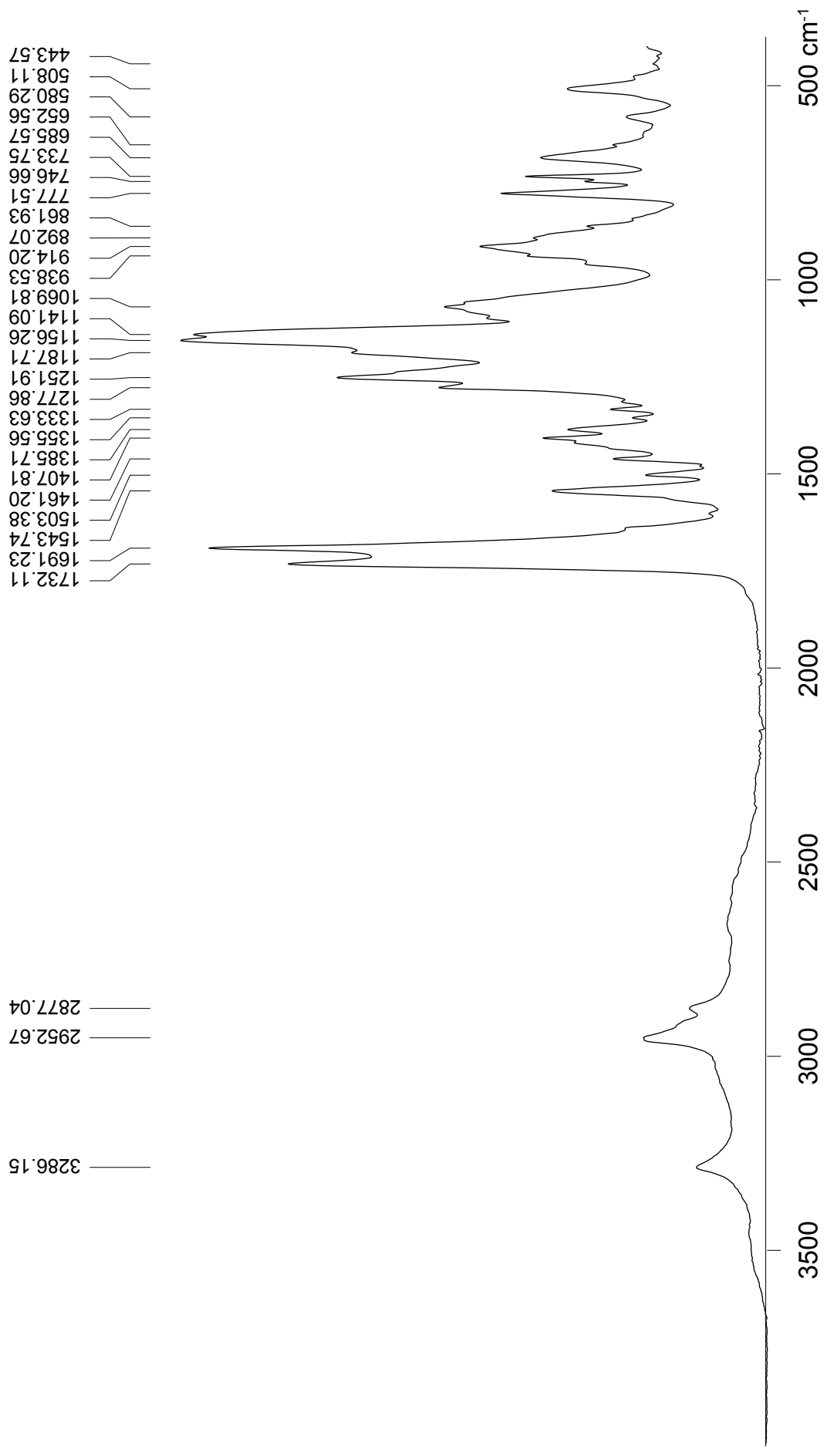


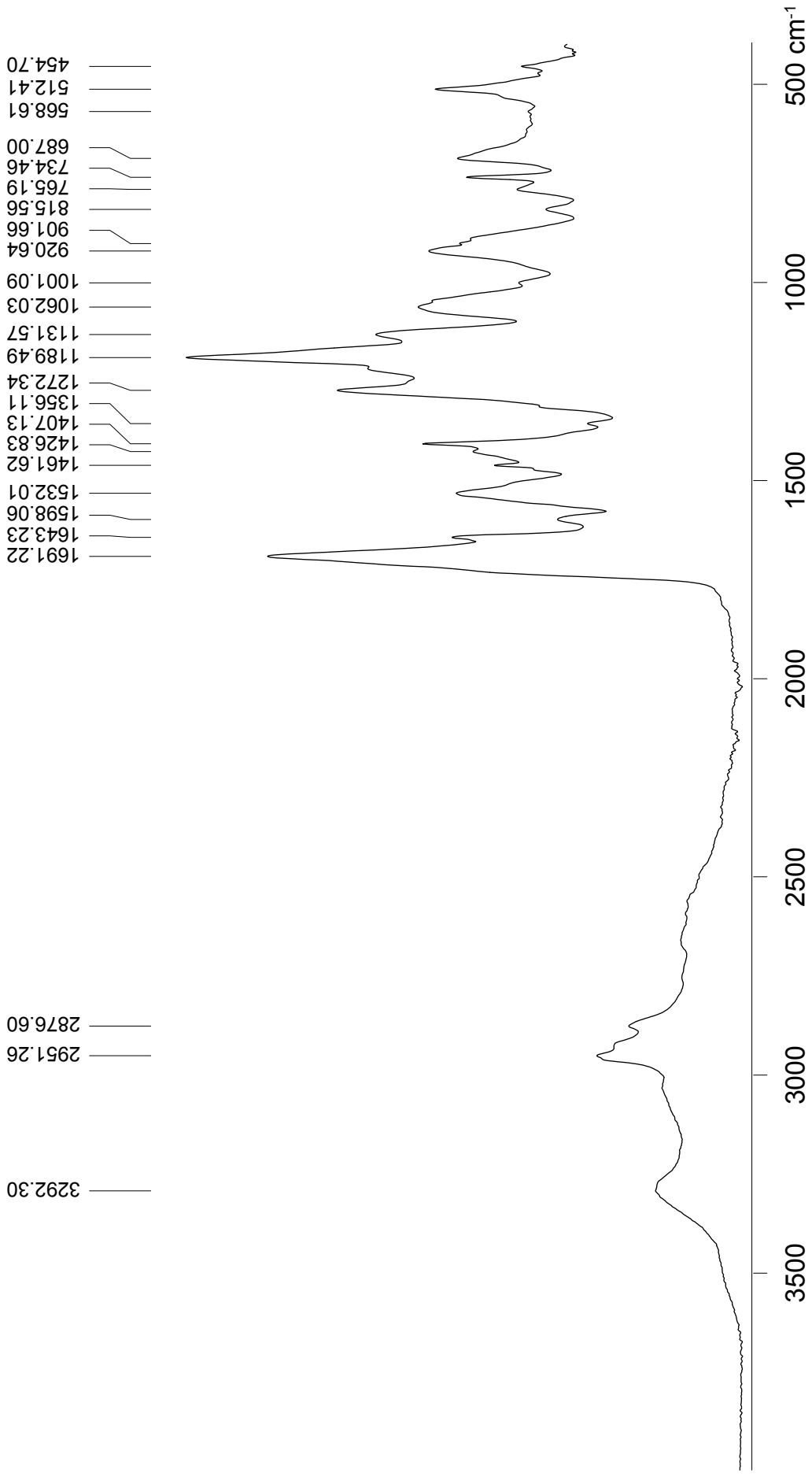


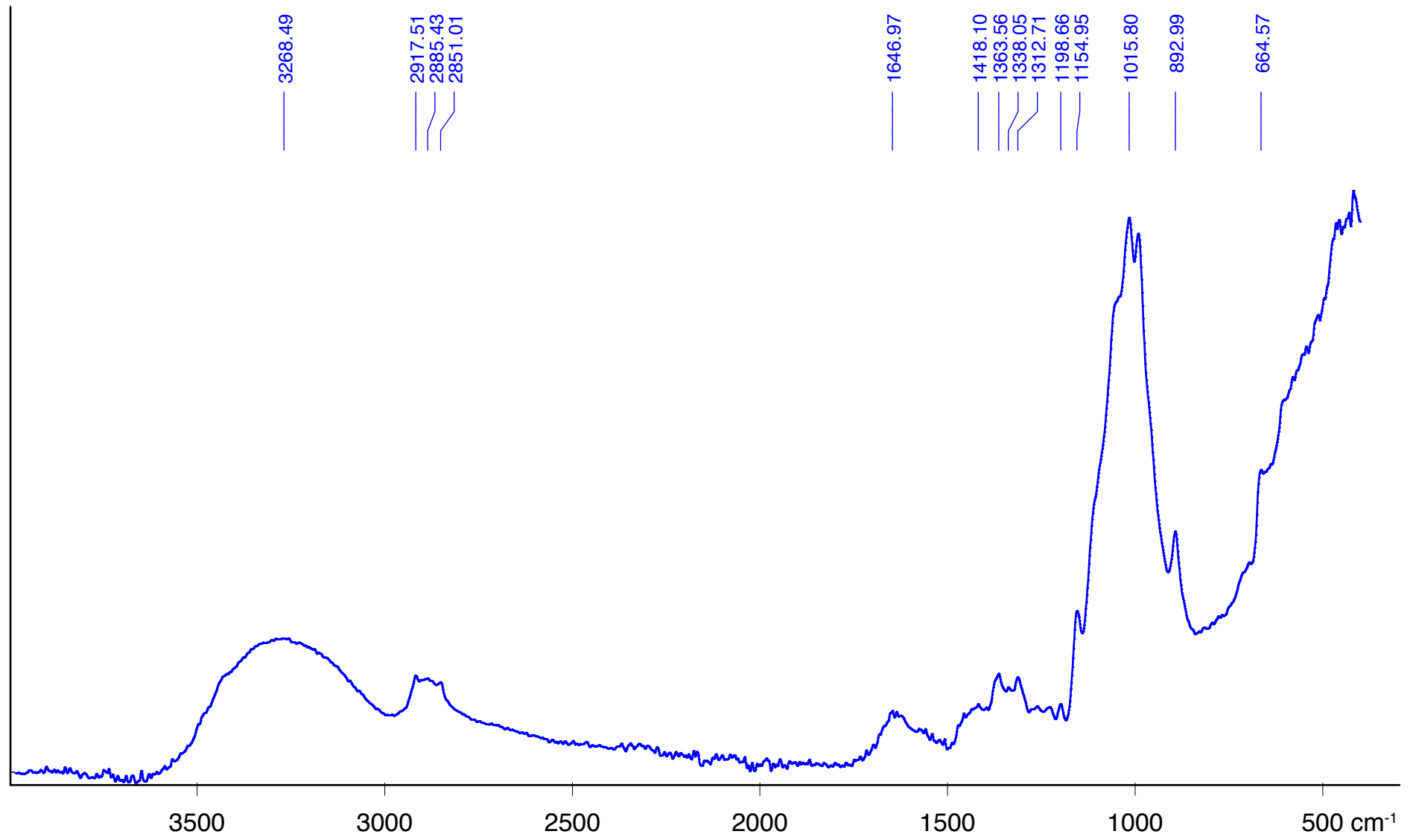










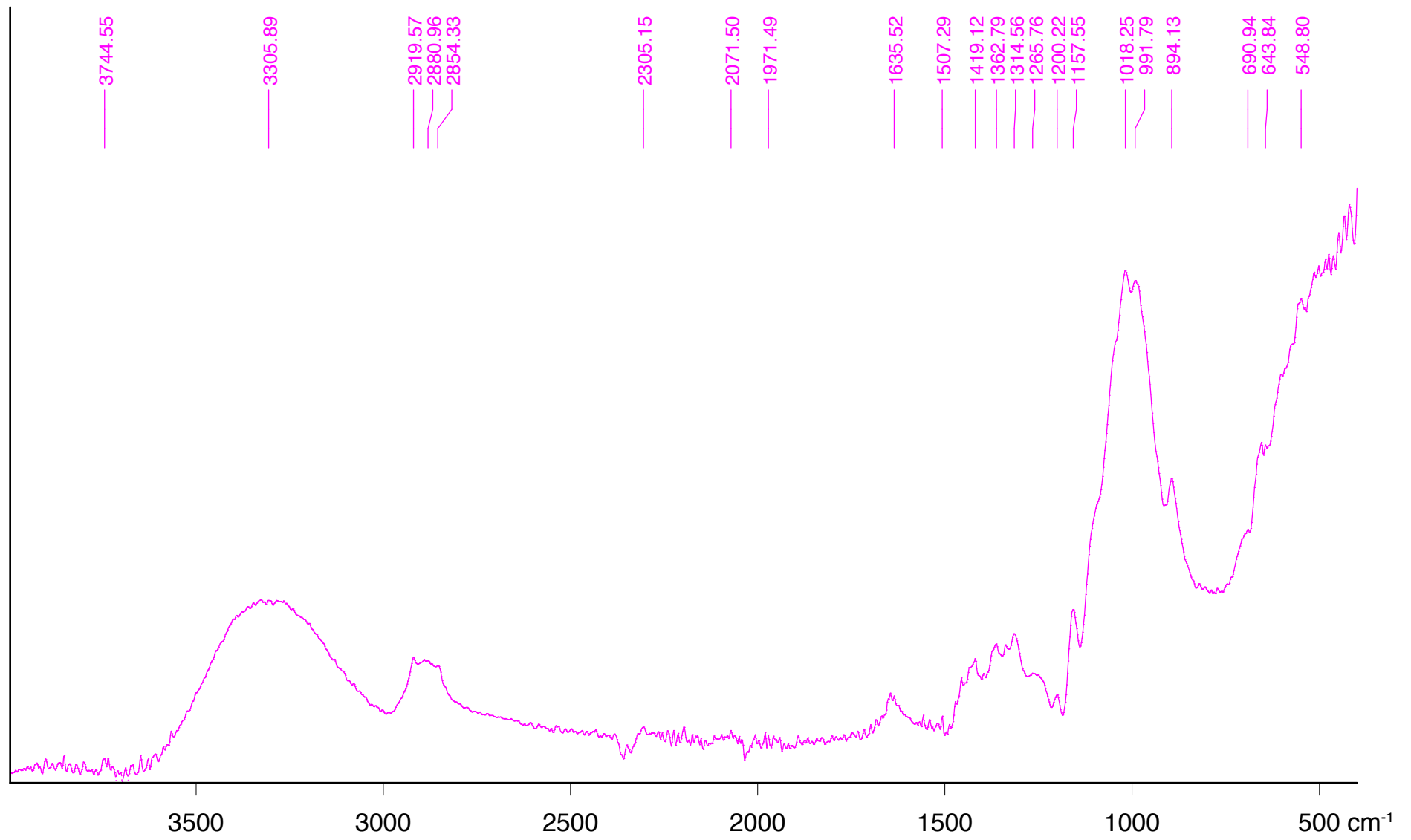


Viskose.0

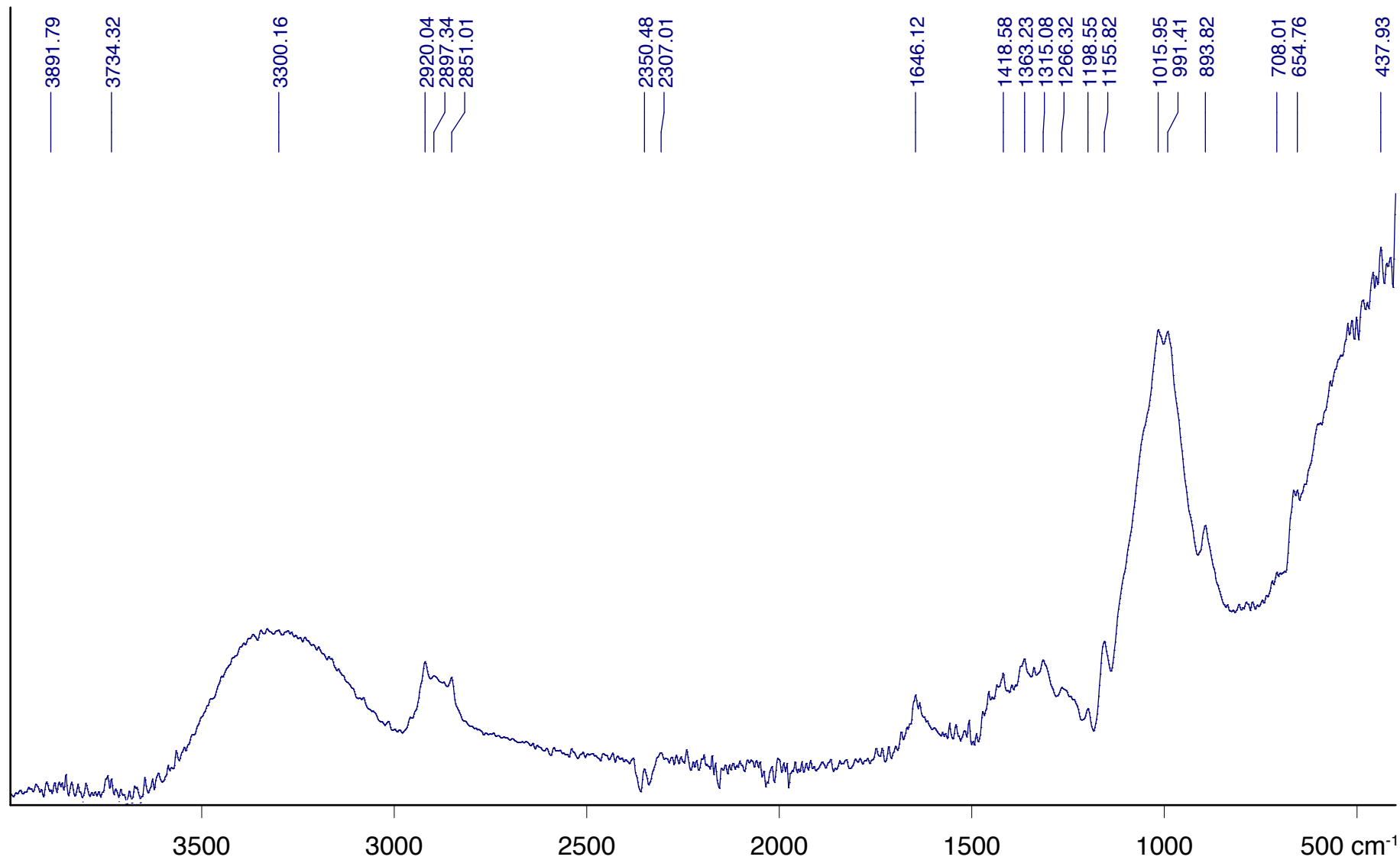
Viskose

Weste, Innenfutter, grau

2009 ATR

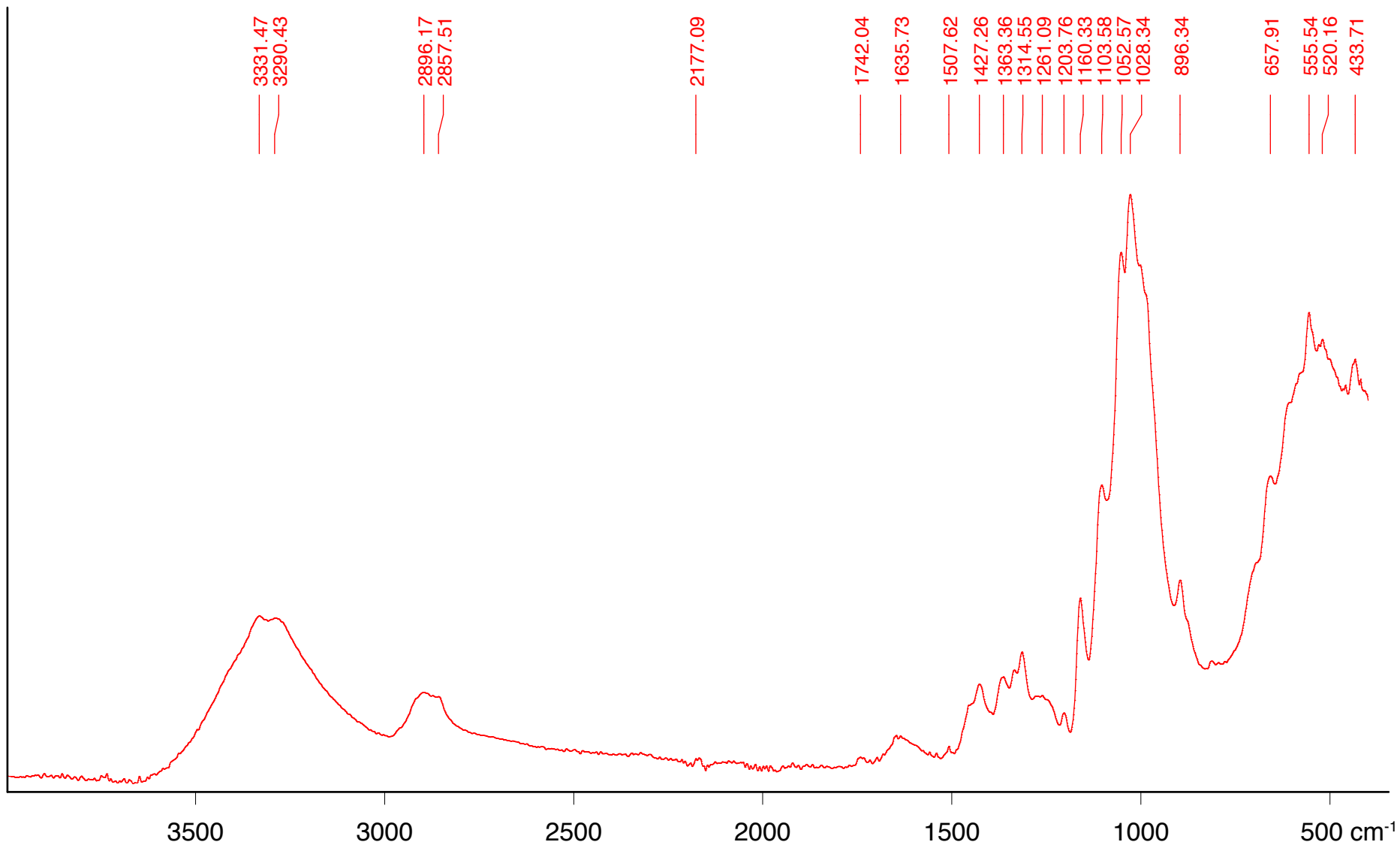


Vulkanfiber_Fa.Hornex_grau 2014 ATR



Vulkanfiber_Fa.Hornex_rot

2014 ATR



Zellstoff.1

Zellstoff

Fa. dm, Küchenrolle, Recycling, weiß 2013 ATR

