

Degradation und  
Prognose –  
Alterung und deren  
Simulation aus Sicht  
der Konservierung





# Oder: Im Märchenland der „künstlichen Alterung“

Beitrag im Rahmen des Symposiums zu  
Chemilumineszenz in Burgdorf

Stefan Wuelfert, Bern 2007

Ein Fisch ...





... eine Fliege ...

... und ein Skorpion ...



... trafen sich und stritten  
darüber, wer von den  
dreien wohl am längsten  
leben würde ...



Sie fragten die Eule um Rat  
und weil die Frage nicht einfach zu entscheiden schien  
und weil die Eule ein Hochschulstudium absolviert hatte,  
schlug sie zu deren Klärung ein wissenschaftliches Experiment vor:



Eine künstliche Alterung !



Die Eule besorgte die DIN-Norm, die für diese Fragestellung passend erschien. Fisch, Fliege und Skorpion wurden in ein sündhaft teures Alterungsgerät gesteckt und von der Eule genau nach Norm während 72 Stunden bei  $41,8 \pm 0,2^\circ \text{C}$  und 50% F künstlich gealtert.





Nach der Alterung war der Fisch offenbar schon einige Zeit tot und bereits im Zustand fortgeschrittener Verwesung, die Fliege war auch tot, sah aber noch vergleichsweise gut aus und der Skorpion bewegte sich sogar noch ein bisschen.



Seither weiss man,  
dass:  
Skorpione länger leben  
als Fliegen und diese  
wiederum länger als  
Fische.



# Um was geht es ?



- Die Konservierung von Objekten der Kunst und des Kulturguts zielt auf eine Verlängerung der zu erwartenden Lebensdauer und ihres primärdokumentarischen Wertes

# Prognose



- Qualifizierte, d.h. überprüfbare, nachvollziehbare Aussagen zur chemisch-physikalischen Stabilität von Materialien und zu Erfolgsprognosen in Bezug auf die zur Erhaltung angewandten Verfahren der präventiven und kurativen Konservierung sind daher eine zentrale Aufgabe der Konservierungswissenschaft.

# Komplexe Zusammensetzung



- Viele Konservierungshilfsmittel und Materialien aus Kunstwerken sind in sich komplex zusammengesetzt. Zudem treten verschiedenste Kontaktsituationen mit der unmittelbaren Umgebung auf.

# Erfahrungswerte



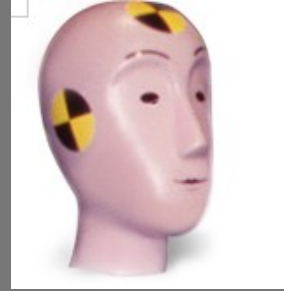
- Aus diesem Grund lassen sich die meist vorhandenen, allgemeinen Kenntnisse zur Stabilität einzelner Komponenten von Objekten und Konservierungshilfsmitteln und ganz bestimmten Umgebungsbedingungen nicht oder nur unter Vorbehalt auf das Gesamtsystem aus Konservierungsstoff / Objekt / Objektumgebung übertragen.

# Simulation der Alterung



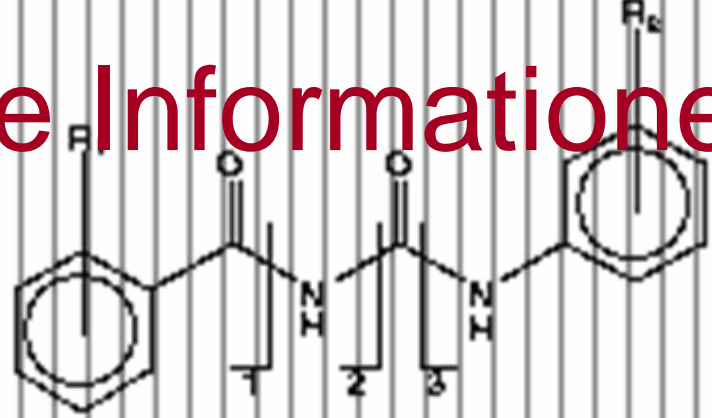
- Eine Lösung dieses Problems wird u.a. in der simulierten, beschleunigten Alterung (engl.: *accelerated aging*) gesucht.

# Dummies für Originale



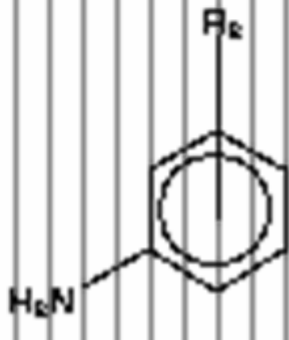
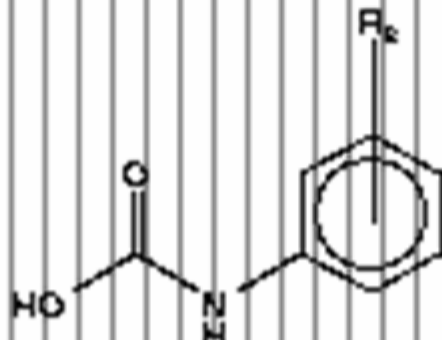
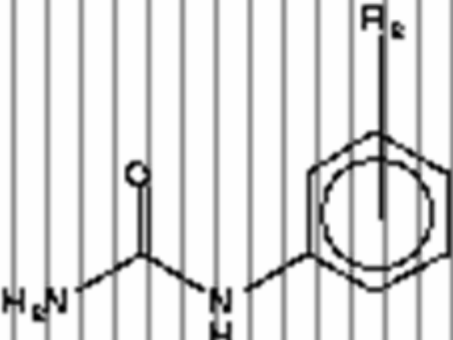
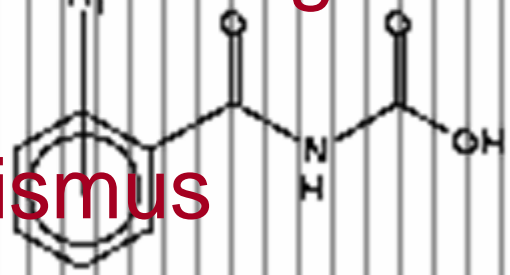
- Simuliert gealtert werden - stellvertretend für das eigentlich interessierende System aus Kunstobjekt und Umgebung – so genannte Dummies, also speziell hergestellte Probekörper, die möglichst genau das Objekt und seine potentiellen Wechselwirkungen mit der Umgebung repräsentieren sollen.

# Notwendige Informationen



Um die Alterung eines Materials zu simulieren, muss zumindest:

- dessen chemische Zusammensetzung genau bekannt sein
- dessen Degradationsmechanismus genau bekannt sein



# Nötige Informationen zur Zusammensetzung am Beispiel organischer Polymere

- Art des Polymers
- Struktur des Polymers
- Ausrüstung, bes. Stabilisatoren
- Art und Ausmass der bisherigen Degradation (Oxidationsprodukte, etc.)
- Weitere...

# Degradation

- Stoffe verändern sich im Rahmen chemischer Reaktionen vom so genannten Eduktzustand zum so genannten Produktzustand.
- Ausgangsstoffe → Endstoffe
- Edukte → Produkte
- $A_2 + B_2 \rightarrow 2 AB$

# Degradation



# Degradation



- Komplexe chemische Veränderungen lassen sich in eine Folge einzelner, sequentieller oder paralleler Einzelreaktionen zerlegen
- wieder am Beispiel PVC:

(<http://www.chem.rug.nl/polchem/files/kp/INDEX.HTM>)



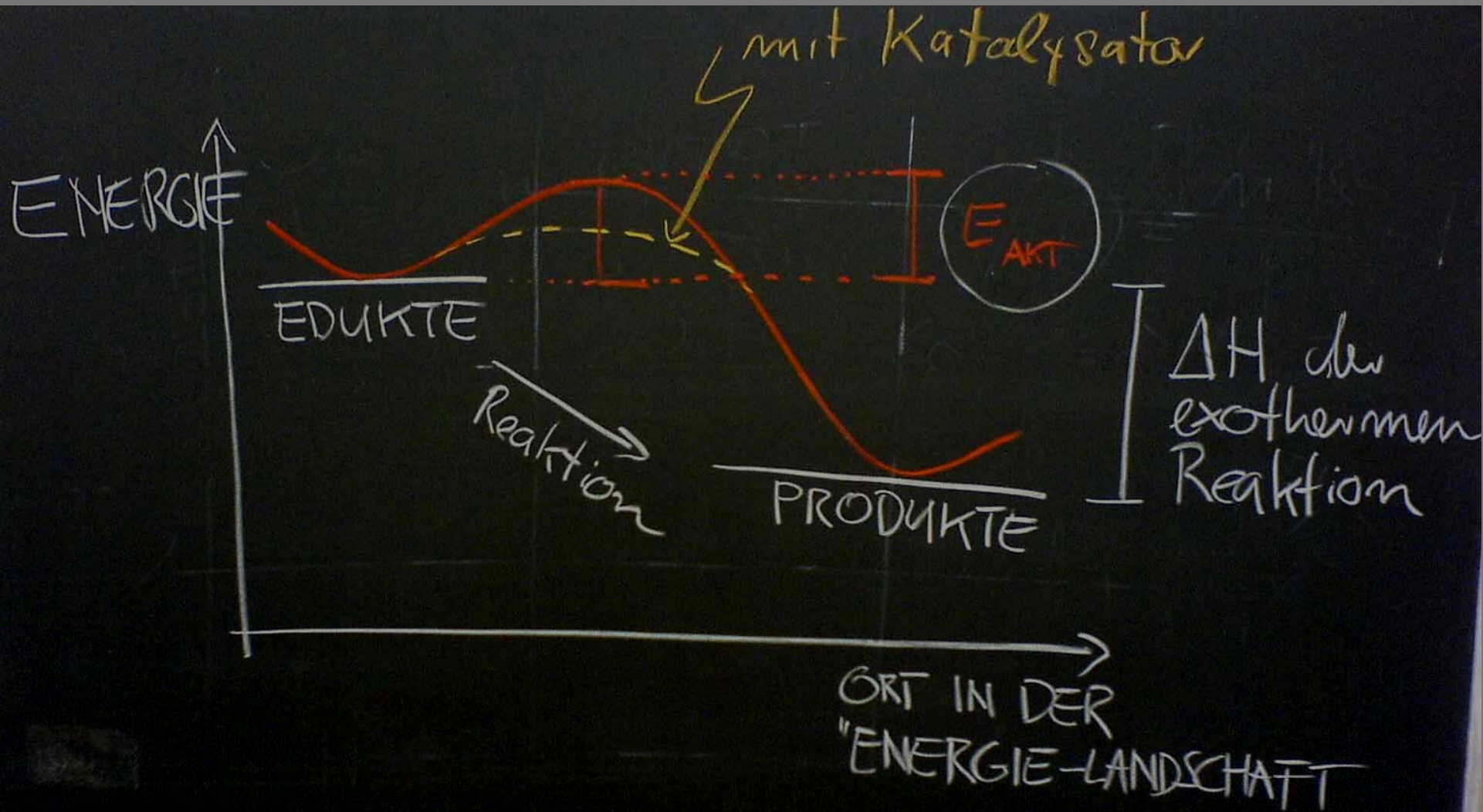
# Beschreibung chemischer Reaktionen

Für jede einzelne Teilreaktion gilt:

Für die Reaktion der Edukte zu den Produkten

- bestimmt die thermodynamische Stabilität der Edukte, ob und in welchem Ausmass die Reaktion stattfindet
- bestimmt die kinetische Stabilität der Edukte, wie schnell die Reaktion stattfindet

# Beschreibung chemischer Reaktionen

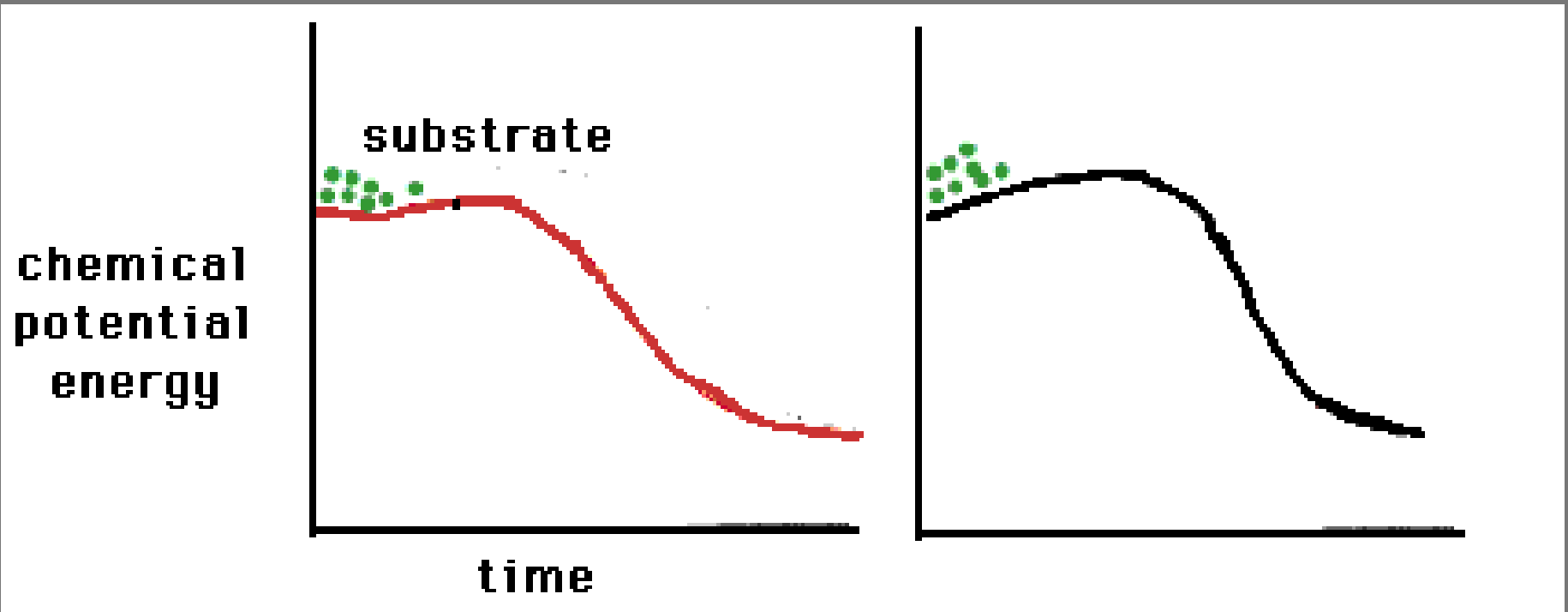


# Beschreibung chemischer Reaktionen

Die meisten Degradationsreaktionen an Polymeren sind exergonisch.

D.h. die entsprechenden Stoffe sind metastabil, also nur durch eine Aktivierungsenergie-Schwelle vor der Reaktion geschützt.

# Beschreibung chemischer Reaktionen



# Beschreibung chemischer Reaktionen

Die Überwindung des Aktivierungsenergieberges kann z.B.

- thermisch oder
- lichtinduziert

erfolgen. Im folgenden werden thermische Reaktionen betrachtet.

# Beschreibung chemischer Reaktionen

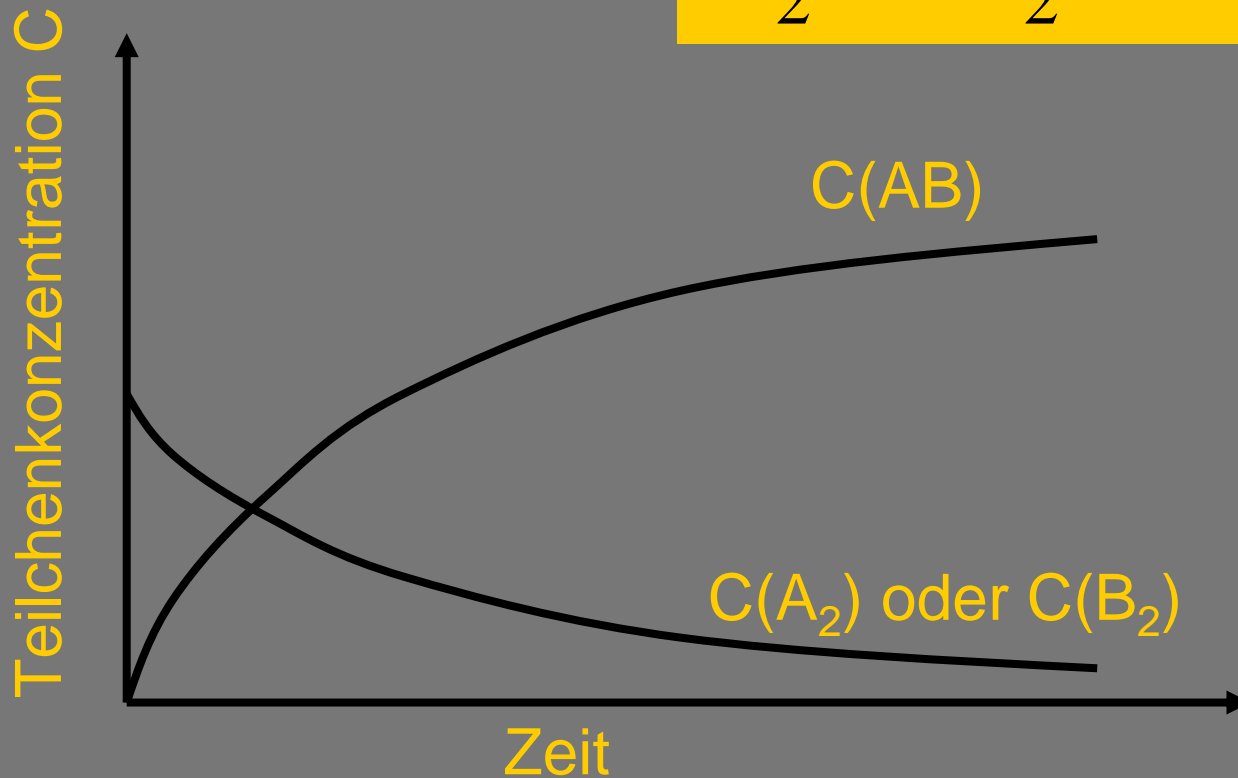
Unterschieden werden *homogene* und *heterogene* Reaktionen.

**Homogene** Reaktionen verlaufen innerhalb einer Phase, z.B. in Lösung.

**Heterogene** Reaktionen finden an Phasengrenzen statt, beispielsweise an der Phasengrenze zwischen Atmosphäre (Gasphase) und Festkörper, d.h. an der Oberfläche von Festkörpern.

# Beschreibung chemischer Reaktionen

Betrachten wir eine einfache Modellreaktion in homogener Phase:



# Beschreibung chemischer Reaktionen

Unter deren **Reaktionsgeschwindigkeit**  $v$  versteht man die Konzentrationsänderung der Teilchen  $A_2$ ,  $B_2$  oder  $AB$  pro Zeiteinheit, also die **Steigung der obigen Kurve**. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann also entweder durch die Abnahme der Eduktkonzentrationen oder die Zunahme der Produktkonzentration ausgedrückt werden.

$$v_{\text{Reaktion}} = k \cdot C_{A_2} \cdot C_{B_2}$$

$$k = \text{Konst} \cdot e^{-\frac{E_{\text{akt}}}{RT}}$$

# Beschreibung chemischer Reaktionen

Die **Reaktionsgeschwindigkeit** ist also mindestens abhängig von:

1. den beteiligten Eduktkonzentrationen
2. der jeweiligen Aktivierungsenergie
3. der Temperatur

$$v_{\text{Reaktion}} = k \cdot C_{A_2} \cdot C_{B_2}$$

$$k = \text{Konst} \cdot e^{-\frac{E_{\text{akt}}}{RT}}$$

# Beschreibung chemischer Reaktionen

Der Faktor

$$e^{-\frac{E_{akt}}{RT}}$$

gibt denjenigen Bruchteil von Eduktteilchen an, deren Energie bei der Temperatur  $T$  grösser oder gleich der **Aktivierungsenergie**  $E_{akt}$  ist



$$v_{\text{Reaktion}} = k \cdot C_{A_2} \cdot C_{B_2}$$

$$k = \text{Konst} \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{RT}}$$

# Konzentrationsabhängigkeit

Indem im Verlauf der Reaktion eine beteiligte Eduktkonzentration gegen die Zeit aufgetragen wird, kann experimentell die so genannte Ordnung bestimmt werden:

Ordnung	Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der beobachteten Konzentration	Verlauf im Diagramm Konzentration gegen Zeit
0	nicht	linear
1	linear	logarithmisch
andere	anders	anders

# Monitorparameter

Die Konzentrationsabhängigkeit wird in der Realität experimentell bestimmt, indem man während der Reaktion laufend eine messbare Eigenschaft des Materials quantifiziert, die zur interessierenden Edukt- oder Produktkonzentration proportional ist.



Beispiele solcher Eigenschaften sind:

→ die Farbe (z.B. Vergilbungen, „Pink Stain“ bei PVC-P, Ausbleichen, etc.)

→ die Oberflächeneigenschaften (z.B. Mattwerden, „Verkreidung“, Ausblühungen, Mikrorisse, etc.)

→ Mechanische Eigenschaften (z.B. Elastizität, Bindevermögen, Masshaltigkeit, etc.)

# Monitorparameter (thermo-oxidative Alterung)

Kriterium	PE, PP	PS	PMMA	PVC	POM	PA	PET	PC
Versprödung	XX					X		
Vergilbung	X	XX	X	XX	X	X		XX
Elastizitätsänderung	X	X	X	X	X	XX	XX	
Lösungviskosität						X		X
Gewichtsverlust					XX			

Avondet et al. stellten auf folgende makroskopische Auswirkungen der thermooxidativen Alterung von Thermoplasten zusammen

# Monitorparameter

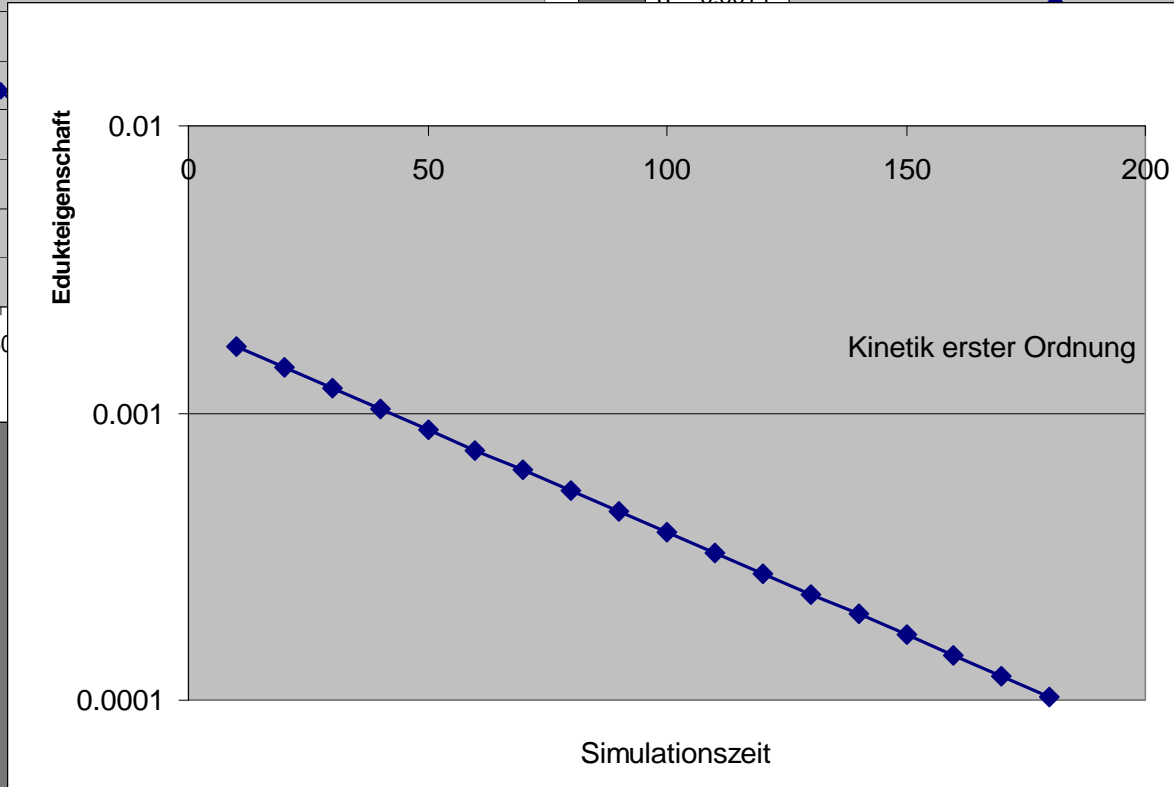
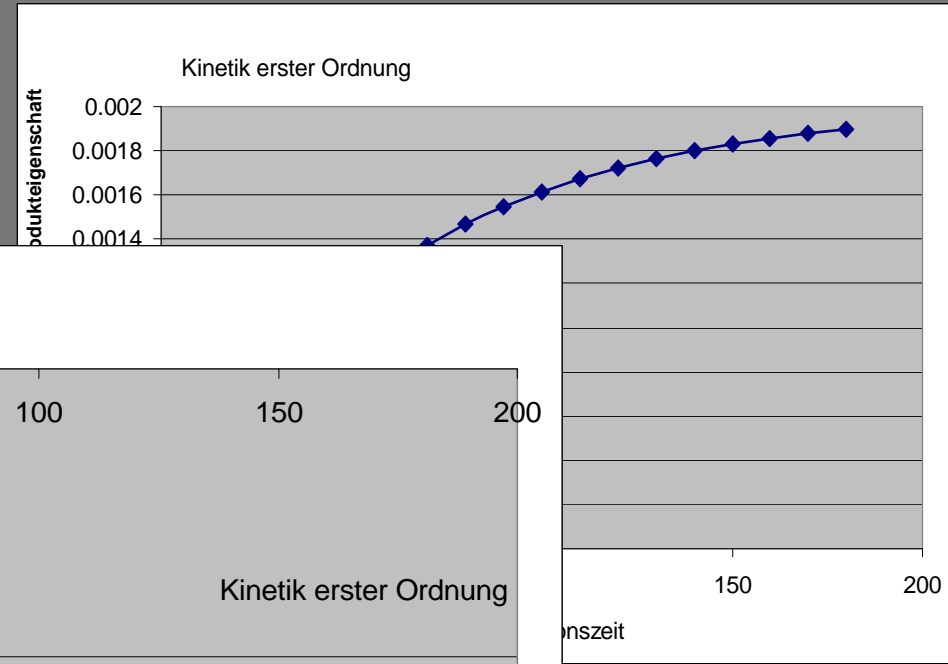
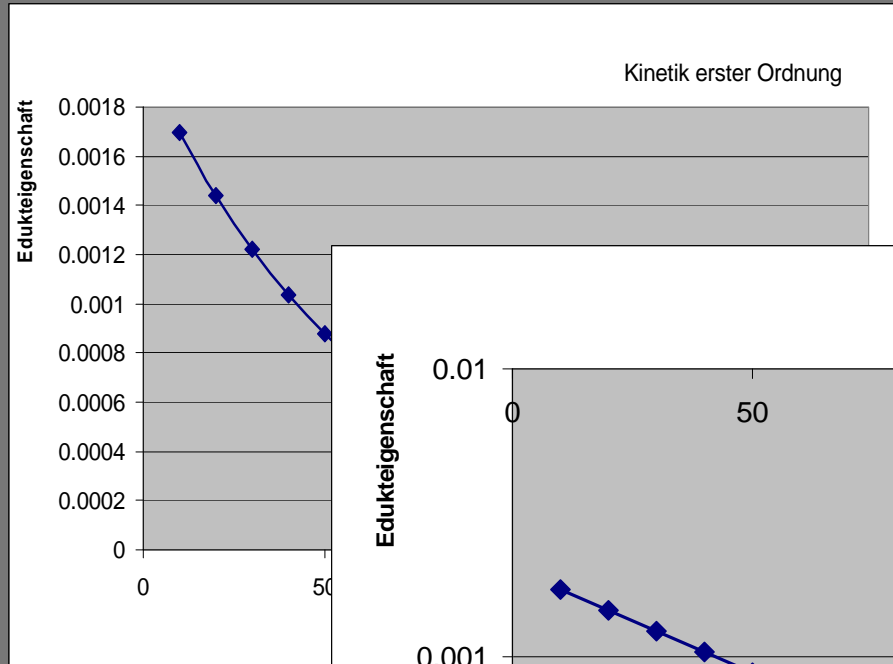
Die Wahl der anstatt der Konzentrationen messenden Monitorparameter ist nicht einfach !

Z.B. zeigten Reilly et al., dass die durch simulierte Alterung vorhergesagte Lebensdauer ein und derselben Cellulose-Triacetatfolie je nach gewähltem Parameter (Zugfestigkeit, Viskosität, pH-Wert, Schmelzpunkt) zwischen 40 und 1000 Jahren variierte.

Reilly, J.M, Adelstein, P.Z., Nishimura, D.W., *Preservation of Safety Film, Final Report to the Office of Preservation*, National Endowment for the Humanities, Rochester Institute of Technology, Rochester 1991

# Beispiel

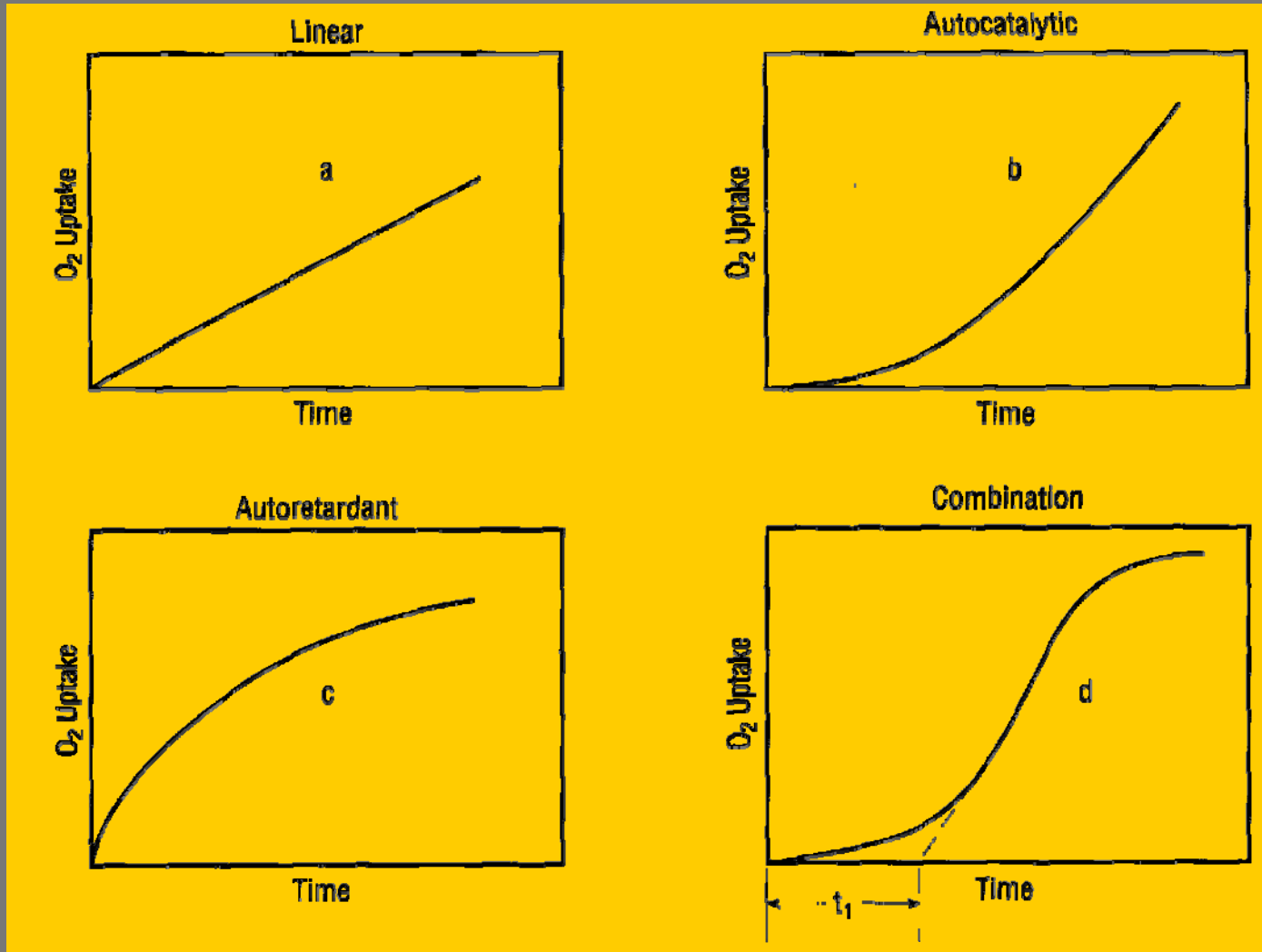
Hier am Beispiel einer Kinetik erster Ordnung



# Beispiel

Das eben gezeigte Verhalten wurde z.B. für die Hydrolyse von PET festgestellt. Man bestimmte erste Ordnung für die abnehmende Konzentration an verbleibenden Esterbindungen und erste Ordnung für die zunehmende Konzentration an entstehenden Carboxylgruppen.

# Beispiel



# Reaktionspartner

Die für viele Degradationsreaktionen relevante thermische Alterung von Materialien ist mit chemischen Prozessen verbunden, die durch die erhöhte Temperatur beschleunigt ablaufen.

Wichtige, thermisch kontrollierte Vorgänge sind z.B. die Oxidation und Hydrolyse organischer Polymere.

Entsprechend unterscheidet man:

- Rein thermische (pyrolytische) Alterung
- Thermo-oxidative Alterung
- Thermo-hydrolytische Alterung
- etc.

# Reaktionspartner

Vachon et al. zeigten, dass die Depolymerisation von Nylon *nicht* hydrolytisch erfolgt. Vielmehr spielt die Anwesenheit von Sauerstoff die entscheidende Rolle bei der Spaltung der Amidbindungen.

Neuere Messungen von Auerbach zeigten, dass bei 150-170°C die Depolymerisation von Nylon rein thermisch erfolgte und die Anwesenheit von Wasser nicht erforderte. Durch Extrapolation dieser Daten auf der Basis der Arrhenius-Gleichung (s.u.) konnte Auerbach zeigen, dass auch bei Innenraumbedingungen der Wassergehalt der Atmosphäre keinen Einfluss auf die Zersetzung von Nylon hat.

Vachon, R.N., Rebenfeld, L., Tylor, H.S., *Oxidative Degradation of Nylon-66 filaments*, Textile Research Journal 38 (1968) p. 716-728

Auerbach, I, *Kinetics for the tensile strenght degradation of Nylon and Kevlar yarns*, Journal of Applied Polymer Science **37** (1989) p. 2213-2227.

# Schlussfolgerungen für die Simulation I

1. Um Degradation simulieren zu können, muss das Phänomen mit einer definierten chemischen Reaktion in Verbindung gebracht werden
2. Um diese Degradationsreaktion zu beobachten, muss der zeitliche Verlauf einer an der Reaktion beteiligten Konzentration, resp. eine damit zusammenhängende Materialeigenschaft gemessen werden.
3. Mögliche äussere Reaktionspartner wie Sauerstoff oder Wasser müssen während der Simulation ausreichend zur Verfügung stehen.

# Beschleunigung

Der Faktor

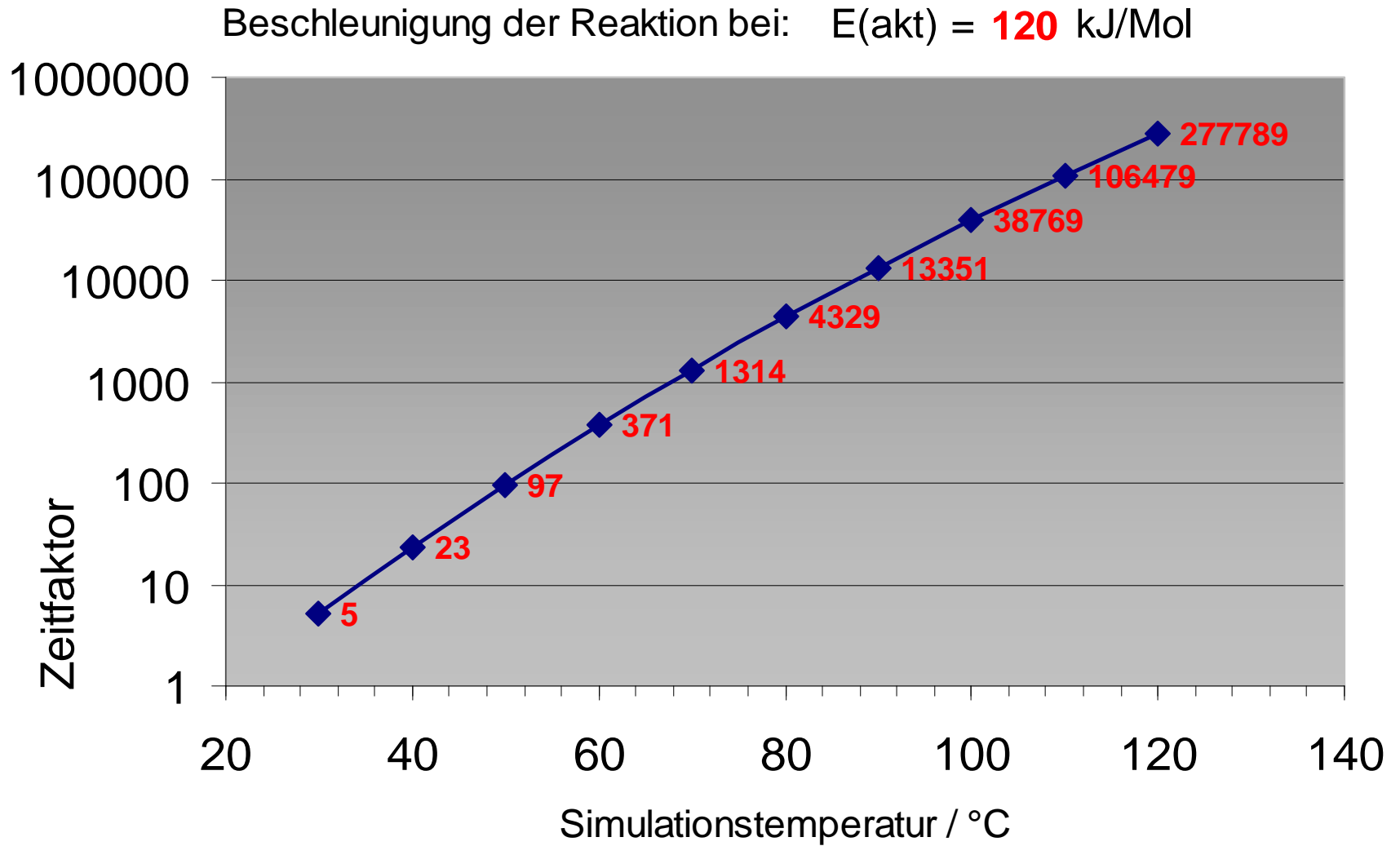
$$e^{-\frac{E_{akt}}{RT}}$$

im Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit, zeigt die Möglichkeit, eine chemische Reaktion durch Erhöhen der Temperatur zu beschleunigen. Welche Beschleunigung erreicht wird, hängt massgeblich von der Aktivierungsenergie ab.

$$v_{\text{Reaktion}} = k \cdot C_{A_2} \cdot C_{B_2}$$

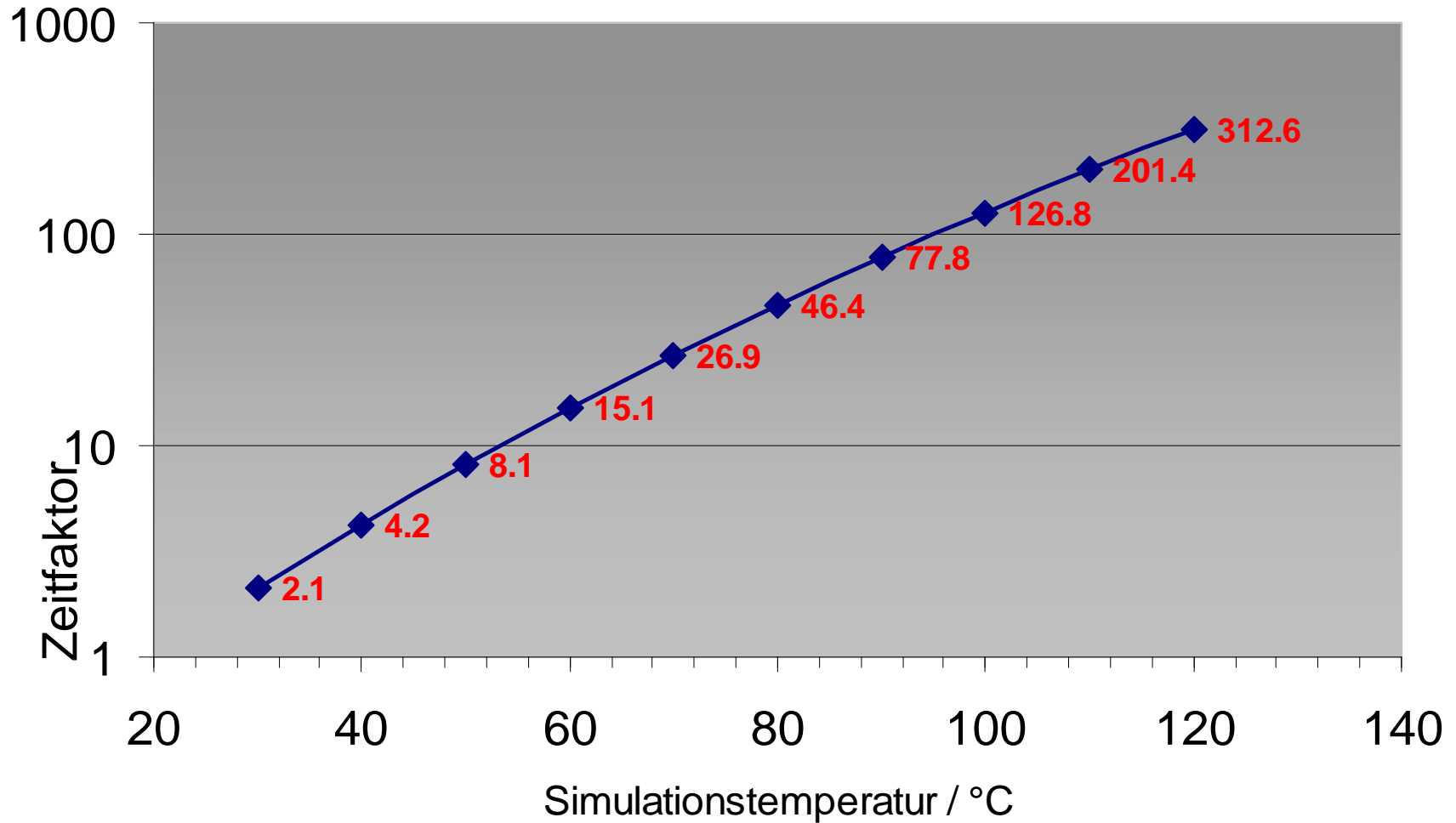
$$k = \text{Konst} \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{RT}}$$

# Beschleunigung



# Beschleunigung

Beschleunigung der Reaktion bei:  $E(\text{akt}) = 55 \text{ kJ/Mol}$



# Beschleunigung

Peterson et al. stellten fest, dass die thermooxidative Degradation von Poly(styrol), Poly(ethylen) und Poly(propylen) in Luft oberhalb der Glasstemperatur bei  $125 \text{ kJmol}^{-1}$  (PP) resp.  $80\text{-}90 \text{ kJmol}^{-1}$  (PE und PP) liegt. Diese Werte entsprechen den Aktivierungsenergien für die Zersetzung von Peroxiden, weshalb diese Reaktion als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird. Unter Ausschluss von Sauerstoff ergeben sich wesentlich höhere Aktivierungsenergien um  $200 \text{ kJmol}^{-1}$  für die thermische Zersetzung.

Peterson, J.D., Vyazovkin, S., Wight, Ch.A., *Kinetics of Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)*, Macromolecular Chemical Physics **202** (2001), p. 775-784

# Beschleunigung

Die immer wieder zitierte „Faustregel“ aus dem Jahre 1867, dass sich pro 10° Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit etwa verdoppelt, gilt nur für Aktivierungsenergien um 60 kJ/mol, wie sie für einfache Reaktionen in Lösung üblich sind.

Die Regel ist für die Simulation von Degradationserscheinungen an Festkörpern absolut wertlos.

A. Vernon Harcourt, "On the Observation of the Course of Chemical Change," *J. Chem. Soc. (London)* **20**, 460-92 (1867)

# Beschleunigung

Dies hat eine wichtige Konsequenz:

Gleiche Simulationszeit bedeutet bei unterschiedlichen Proben und unterschiedlichen Reaktionen, also unterschiedlichen Aktivierungsenergien einen unterschiedlichen simulierten Zeitraum !

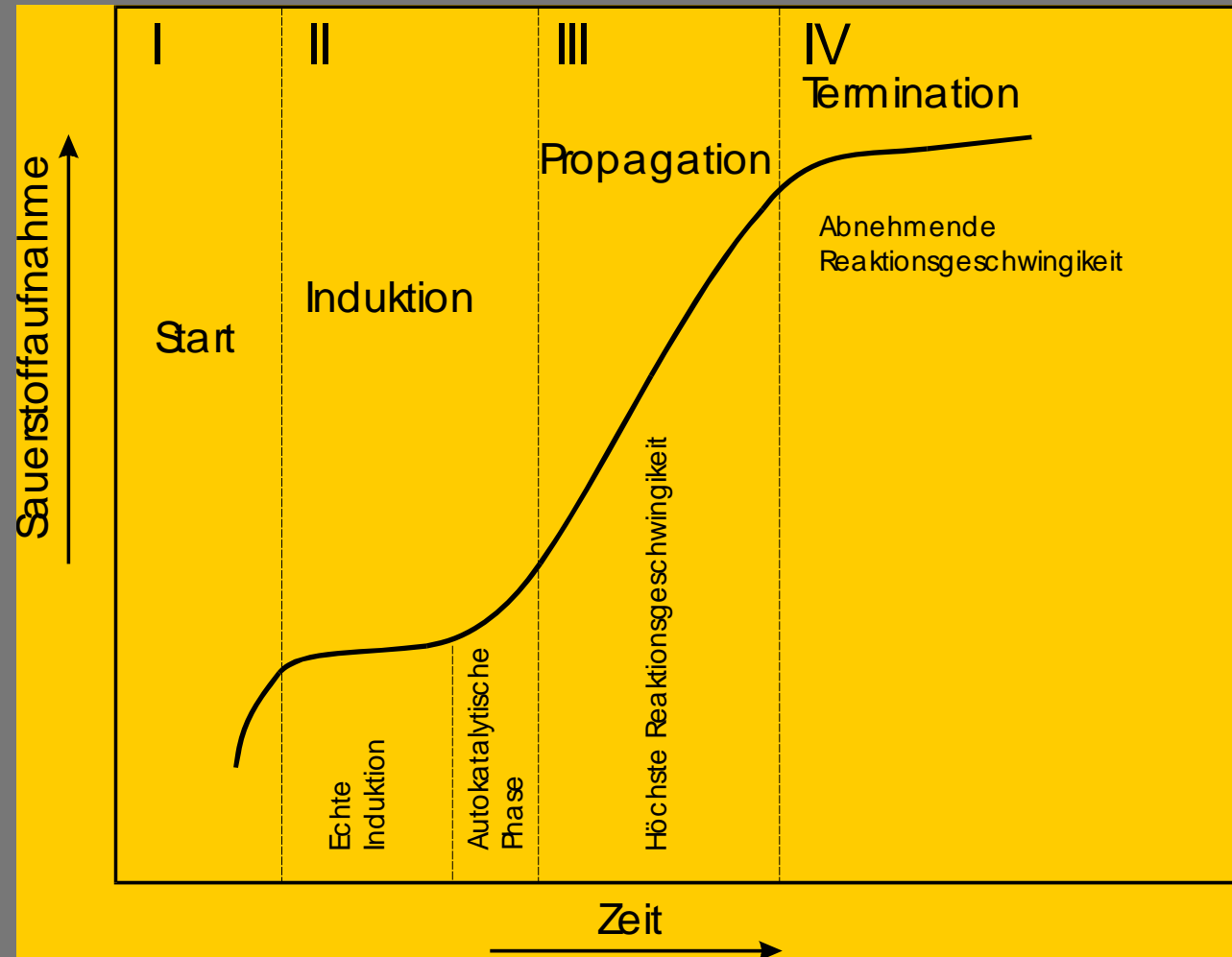
Viele „vergleichende künstliche Alterungen“ sind schon aus diesem Grund wertlos !

# Schlussfolgerungen für die Simulation II

1. Um Degradation simulieren zu können, muss das Phänomen mit einer definierten chemischen Reaktion in Verbindung gebracht werden
2. Um diese Degradationsreaktion zu beobachten, muss der zeitliche Verlauf einer an der Reaktion beteiligten Konzentration, resp. eine damit zusammenhängende Materialeigenschaft gemessen werden.
3. Mögliche äussere Reaktionspartner wie Sauerstoff oder Wasser müssen während der Simulation ausreichend zur Verfügung stehen.
4. Die Aktivierungsenergie der Reaktion muss bekannt sein oder bestimmt werden und die Arrhenius-Beziehungen müssen gelten, um den Beschleunigungsfaktor zu definieren.
5. Unterschiedliche Materialien erfordern unterschiedliche Simulationen !

# Degradationsreaktionen der Realität

In Realität verlaufen Degradationsreaktionen in verschiedenen Phasen, d.h. auch nach unterschiedlichen Reaktionsmechanismen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien



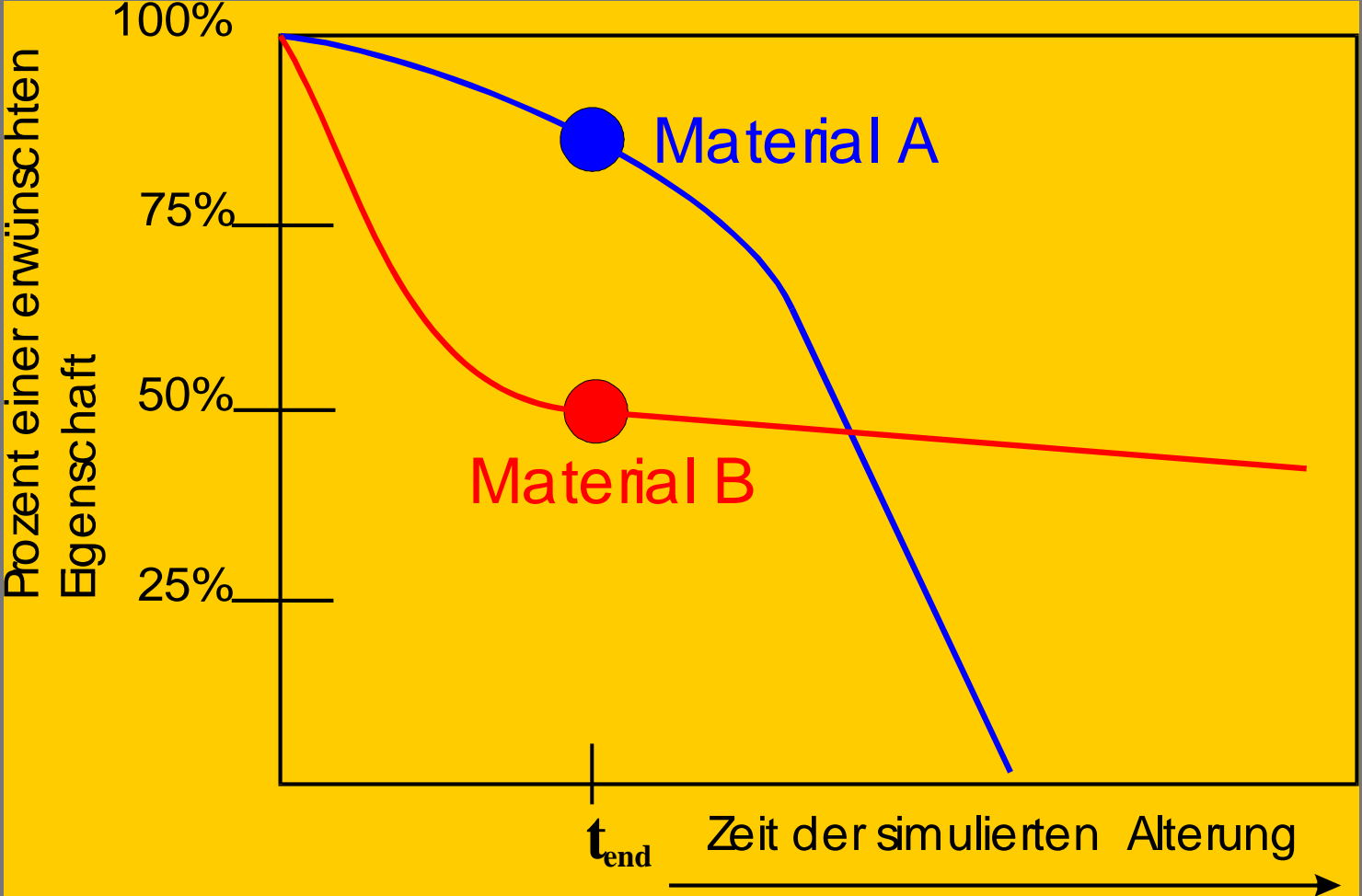
# Degradationsreaktionen der Realität

Die Annahme eines Phasenmodells hat wichtige Konsequenzen für die Simulation der Alterung von Materialien.

Die bekannten **Zwei-Punkt-Messungen**, d.h. die Messung einer Eigenschaft vor und nach der simulierten Alterung ist höchstens dann sinnvoll, wenn gleichartige Materialien mit simultan ablaufenden Degradationsphasen verglichen werden sollten.

Sie sind **nicht** geeignet, Materialien zu vergleichen, die sich zum Zeitpunkt der Prüfung in unterschiedlichen Degradationsphasen befinden.

# Degradationsreaktionen der Realität



# Degradationsreaktionen der Realität

Soll eine Reaktion durch erhöhte Temperatur beschleunigt simuliert werden, so ist sicherzustellen, dass bei der Simulationstemperatur im Vergleich zur interessierenden Temperatur immer noch die gleiche Reaktion abläuft und nicht zusätzliche Reaktionen zur Verfügung stehen.

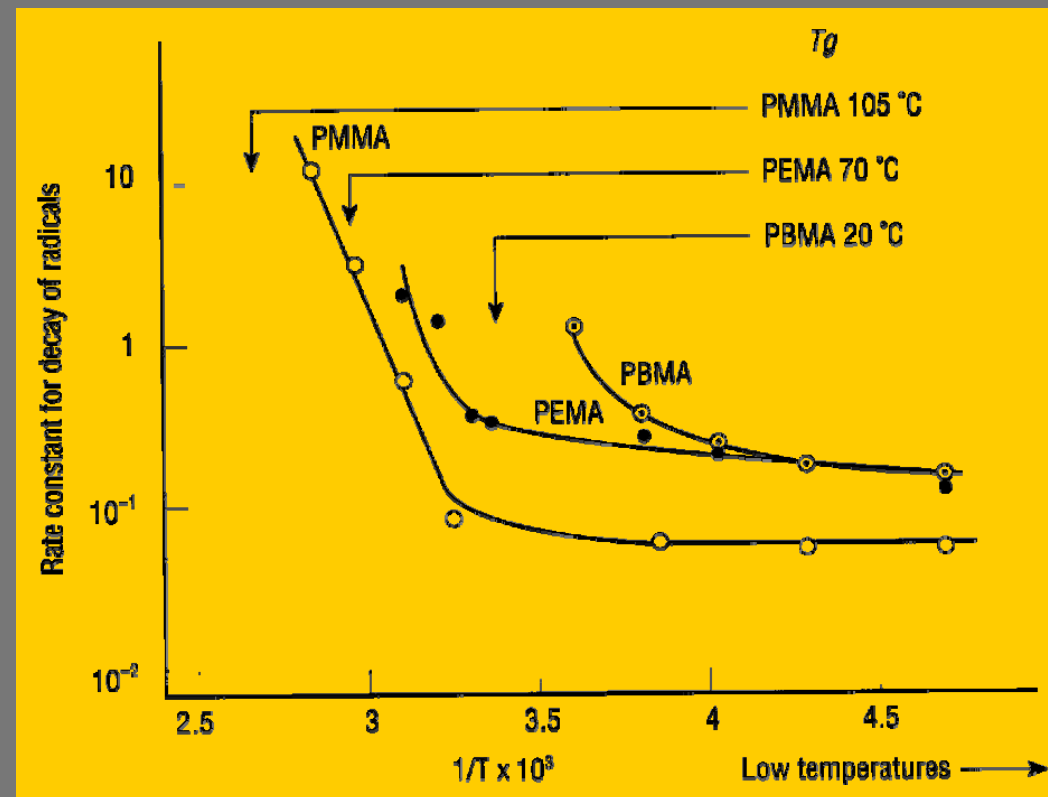
Z. B. konnte Richters zeigen, dass die Degradation von Polypropylen unterhalb von 40°C wesentlich von der Konzentration an kleinsten Eisenpartikeln als Verunreinigungen zusammen hängt. Oberhalb von 40°C ist der Einfluss der Eisenpartikel wesentlich geringer. Es liegt also ein Wechsel des Reaktionsmechanismus vor, der zu einem nicht-linearen Arrhenius-Plot führt.

Richters, P., *Initiation process in the oxidation of polypropylene*, *Macromolecules* 3 (1970), p. 262-264

# Degradationsreaktionen der Realität

Keinesfalls darf zwischen interessierender Temperatur und Simulationstemperatur ein Phasenübergang liegen, da Stoffe in verschiedenen Phasen verschieden reagieren.

Bei amorphen und teilamorphen Polymeren stellt die Glasübergangstemperatur einen solchen Phasenübergang dar.



# Degradationsreaktionen der Realität

Viele thermisch ablaufende Degradationsreaktionen, z.B. radikalische Oxidationsreaktionen sind lichtinduziert.

Das bedeutet, dass es sich um Folgereaktionen handelt.

Sollen solche Reaktionen beschleunigt simuliert werden, so sind die Induktionsphasen in die Simulation einzubeziehen.

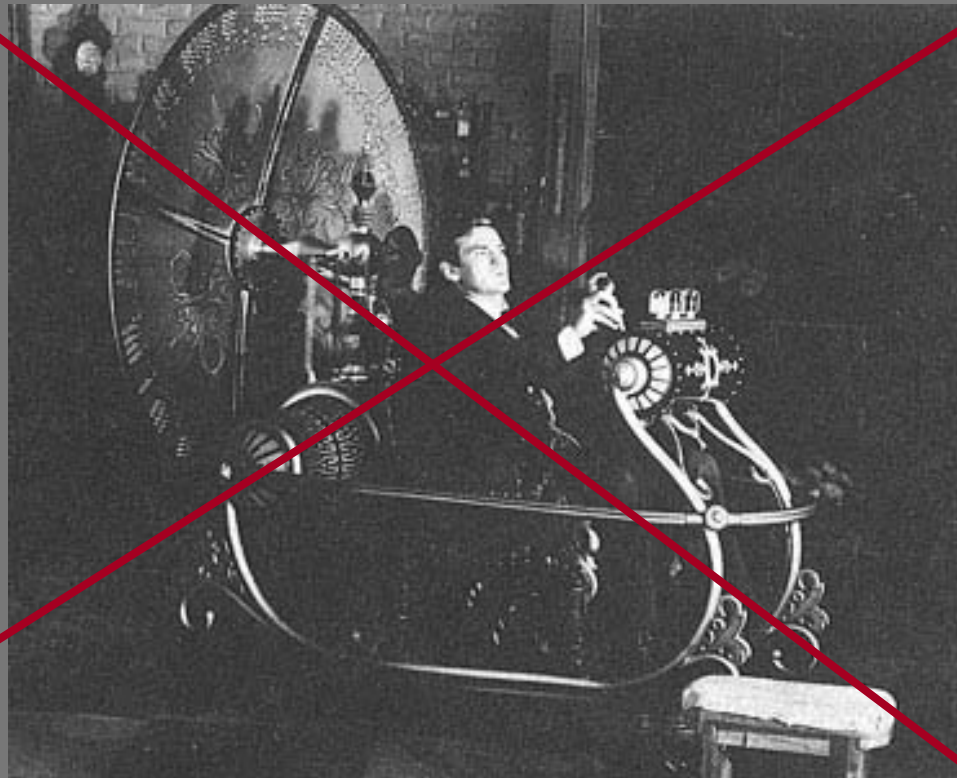
# Schlussfolgerungen für die Simulation III

1. Um Degradation simulieren zu können, muss das Phänomen mit einer definierten chemischen Reaktion in Verbindung gebracht werden
2. Um diese Degradationsreaktion zu beobachten, muss der zeitliche Verlauf einer an der Reaktion beteiligten Konzentration, resp. eine damit zusammenhängende Materialeigenschaft gemessen werden.
3. Mögliche äussere Reaktionspartner wie Sauerstoff oder Wasser müssen während der Simulation ausreichend zur Verfügung stehen.
4. Die Aktivierungsenergie der Reaktion muss bekannt sein oder bestimmt werden und die Arrhenius-Beziehungen müssen gelten, um den Beschleunigungsfaktor zu definieren.
5. Unterschiedliche Materialien erfordern unterschiedliche Simulationen !
6. Der beobachteten Reaktion vorgeschaltete Induktionsphasen müssen mitsimuliert werden.
7. Phasenübergänge oder zusätzliche Reaktionskanäle beeinflussen den möglichen Bereich an Simulationstemperaturen

Was die Eule hätte wissen  
müssen:



# Es gibt keine „künstliche Alterung“



# Hingegen besteht die Möglichkeit,

chemische Reaktionen unter definierten Bedingungen thermisch zu beschleunigen und die Resultate solcher Simulationen unter bestimmten, zu überprüfenden Annahmen auf Raumtemperatur zu extrapolieren.

# Dazu müssen mindestens

- das Alterungsphänomen in einen bewiesenen Zusammenhang mit einer definierten chemischen Reaktion gebracht werden,
- alle Randbedingungen dieser Reaktion genau untersucht werden,
- quantifizierbare Parameter (z.B. die CL infolge der radikalischen Oxidation) in Zusammenhang mit dieser Reaktion gebracht werden,
- in einem mehrstufigen Verfahren eine für Realbedingungen relevante Simulationsstrategie entwickelt werden.

# Extrapolation durch Arrhenius-Plot

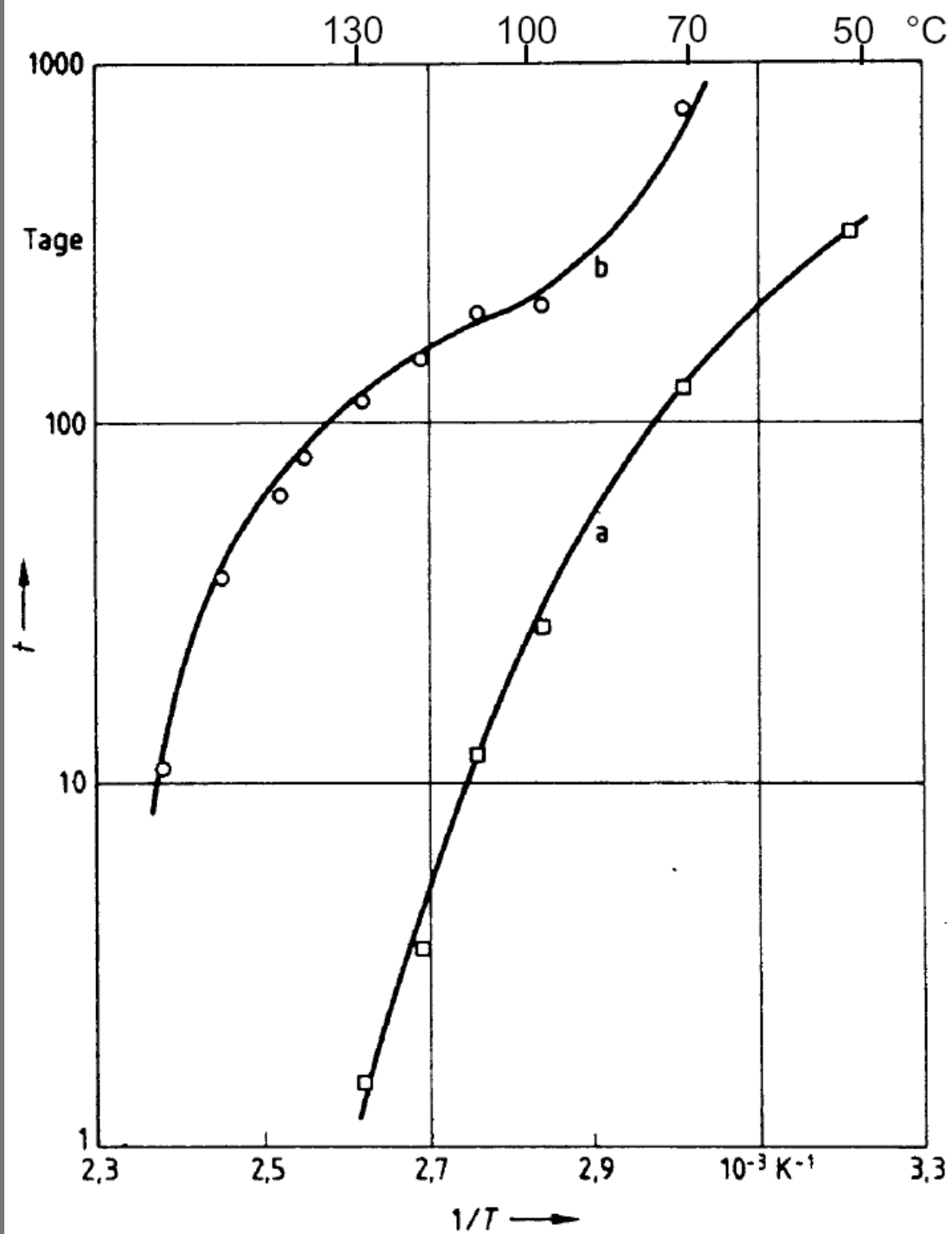
- Es wird ein Parameter gesucht, der möglicherweise direkt mit der Reaktionsgeschwindigkeit einer thermisch kontrollierten Degradationsreaktion zusammenhängt (z.B. Falzfestigkeit, Gildungsgrad, pH, Ab- oder Zunahme einer bestimmten Bande im FTIR-Spektrum, OIT, etc.)
- Dieser Parameter wird vor der Simulation mit statistisch bekannter Präzision gemessen (d.h. Bestimmung von Mittelwert und Standardabweichung).
- Die simulierte Alterung erfolgt für mehrere gleichartige Proben bei mindestens drei (besser deutlich mehr) verschiedenen Temperaturen.

# Extrapolation durch Arrhenius-Plot

- Nach einer bestimmten Zeit wird der Parameter wieder mit statistisch gesicherter Präzision für alle Simulationstemperaturen gemessen.
- Die ermittelten Differenzen des Parameters werden auf einer logarithmischen Skala gegen die inversen Simulationstemperaturen ( $1/T$ ) aufgetragen (sog. Arrhenius-Plot).
- Im besten Fall ergibt sich eine Gerade durch die Punkte, falls die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Arrheniusgleichung erfüllt sind und falls ein Parameter gewählt wurde, der mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  direkt proportional zusammenhängt.
- Jedenfalls kann der erwartete Wert des entsprechenden Parameters bei Raumtemperatur durch Extrapolation der Geraden auf den Wert  $1/293 \text{ K}^{-1}$  direkt bestimmt werden.

# Oohps...

Ofenstandzeit einer  
120 $\mu\text{m}$  starken  
Poly(propylen)  
Folie a) mit Antioxidans  
und b) ohne Antioxidans.



# Typische „Arrhenius-Probleme“

- Quantifizierbare Monitorparameter hängen nicht direkt mit einer Reaktanden- oder Produktkonzentration einer Degradationsreaktion zusammen
- Aktivierungsenergie ist während des Reaktionsverlaufs nicht konstant

# Ohne Erfolgsgarantie:

Die Literatur zeigt, dass es einige Fälle gibt, in denen Simulationen zu wertvollen Erkenntnissen über das Alterungsverhalten von Polymeren geführt haben.

Die Literatur zeigt auch zahlreiche Fälle von Degradationserscheinungen, die (bisher) nicht beschleunigt simulierbar sind.

(Nicht nur) die konservierungstechnische Literatur zeigt leider hauptsächlich unsinnige, eher naive Simulationsversuche.

Dabei gibt es zum Thema seit 1994 eine Übersichtspublikation des Getty Conservation Institute:

Feller, Robert L.,

*Accelerated Aging – Photochemical and Thermal Aspects* (= Research in Conservation Series Vol. 4),

The Getty Conservation Institute, o.O. 1994  
(ISBN 0-89236-125-5)

Vollversion online gratis als pdf-Datei verfügbar:

[www.getty.edu/conservation/resources/reports.html](http://www.getty.edu/conservation/resources/reports.html)

Vor allem aber gibt es heute die Möglichkeit,  
neue Verfahren  
der Simulation und kinetischen Modellierung von  
Degradationsreaktionen...



