

# Chemilumineszenz, MALDI TOF MS, DSC Vergleichende Messungen an Polymeren

**Urs von Arx und Ingo Mayer**

Berner Fachhochschule

Architektur, Holz und Bau

F+E, Werkstoffe und Holztechnologie

Biel

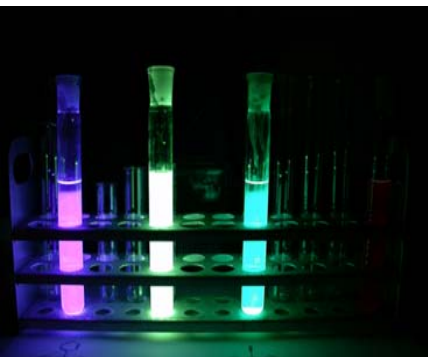
# Problemstellung

Polymere unterliegen einem Alterungsprozess.  
Die Faktoren die zu einer Alterung führen sind vielfältig:

- *Sauerstoff* (Oxidation)
- *Temperatur* (Kettenspaltung, Depolymerisation)
- *Strahlung* z.B. UV (Kettenspaltung)
- *Wasser* (Hydrolyse)
- *Mikroorganismen* (Kettenabbau)

Um die Alterungsprozesse in Polymeren zu minimieren werden der Belastung entsprechend folgende Agenzien eingesetzt:

- *Antioxidanten*
- *UV-Absorber*
- *Biozide*



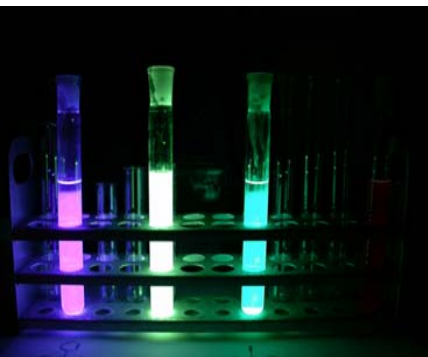
# Problemstellung

In der laufenden Untersuchung sollen folgende Problemkreise angegangen werden:

- *Charakterisierung der Alterungsschäden in Polymeren*
- *Abschätzung der Lebensdauer von Polymeren*
- *Bestimmung der Wirksamkeit von Antioxidantien, UV-Absorbern und Bioziden zur Stabilisierung von Polymeren*

Dafür werden die folgende analytischen Methoden eingesetzt und verglichen:

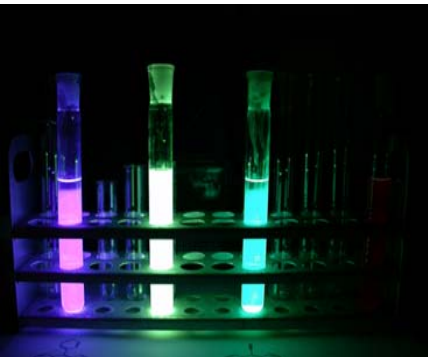
- *MALDI TOF Massenspektrometrie (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time of Flight MS)*
- *CL Chemilumineszenz*
- *DSC (Differential Scanning Calorimetry)*



# Experimente

- a) Polymethylmethacrylat (PMMA) mit definierter Molmassenverteilung wird bei 250°C unter Luftatmosphäre gealtert.  
Nach bestimmten Zeitabständen werden Proben entnommen.
- b) Polymethylmethacrylat (PMMA) mit definierter Molmassenverteilung wird unter UV (H-Strahler) in Luftatmosphäre gealtert.  
Nach bestimmten Zeitabständen werden Proben entnommen.

Die Alterung des Polymers (PMMA) wird mit den Methoden MALDI TOF Massenspektrometrie, Chemilumineszenz und DSC charakterisiert.



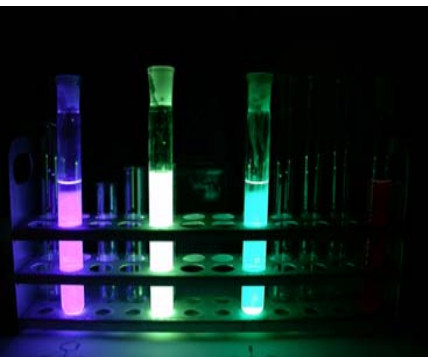
# Praktische Anwendungen

- Beurteilung der Alterung von Klebefugen in Holzbauelementen



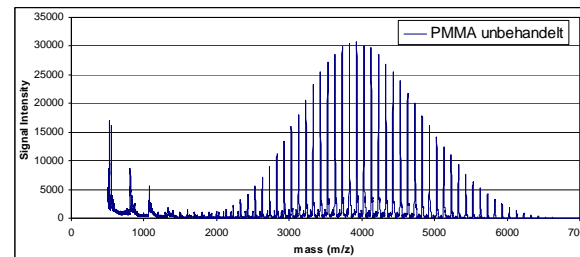
Bad Reichenach, 02.01.2006, copyright Bayerischer Rundfunk

- Bestimmung der Wirksamkeit von UV-Absorbern, Bioziden usw. zum Schutz von Lacksystemen im Aussenbereich.

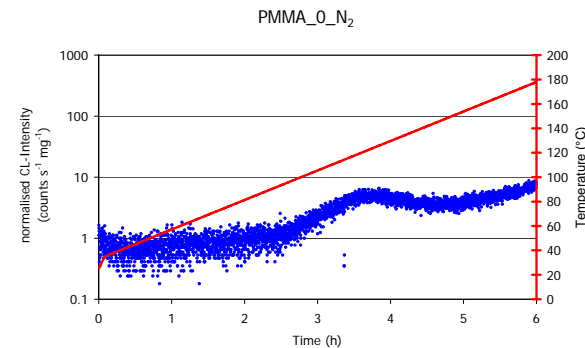


# Vergleich MALDI - CL - DSC

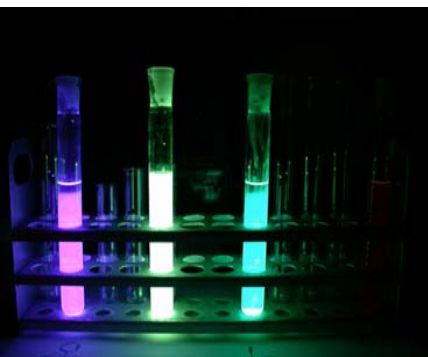
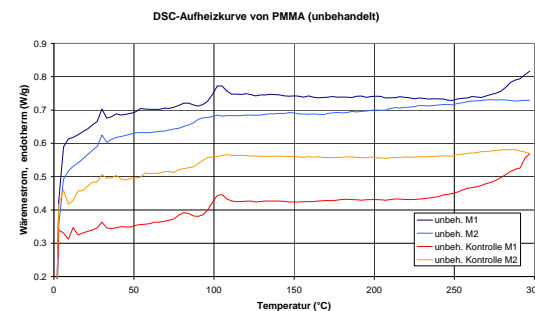
- MALDI TOF Massenspektrometrie



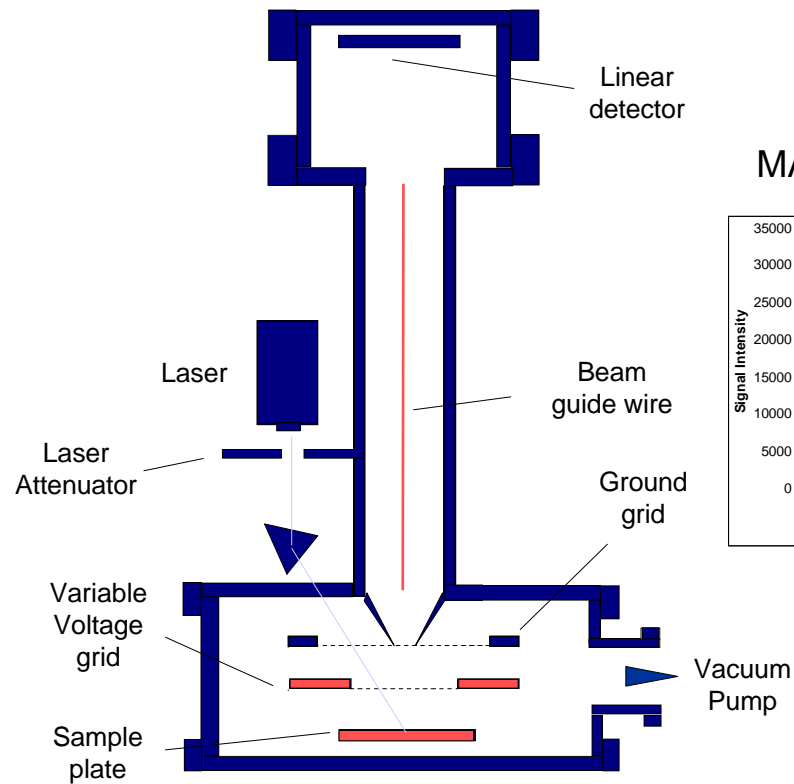
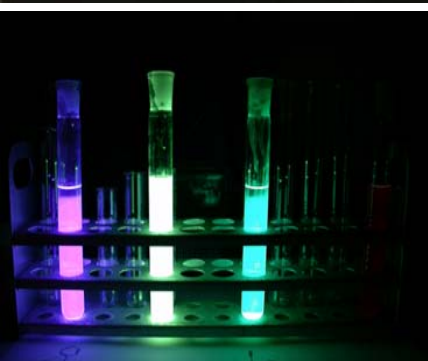
- CL Chemilumineszenz



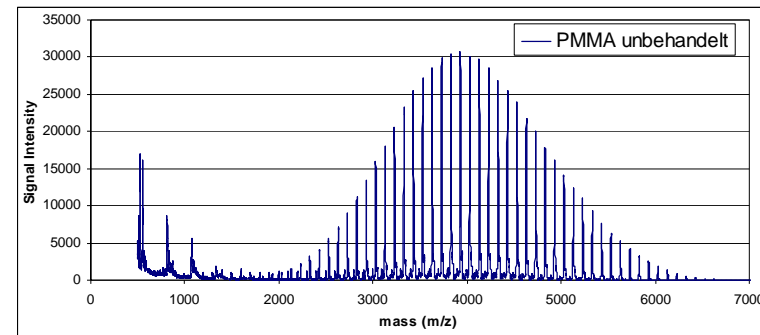
- DSC Digital Scanning Calorimetry



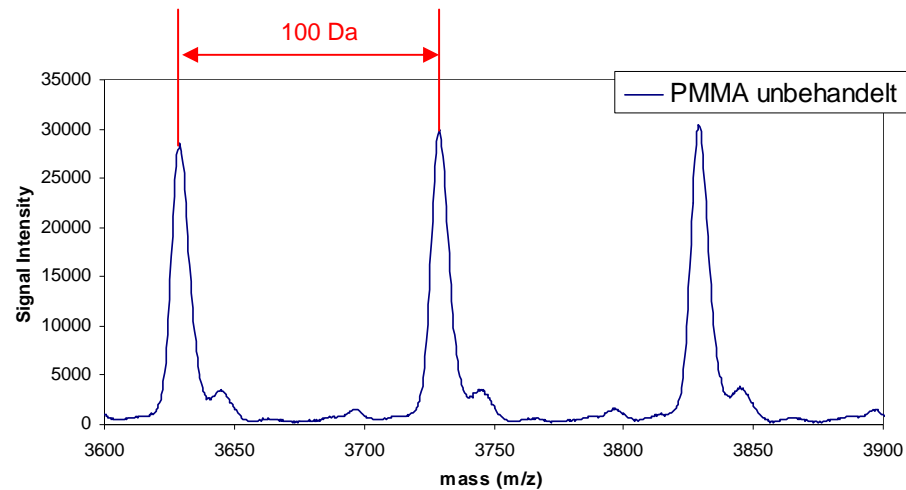
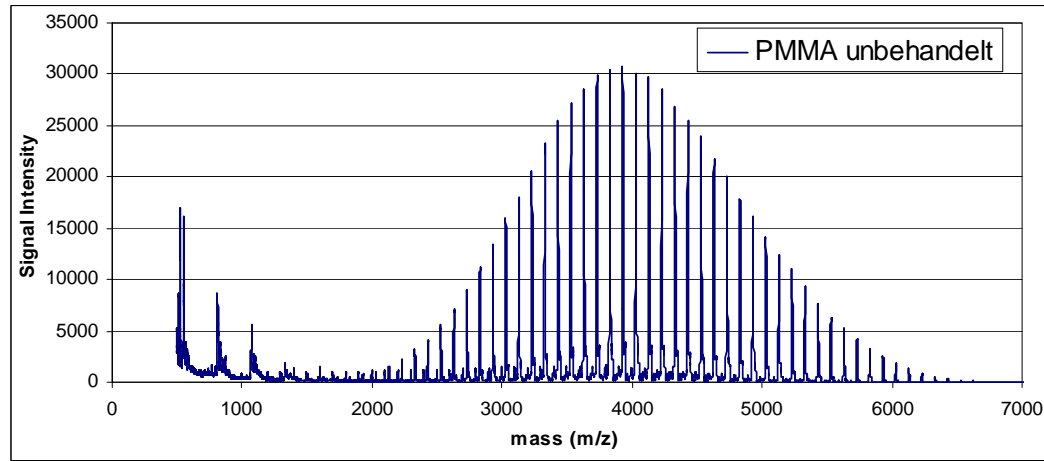
# Funktionsprinzip MALDI TOF MS



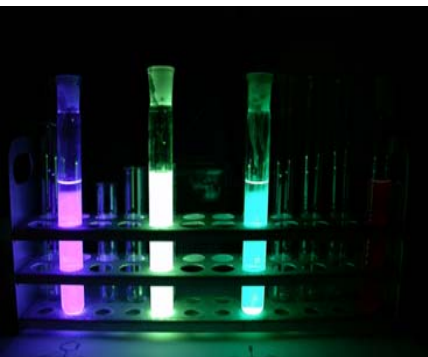
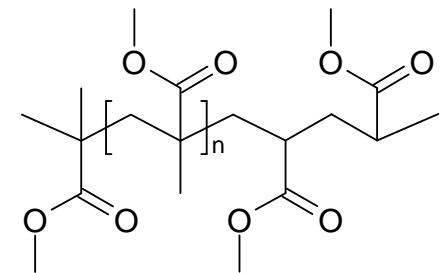
MALDI TOF Massenspektrum von PMMA



# MALDI TOF MS von PMMA



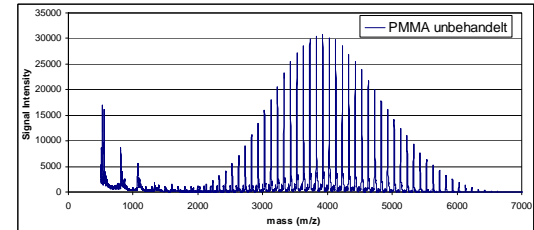
Polymethylmethacrylat PMMA  
Sequenz = 100 Da



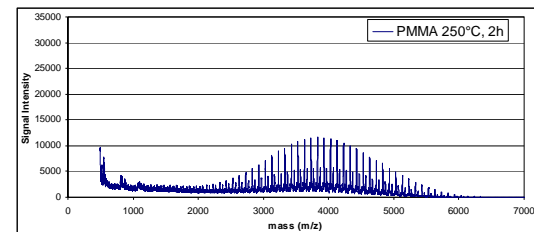
# Thermische Behandlung von PMMA / MALDI

Abnahme der MALDI Signal-Intensität von PMMA Proben nach Alterung bei 250°C unter Luftatmosphäre

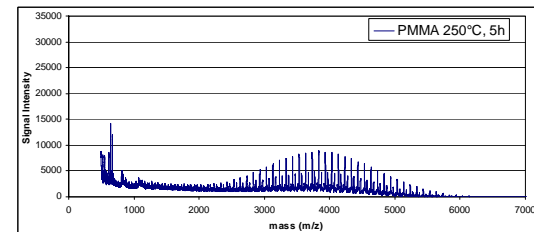
nach 0h



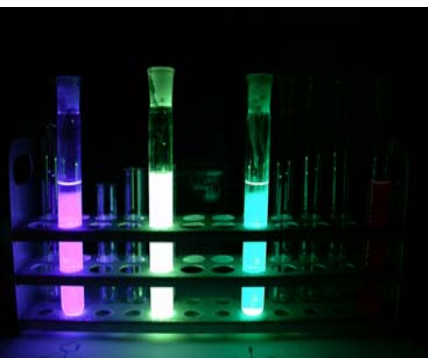
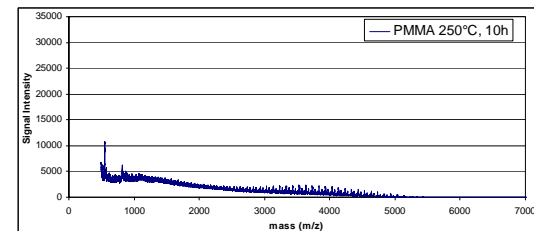
nach 2 h



nach 5 h

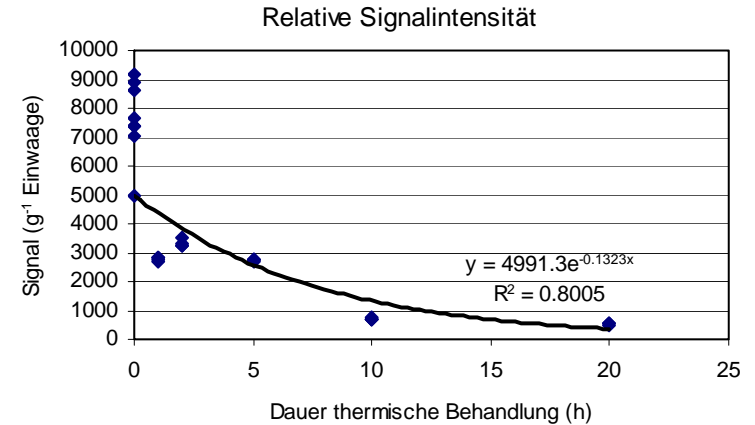


nach 10 h

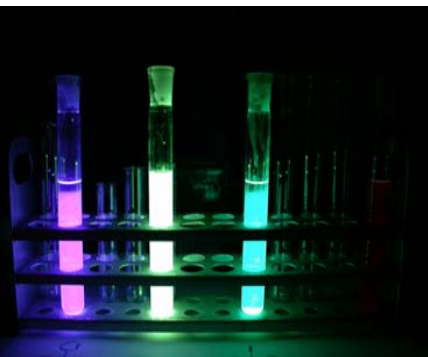
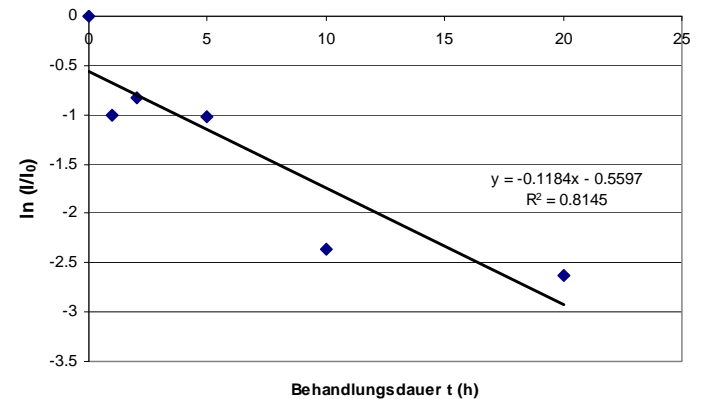


# Thermische Behandlung von PMMA / MALDI

Zeitlicher Verlauf des thermischen  
Abbaus von PMMA  
bei 250°C in Luftatmosphäre

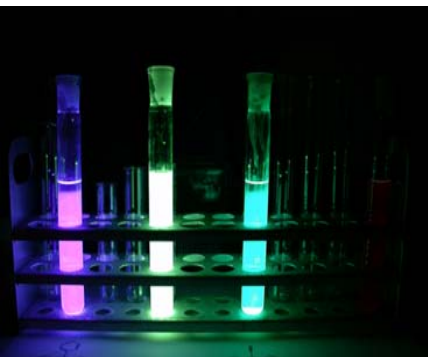
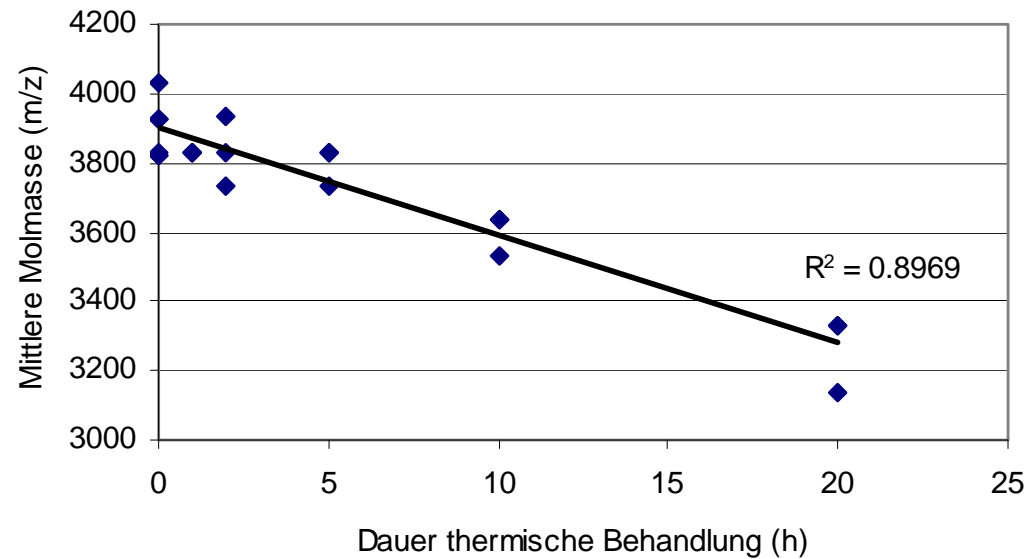


Die Auswertung der Daten ergibt  
bei Annahme einer  
Reaktion 1. Ordnung eine  
Geschwindigkeitskonstante von  
 $k = 0.12 \text{ h}^{-1}$

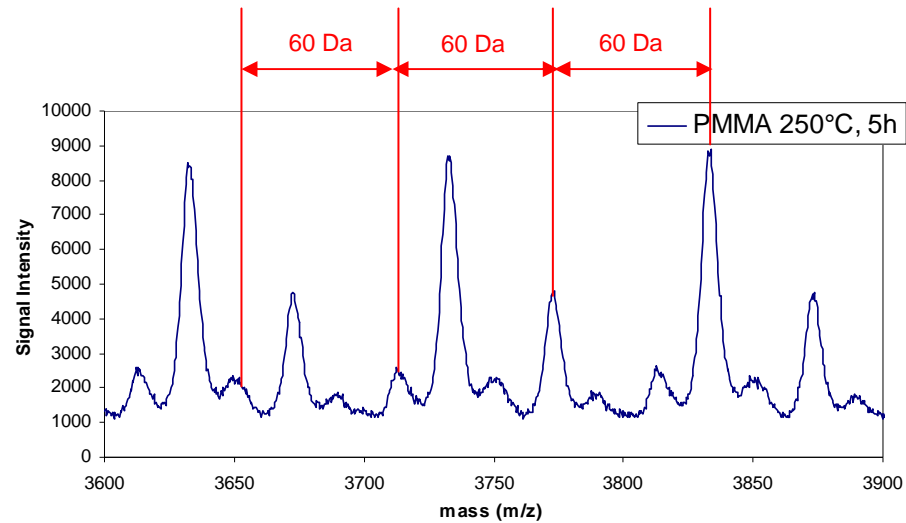


# Thermische Behandlung von PMMA / MALDI

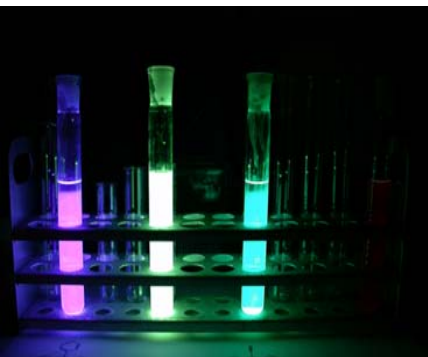
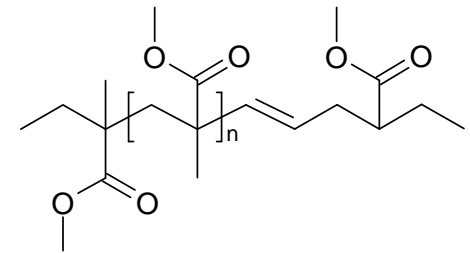
Zeitlicher Verlauf der Abnahme der mittleren Molmasse von PMMA nach thermischer Behandlung bei 250°C während 20h.



# Thermischer Abbau von PMMA: Seitenkettenelimination

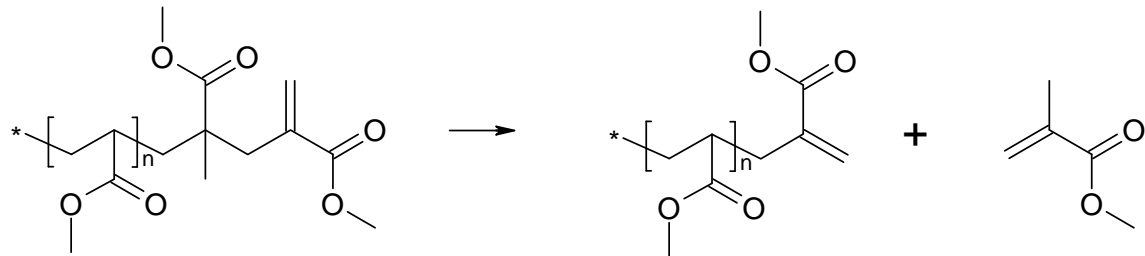


Seitenkettenelemination  
minus 60 Da

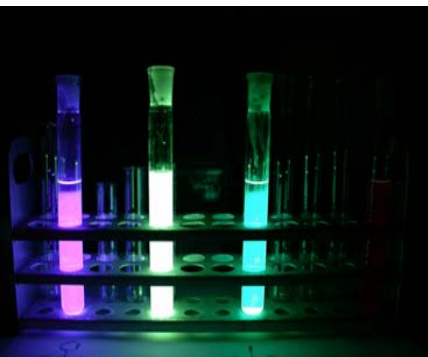
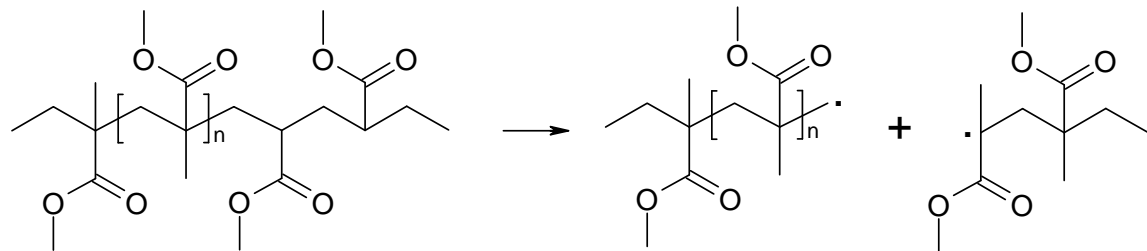


# Thermischer Abbau PMMA: Kettenabbau endständig und statistisch

Die Abspaltung von Methylmethacrylat aus endständigen Vinylidengruppen ab 180°C führt zu einer Verschiebung der gesamten Molmassenverteilung zu kleineren Massen.



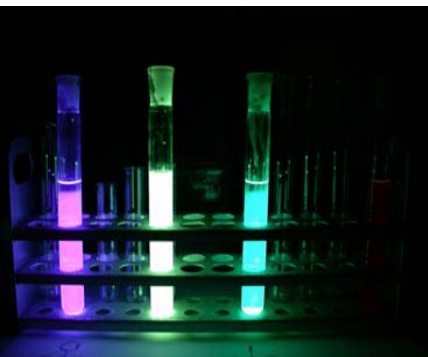
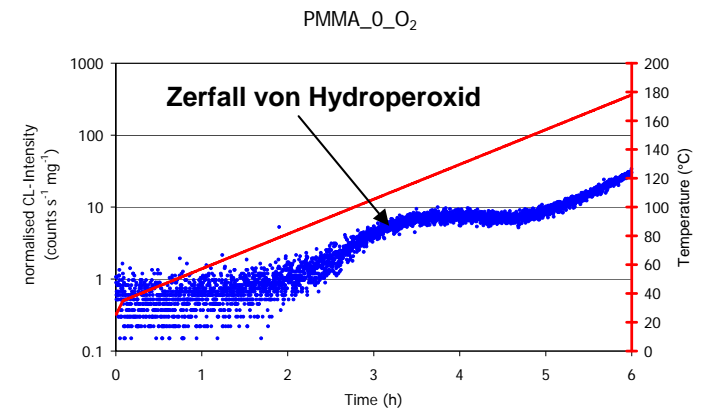
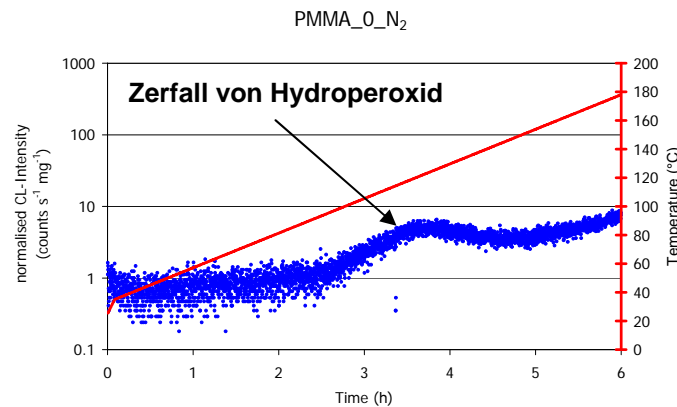
Die statistische Spaltung der Polymerkette führt zu kleinen Kettenfragmenten und einer Intensitätsverringering über die gesamte Molmassenverteilung



# Thermische Behandlung von PMMA - CL

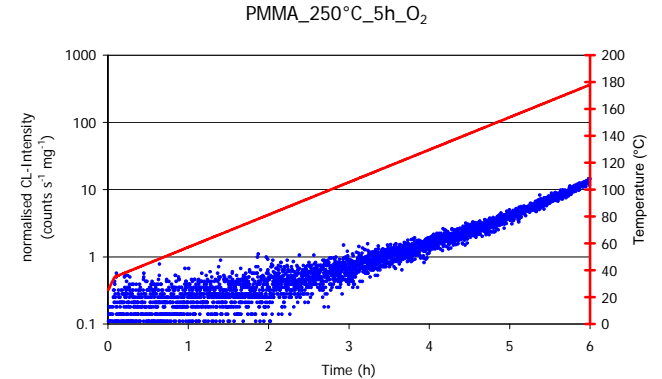
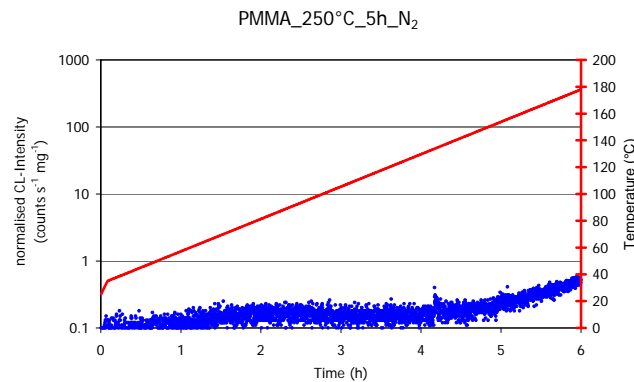
CL von PMMA unbehandelt unter Stickstoff und Sauerstoff  
(Heizrate 0.5°C/min)

Der Zerfall von Hydroperoxid wird der CL-Intensitätszunahme bei 100°C bis 120°C zugeschrieben.

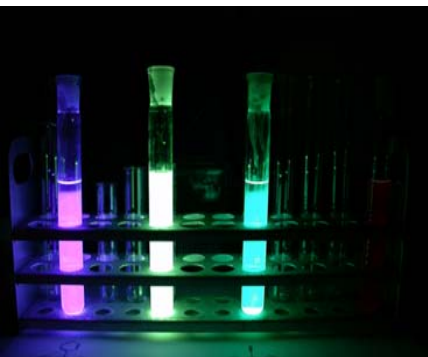
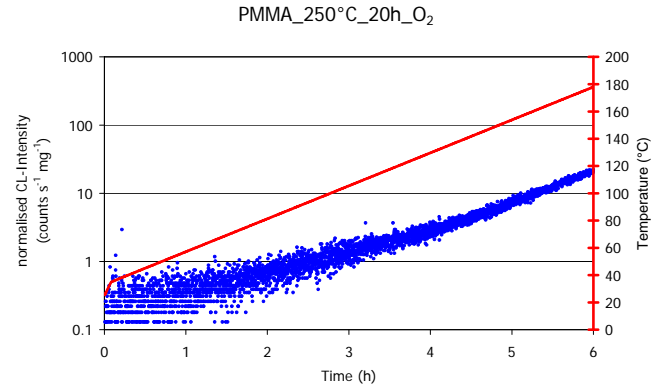
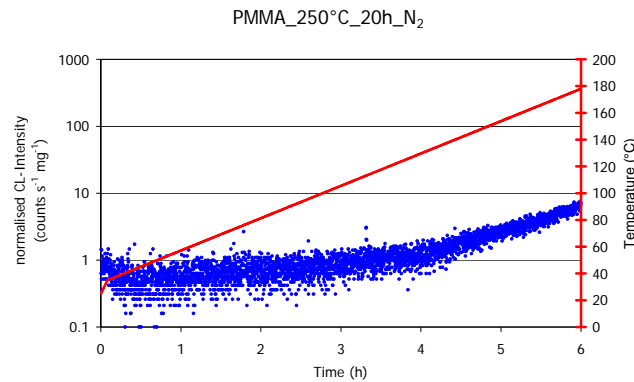


# Thermische Behandlung von PMMA - CL

PMMA nach 5h thermischer Alterung bei 250°C unter Luftatmosphäre  
CL unter Stickstoff und unter Sauerstoff (Heizrate 0.5°C/min)



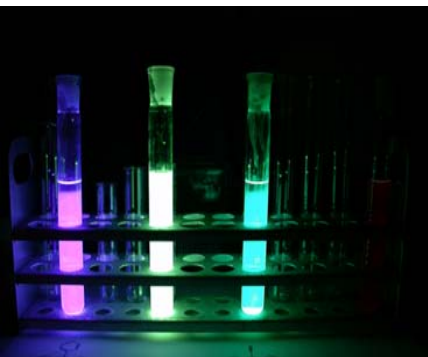
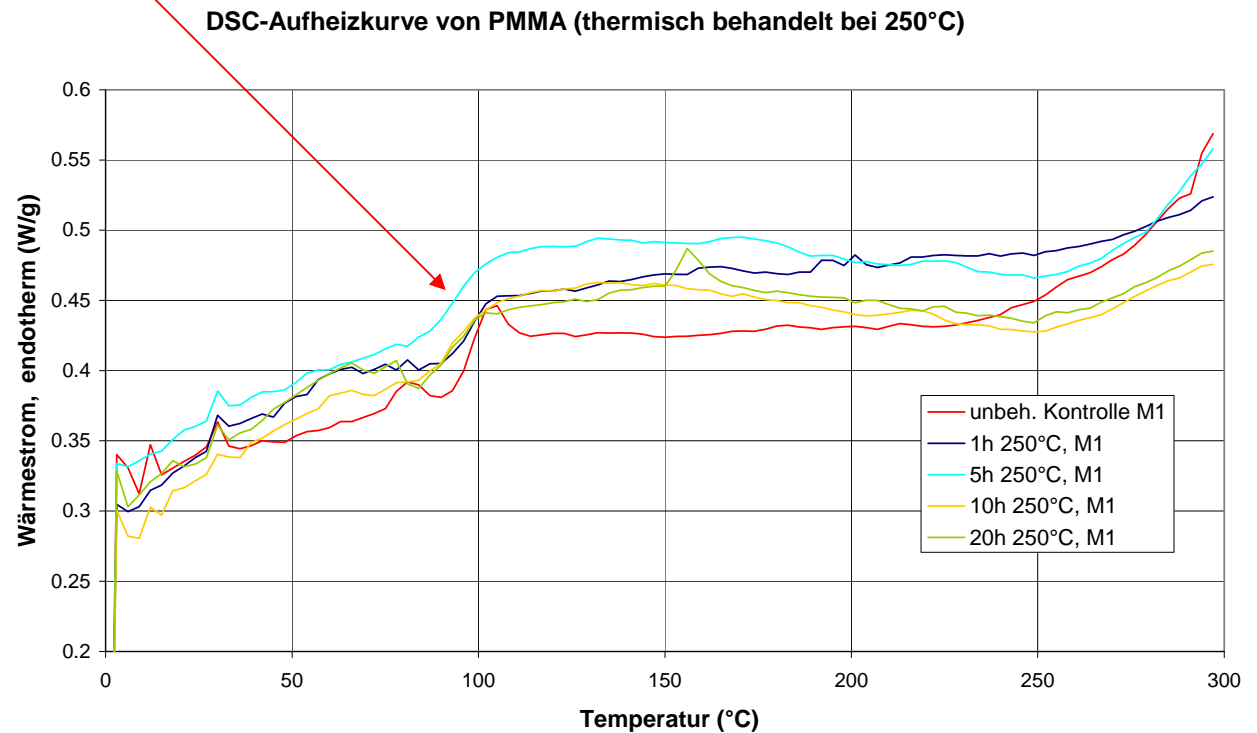
PMMA nach 20h thermischer Alterung bei 250°C unter Luftatmosphäre  
CL unter Stickstoff und unter Sauerstoff (Heizrate 0.5°C/min)



# Thermische Behandlung PMMA / DSC

DSC von PMMA nach thermischer Alterung bei 250°C während 1, 5, 10 und 20h

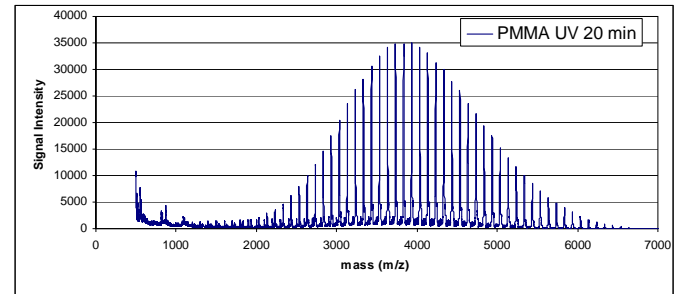
Glasumwandlungstemperatur  $T_g$



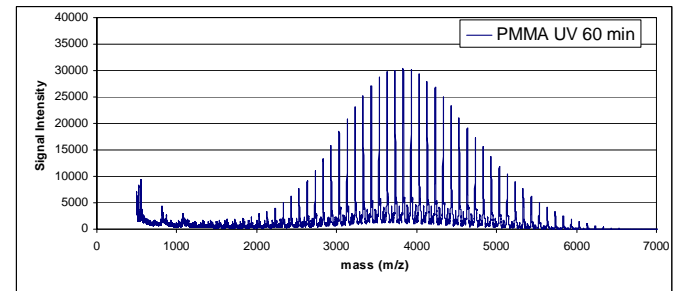
# UV Behandlung PMMA / MALDI

Abnahme der MALDI Signal  
Intensität von PMMA Proben  
nach Alterung unter UV und  
Luftatmosphäre

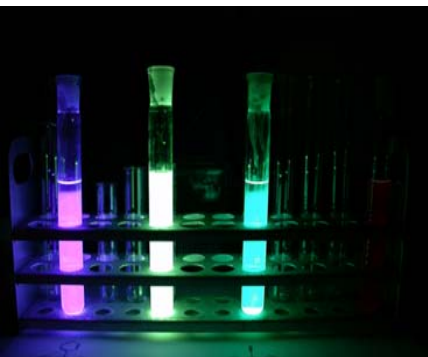
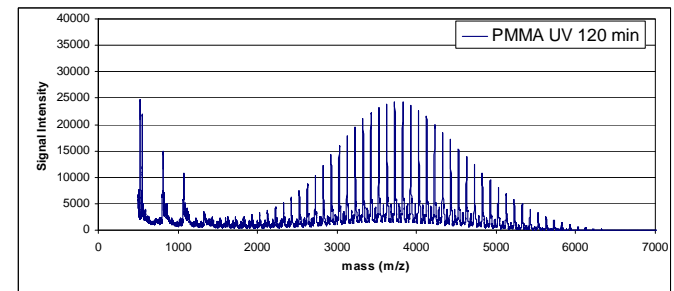
nach 20 min



60 min



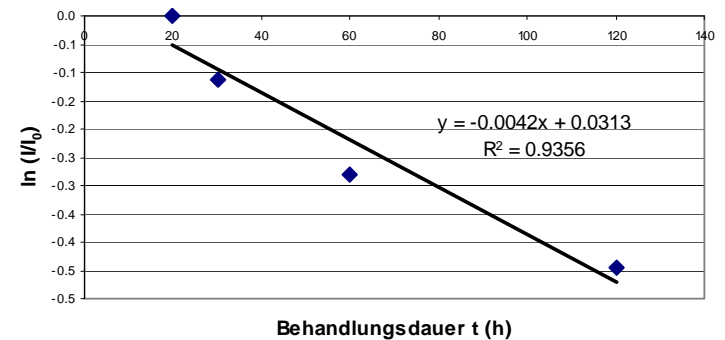
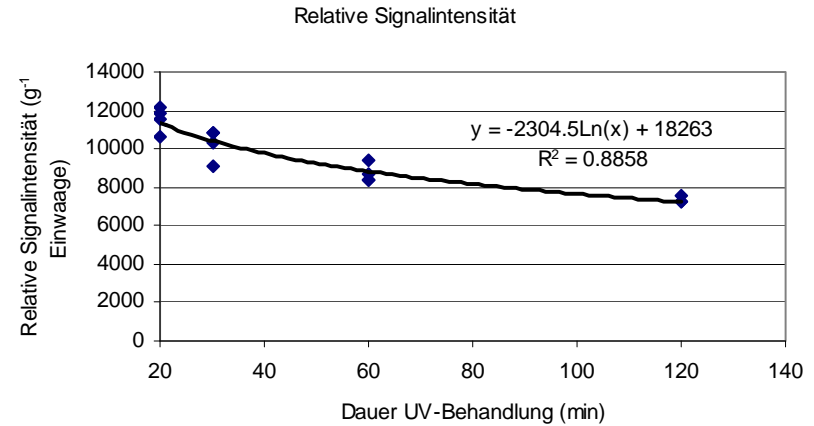
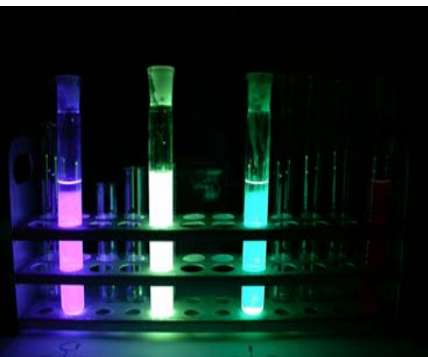
120 min



# UV Behandlung PMMA / MALDI

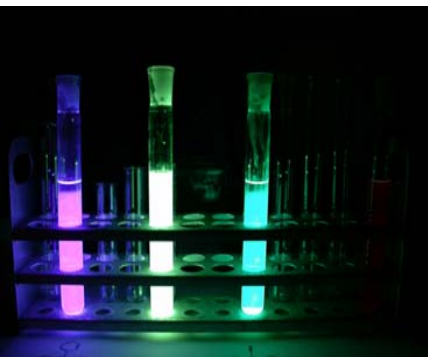
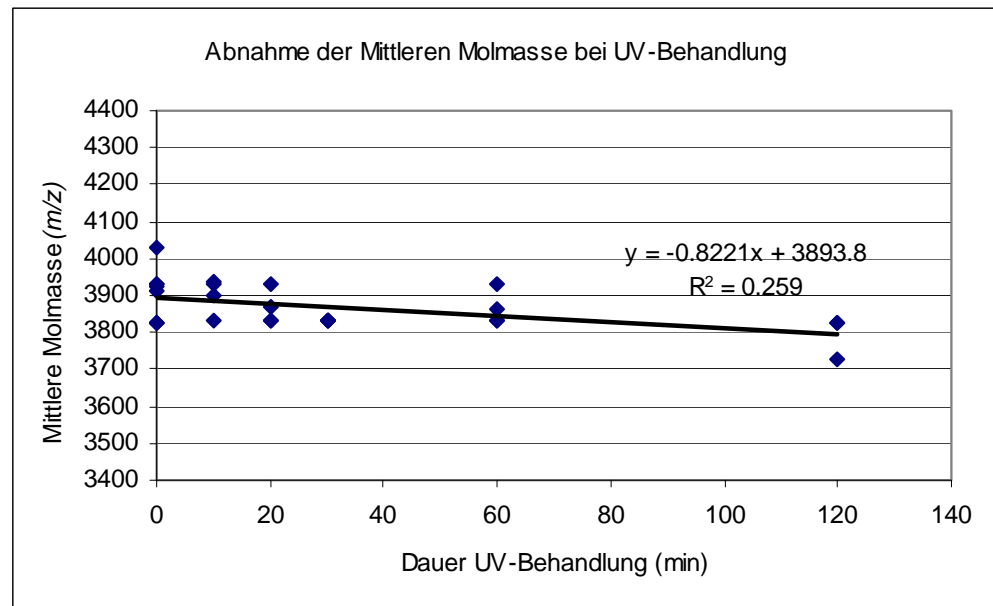
Zeitlicher Verlauf des Abbaus von PMMA unter UV und Luftatmosphäre

Die Auswertung der Daten ergibt bei Annahme einer Reaktion 1. Ordnung eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 0.0042 \text{ h}^{-1}$



# UV Behandlung PMMA / MALDI

Zeitlicher Verlauf der Abnahme der mittleren Molmasse von PMMA nach UV Alterung unter Luftatmosphäre

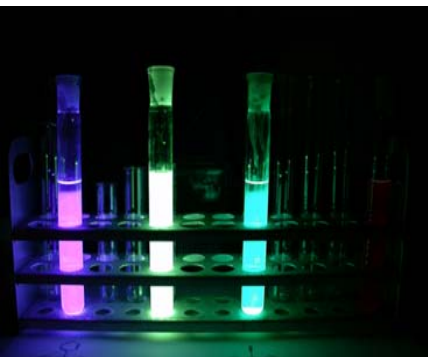
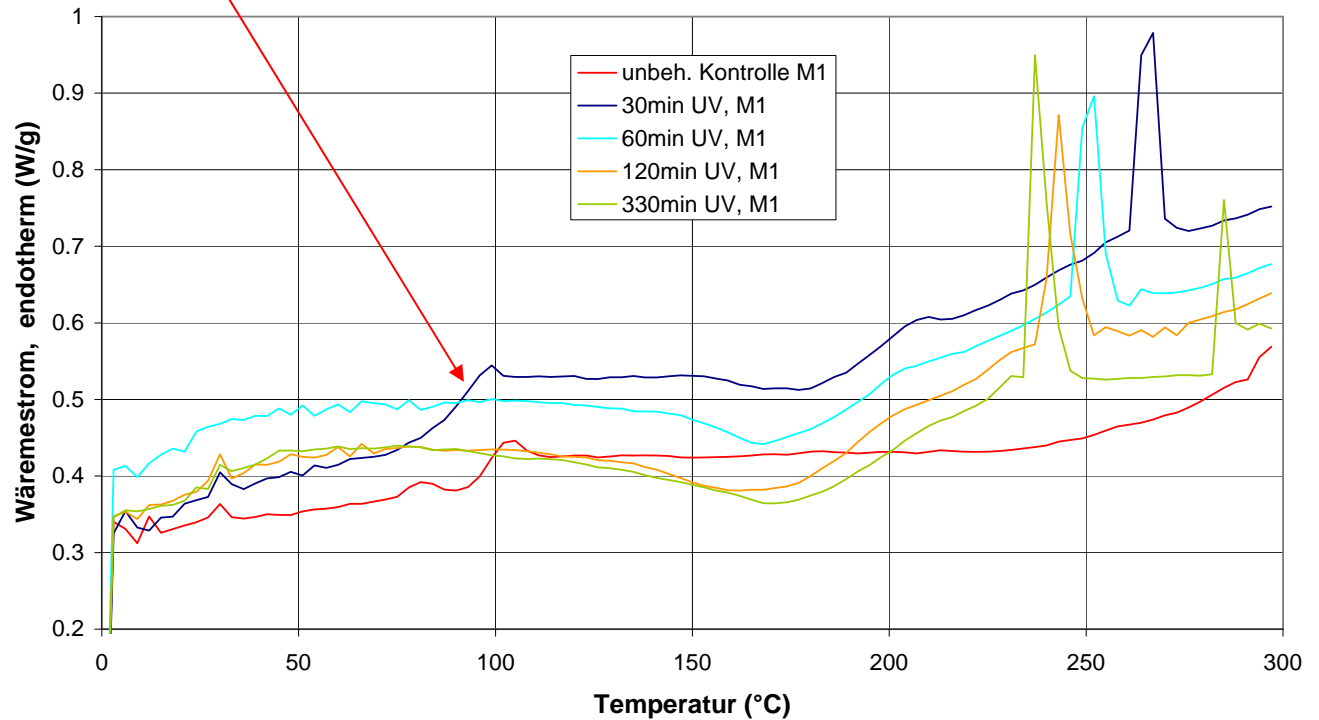


# UV Behandlung PMMA / DSC

DSC von PMMA nach UV Alterung während 30, 60, 120 und 330 min

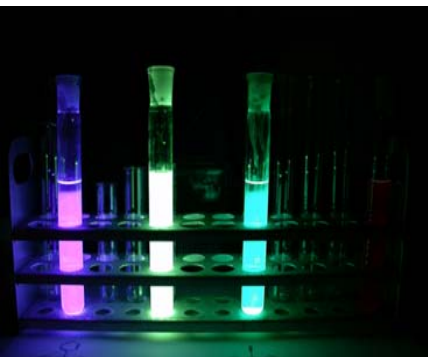
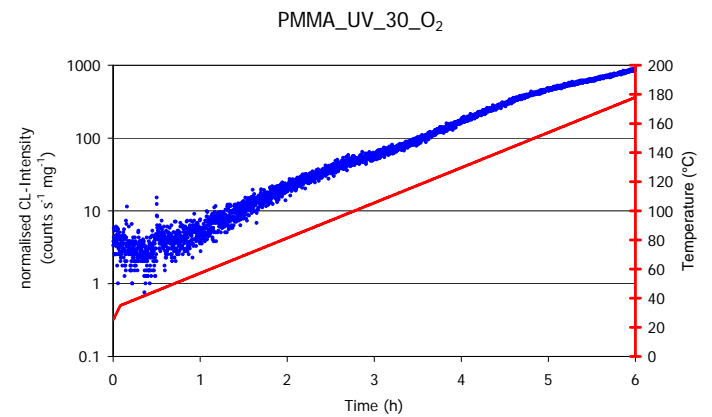
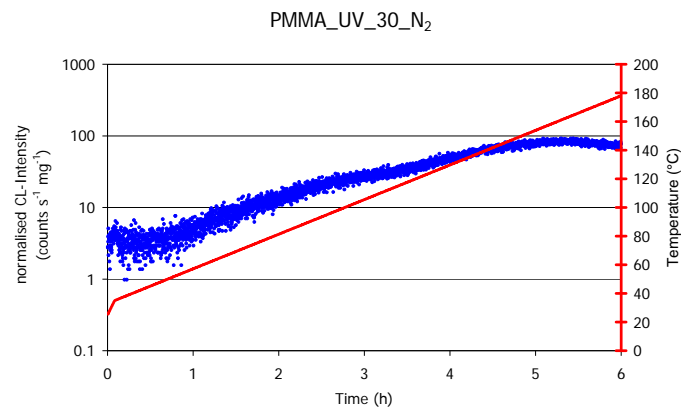
Glasumwandlungstemperatur  $T_g$

DSC-Aufheizkurve von PMMA (UV-behandelt)



# UV Behandlung von PMMA - CL

PMMA nach 30h UV Alterung unter Luftatmosphäre  
CL unter Stickstoff und unter Sauerstoff (Heizrate 0.5°C/min)



# Vorläufige Folgerungen

## MALDI TOF MS:

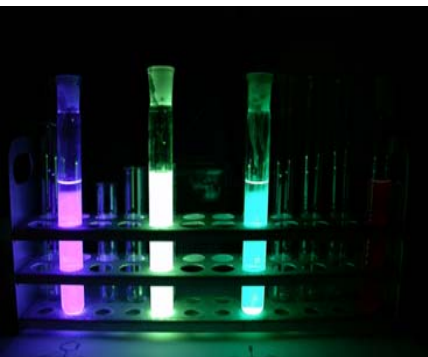
- Bei der forcierten thermischen Belastung bei 250°C zeigen sich drei Abbaumuster:  
*Endgruppenabbau, Seitenkettenelimination, statistischer Kettenabbau* zu kleinen Molekülen.
- Beim UV Abbau scheint der *statistische Kettenabbau* zu kleinen Molekülen zu dominieren.
- Aus dem zeitlichen Verlauf der Intensitäten der MALDI Counts lassen sich kinetische Daten ableiten.

## Chemilumineszenz:

- *Oxidative Alterungen* (Hydroperoxide) lassen sich im unbehandelten Polymeren nachweisen.
- Kinetische Daten können grundsätzlich ermittelt werden.

## DSC:

- Bei der forcierten thermischen Alterung verändern sich die  $T_G$  Werte nur wenig.
- Bei der UV Alterung ist nach einer gewissen Zeit kein  $T_G$  Wert bestimmbar.



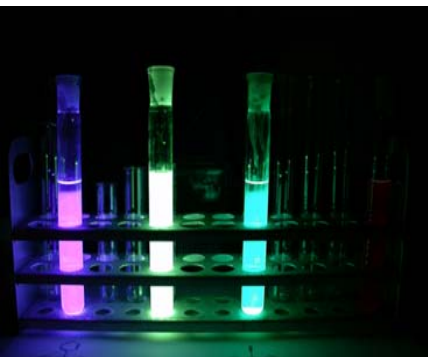
# Weitere Arbeiten

## MALDI TOF MS:

- Thermische Alterung bei verschiedenen Temperaturen.
- Erweiterung der kinetischen Daten (Aktivierungsenergien).
  
- Anwendung zur Prüfung von verschiedenen Stabilisatoren.

## Chemilumineszenz:

- Isotherme Messungen der thermisch gealterten Proben.
- Bestimmung der kinetischen Daten.
  
- Anwendung der forcierten Alterung zur Prüfung von verschiedenen Stabilisatoren.



Ich danke Ihnen für Ihr Interesse

Gerne beantworte ich Ihre Fragen

