



Fluoreszenzspektroskopie von Basispolymeren aus der Industrie

Wieviel Fluoreszenz zeigt ein Polymer für eine Qualitätskontrolle?

Marion Egelkraut-Holtus

Shimadzu Europa GmbH

Mikroplastik und Kunststoffe in der Umwelt sind weltweit eine der größten Herausforderungen: für die Menschheit, die Tierwelt und die Umwelt. Am Beispiel von PET-Flaschen wurde gezeigt, dass sich **Polyethylenterephthalat (PET) mit der Fluoreszenz-Spektroskopie** gut untersuchen lässt.

Deren Fluoreszenz-Intensität gibt Rückschlüsse auf die Materialzusammensetzung, wobei einfach ein Stück der PET Flaschenwand zur Fluoreszenzbestimmung genutzt wurde. Fluorophore wurden dabei sichtbar, die man vielleicht nicht in den transparenten, farblosen oder leicht bläulichen klaren Polymerstücken vermutet hätte.

Dieser Teil der Artikelfolge erweitert den Fokus auf verschiedene Polymere. Es werden Polymere untersucht, die nicht aus dem Verbraucherbereich kommen, sondern „frisch“ oder „rezykliert“ direkt aus der industriellen Herstellung. Dazu wurden glasklare und farblose Polymere ausgewählt, wie Polycarbonat (PC), Polystyrol (GPPS), Styrolacrylnitril (SAN) und ein Rezyklat aus Polycarbonat

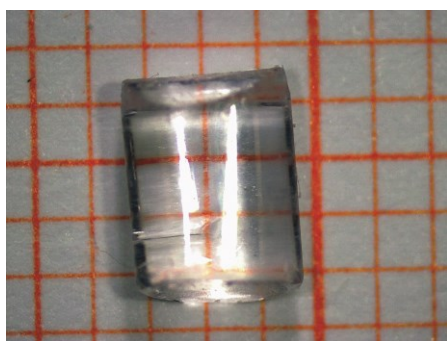


Abb. 1: Ein typisches Polymergranulat in glasklarer und farbloser zylindrischer Form auf einem Millimeterpapier. Das orangefarbene Gitter im Hintergrund des Granulats entspricht 1 mm pro Quadrat.

(PCrec). Die hier aufgezählten industriellen Polymervarianten werden als „Glas-Ersatz“ zum Beispiel in der Industrie eingesetzt, weil sie Härte (Schlagfestigkeit) und Robustheit mit sich bringen. Die Granulate zeigen teils eine zylindrische Form oder leicht trübe Linsenform. Die untersuchten Biopolymergranulate, wie Polylactide (PLA) und Polybutylensuccinat (PBS), waren transparent und farblos, mit leichter Trübung. Die nicht-aromatischen Polymere wie Polypropylen (PPHomo), Polyethylen (PE) und Polyvinylchlorid (PVCsoft) erschienen ebenfalls als farblose, trübe und weiche Granulate in Linsenform.

„Industrielle“ Polymere und wiederverwertete Polymere sind in dieser Applikation alle farblos, transparent oder trübe. Die Erwartung wäre, dass nun alle Polymere ihre naturgemäße Fluoreszenz zeigen. Fluoreszenz kann dann entstehen, wenn das Molekül viel Energie aufnehmen kann. Betrachtet man die Moleküle von PC, GPPS und SAN oder dem PET, dann lassen sich in den Strukturen energiereiche Ringsysteme erkennen.

Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Wenn ein Elektron im Grundzustand (S₀) Licht ausgesetzt wird, verändert sich die Energie des Elektrons im Molekül. Dadurch wird es in den angeregten Zustand (S₁) mit höherem Energielevel gebracht (Abbildung 2). Dieser angeregte Zustand ist nicht langzeitstabil und verändert sich schnell, in dem es dem Grundzustand entgegenstrebt. Das angeregte Elektron wird deaktiviert unter Ausstrahlung der Energie durch Hitze oder Licht. Das Licht dieses Wegs von Zustand S₁ zu S₀ wird Fluoreszenz genannt. Der zweite aufgeführte Weg

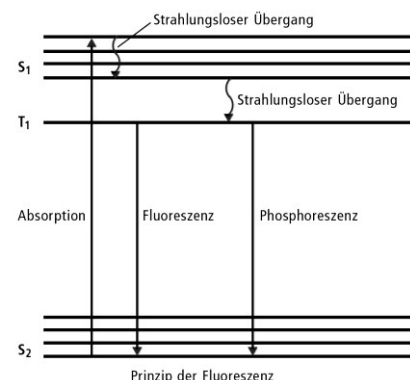


Abb. 2: Die imaginären Achsen wären hier wie folgt zu sehen: die X-Achse entspricht der Zeit und Wellenlängen, die Y-Achse steht für Energie. Die Anregung durch Licht (Pfeil nach oben) zu der Zeit 00:00 bei vorgegebener Wellenlänge, führt nach kurzer Zeit (Verweilzeit im S₁ und Abgabe von erster Energie) zu einem Wellenlängenversatz zu den langen Wellenlängen. Daher gilt: Fluoreszenz braucht eine Anregung/Lichtquelle und erscheint kurz nach der Anregung mit höheren Wellenlängen. Eine weitere Schlussfolgerung ist, dass harte Strahlung reduziert um Energie weicher wird oder sich von kurzwelliger (harter) zu langwelliger (weicher) Strahlung verändert.

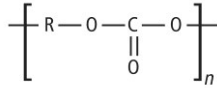
der Anregung von T₁ nach S₀ wird Phosphoreszenz genannt. Im T₁-Zustand befinden sich drei Elektronen auf höherem Energieniveau (angeregter Triplett-Zustand). S₁ ist der Angeregte-Singulett-Zustand (1 angeregtes Elektron auf höherem Energielevel).

Polycarbonate enthalten mehrere phenylbasierende Molekülgruppen, die sehr energiereich sind durch die π-Elektronen der Doppelbindung im Ring. In der Fluoreszenz lassen sich aus einem energiereichen Ringsystem mit harter Strahlung Elektronen in höhere energetische Orbi-

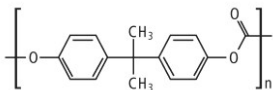
tale (S1) heben. Diese Energielage ist instabil und das Elektron verlässt dieses Orbital unter Aussenden von Photonen (Leuchten = Fluoreszenz).

Die Bedeutung der Phenyl-Gruppe

Die allgemeine Struktur der Polycarbonate (PC) ist



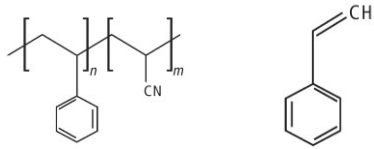
wobei R als Platzhalter für Hydroxyphenole steht. Am bekanntesten ist die PC-Variante, die mit Bisphenol A unter Einsatz von Phosgen hergestellt wird, wobei Phenol als Abfallprodukt anfällt.



Die Molekülstruktur zeigt 2-Ringsysteme (phenolisch) und eine Carbonylgruppe mit der üblichen -C=O Doppelbindung, die durch die Stellung in der Estergruppe R-COO- elektronisch aufgeweicht wird. Hier stehen genügend π-Elektronen für eine Fluoreszenz zur Verfügung. In dem in dieser Applikation verwendeten Polycarbonat, ist das PC-Monomer auf Basis von BPA (Bisphenol A) erstellt worden. Rezyklierte Proben des PC sollten im Sinne einer Qualitätskontrolle zu identifizieren sein, da diese

Spuren fluoreszierender Beimengungen enthalten können.

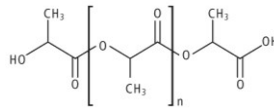
Rein chemisch besteht SAN aus Styrol und Acrylnitril. Als dominierende Molekülstruktur liegt wieder der Phenylring in der Styrol-Komponente vor.



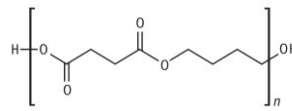
Styrolacrylnitril (SAN) mono-Polystyrol (PS)

Da bei allen betrachteten Polymeren die Phenyl-Gruppe eine bedeutende Rolle in der Molekülstruktur spielt, könnte man davon ausgehen, dass die analytischen Fluoreszenzwellenlängenpaare in gleichen Bereichen zu finden sind.

Poly lactide und Polybutylensuccinat sind Kettenmoleküle, die eine Estergruppe enthalten, die mit energiereichen Elektronen ausgerüstet sind, wie es in den Strukturen zu erkennen ist.

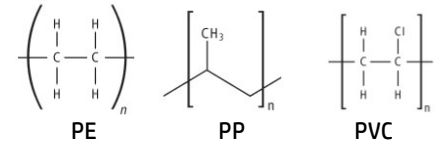


Poly lactid (PLA)



Polybutylensuccinat (PBS)

Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC) sind im Vergleich dazu Kettenmoleküle, bei denen keine überschüssigen energiereichen π-Elektronenverbindungen oder aromatische Elemente für eine Fluoreszenz zur Verfügung stehen.



PE

PP

PVC

Probenvorbereitung

Die Probengröße und Position in dem Bariumsulfat (BaSO₄)-Bett im Feststoffhalter sind bei den Messungen zu berücksichtigen. Das Experiment mit den Granulaten zeigte, dass die Spaltgeometrie des Lichtspots eine wesentliche Rolle spielt. Die Abbildung des Spalts (Rechteck) zielt genau auf das Zentrum des runden Halters. Der Innendurchmesser des BaSO₄-Betts ist 2,5 cm. Je nach gewähltem Spalt wird diese runde Fläche entsprechend mehr oder weniger groß rechteckig ausgeleuchtet. Das Granulat wurde im Zentrum des Halters eingebettet und mit einer Quarzplatte verschlossen. Dies wird erwähnt, da die Granulate nicht eben sind und diese sich aufgrund ihrer Größe und Härte nicht mit dem BaSO₄ homogenisieren lassen. BaSO₄ ist hier in der Funktion als Fixierpulver.

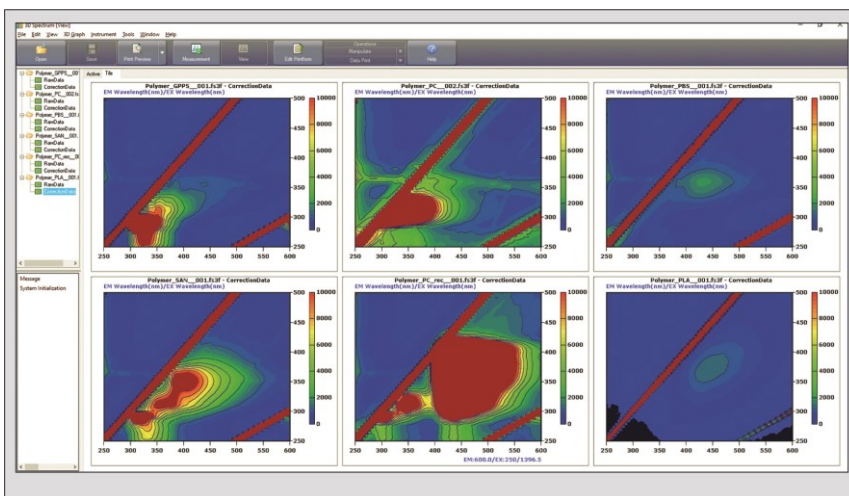


Abb. 3: Fluoreszenzspektren von sechs unterschiedlichen Polymeren: oben von links nach rechts – GPPS, PC und PBS; unten von links nach rechts – SAN, PCrec und PLA (Positionen der Spots in der EEM siehe Tabelle 1).

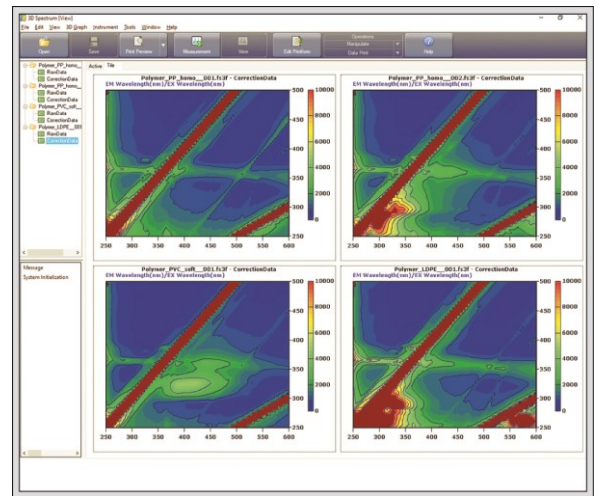


Abb. 4: Sicht für langkettige nicht aromatische Polymere bei gleicher Skalierung der Intensität. Oben links liegt keine Probe vor – es ist die Kontroll-EEM von der Quarzplatte über dem BaSO₄-Bett, oben rechts PPhomo, unten links PVCsoft und unten rechts LDPE (Low density Polyethylen).

Auswertung der Messungen

Gemäß der beschriebenen Natur zeigen die verschiedenen Polymere auch verschiedene Fluoreszenz. In den Abbildungen 3 und 4 sind die ermittelten EEM-Matrizen (Anregungs[Excitation]-Emission-Matrix) dargestellt. Auffällig ist, dass sich in allen Polymeren Fluoreszenzaktivitäten finden ließen. Die erwartete Aussage „keine Fluoreszenz mit LDPE und PP“ wurde nicht erfüllt. Es scheinen hier bereits Zuschlagstoffe enthalten zu sein, die eine Fluoreszenz begünstigen. Der Vergleich zwischen PC und PCrec ist ein Beispiel, das zeigt, dass mit Hilfe eines Zuschlagsstoffs (zum Bleichen) das Rezyklat farblos und transparent erscheinen soll (Tabelle 1).

Fazit

Jedes hier eingesetzte Polymer weist ein eigenes Fluoreszenzspektrum auf. Bei den industriellen Kunststoffen PC, GPPS, SAN wird die Fluoreszenz von der Fluoreszenzaktivität des Phenylrings bestimmt, während die Kettenmoleküle der Kunststoffe PLA und PBS unter anderem durch die Ester fluoreszieren. Gemäß des Molekülaufbaus und sterischer Hinderungen und unterschiedlicher Anregungspositionen in dem kompakten PLA-Molekül weist dieses dem Bedarf an Energie entsprechend harte Strahlung auf, während das PBS mit langen CH₂-Ketten weniger harte Strahlung benötigt. Die nicht-aromatischen Polymere wie LDPE, PPhomo und PVCsoft weisen Fluoreszenz auf, obwohl man in diesen π -Elektronen armen Stoffen keine erwartet.

Die Fluoreszenzspektroskopie lässt sich somit einfach für eine Qualitätskontrolle einsetzen, um „Unsichtbares“ sichtbar zu machen.

Polymer	Bereich [nm]	Form [μ m]
Industriell	Hotspot (EM/EX)	Pellet
PC	350/310	Zylindrisch
PC rec	305/290	Linse
	350/310	
	435/375	
	435/400	
SAN	315/290	Zylindrisch
	370/315	
	400/350	
GPPS	310/290	Zylindrisch
Biopolymer		
PLA	370/275	Linse
	440/360	
PBS	430/360	Linse
Nicht aromatisch		
LDPE	285/260	Trübe Linse
	330/290	
PP homo	300/280	Trübe Linse
	330/300	
PVC soft	405/325	Trübe Linse
	445/360	

Tab.1: Aktive Fluoreszenzzonen (Hotspots) von den Polymergranulaten in unterschiedlichen Erscheinungsformen – Granulat zylindrisch und linsenförmig

Dieser Artikel wurde zuerst in den Shimadzu NEWS 2-2020 veröffentlicht