

# Fourier-Spektroskopische Untersuchungen im Mittleren - und Fernen Infrarotbereich an Co-60 bestrahlten und thermisch belasteten ultrahochmolekularen Polyethylen-Proben

Jörg BECKMANN \*, Kerstin VON DER EHE \*, Matthias JAUNICH \*,  
Ulrich SCHADE \*\*, Emad Flear AZIZ \*\*, Dietmar WOLFF \*  
\* BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin  
\*\* Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Berlin

**Kurzfassung.** Fourier-Spektroskopische Untersuchungen von hochmolekularem Polyethylen (HMW-PE) und ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMW-PE) im Mittleren - und Fernen Infrarotbereich können Veränderungen der molekularen Strukturen nachweisen, die durch Co<sup>60</sup>  $\gamma$ -Strahlung und Rekristallisationsprozesse initiiert werden. UHMW-PE und HMW-PE sind im gewählten IR-Bereich unterscheidbar. Die integrale Absorption der B<sub>1u</sub> – Gitterschwingungen im Fernen Infrarotbereich (THz-Bereich) ermöglichen die quantitative Beschreibung des Kristallinitätsgrades und dessen Abbau. Die Bildung ungesättigter Vinylengruppen und der Abbau ungesättigter Methylengruppen können im Mittleren Infrarotbereich nachgewiesen werden.

## Einleitung

Behälter, die der Aufbewahrung und dem Transport von radioaktiven Materialien dienen, werden mit Polyethylen (PE) unterschiedlicher Modifikation ausgerüstet, um eine ausreichende Abschirmwirkung von Neutronen zu erreichen. In einem beladenen Behälter ist das PE aufgrund der hohen spezifischen Aktivität des Behälterinventars zusätzlich zum Neutronenfluss auch einer Wärmebeanspruchung und Strahlenbelastung durch Gammastrahlen ausgesetzt. Unter der Einwirkung von Gammastrahlen werden im großen Umfang ionisierte und radikalische Fehlstellen im PE-Material erzeugt. Dabei werden Polymerketten gespalten und langlebige freie Radikale im PE-Material erzeugt. Die strahleninduzierten Alterungseffekte im PE-Material durch hochenergetische Bestrahlung konnten anhand von Oxidationseffekten, Kristallinitäts- und Dichteänderungen bereits nachgewiesen werden [1].

Die Klärung, ob während des Behältergebrauchs Schäden im PE initiiert werden können, die zu einer Funktionalitätseinschränkung des Behälters oder im schlimmsten Fall zu einem unerwarteten vollständigem Ausfall der Neutronenabschirmung führen, erfordert ein Verständnis zum strahleninduzierten Alterungsprozess auf molekularer Ebene im Material. Auf diesem Wege könnte es gelingen, sicherheitstechnisch relevante Anforderungen an zukünftige PE Materialien zu definieren, mit denen die



Gebrauchsfähigkeit der Behälter zur Aufbewahrung nuklearer Abfälle gesichert werden kann.

Mobile zerstörungsfreie Prüfmethode könnten bei einer vor Ort Prüfung von Behältern behilflich sein, wenn es gelingt, mit diesen unter anderem PE-Materialien zu unterscheiden oder deren Schädigungsgrad durch radioaktive Strahlung bewerten zu können. Erste Systeme, mit denen auf Basis der zeitaufgelösten THz- Spektroskopie [z.B. 2] oder mit Hilfe moderner Quantenkaskadenlaser (QCL) [3] Materialien im fernen (THz) und mittleren (MID) Infrarotbereich orts aufgelöst untersucht werden können, existieren bereits und stellen ein Potential für zukünftige Anwendungen in der mobilen zerstörungsfreien Prüfung dar. Im folgenden Beitrag werden erste Untersuchungen zu strahlungsinduzierten Alterungsprozessen in PE mit Hilfe der Fernen und Mittleren Infrarot Fourier Spektroskopie (THz-, MID-IR) vorgestellt. Die diskutierten Ergebnisse sollen nicht nur zum Verständnis der strahleninduzierten Alterung von in Behältern eingesetzten PE-Materialien beitragen, sondern auch eine Basis für zukünftige Anwendungen in der zerstörungsfreien mobilen vor Ort Inspektion erschließen.

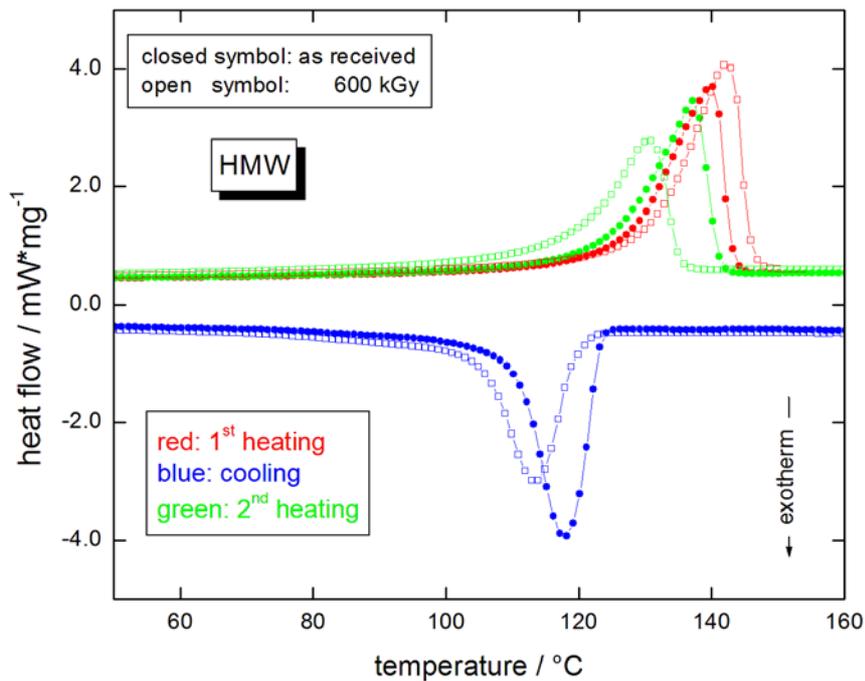
## **Experiment**

Hochmolekulare (HMW) und ultrahochmolekulare (UHMW) PE Proben wurden anfänglich unter Verwendung einer  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -Quelle mit unterschiedlichen Dosen bis zu 600 kGy bestrahlt. In einem weiteren Schritt wurden die bestrahlten PE Proben für zwei Stunden bei 160 °C getempert und anschließend bei Raumtemperatur zum Zweck einer Rekristallisation abgekühlt. Die THz- und MID-Infrarotspektren der unterschiedlich hergestellten und behandelten PE Proben wurden mit Hilfe eines FT-IR Bruker 80/v Spektrometers bei 300 K unter Vakuum detektiert. Zur Erzeugung der für die Experimente benötigten THz-Strahlung im Wellenzahlenbereich zwischen 20 - 600  $\text{cm}^{-1}$  diente eine Quecksilberlampe. Unter Zuhilfenahme eines bei 4 K-gekühlten Si-Bolometers wurde die THz-Strahlung detektiert. Für den mittleren (MID) Infrarotbereich (400 - 5000  $\text{cm}^{-1}$ ) sind ein Globar (beheizter Siliziumkarbid-Stab) und ein DTGS Detektor eingesetzt worden. Zusätzliche Untersuchungen zum thermischen Verhalten der untersuchten PE-Materialien erfolgten mit der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC) unter Verwendung des Differential Scanning Kalorimeters 204 F1 Phoenix<sup>®</sup>. Die gewählte Heiz- und Kühlrate betrug bei der thermischen Analyse in allen Fällen 10 K/min. Die Prüfkörper wiesen ein Probengewicht von ca. 10 mg bei den DSC Untersuchungen auf. Die thermischen Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich zwischen -50 °C und 160 °C.

## **Ergebnisse**

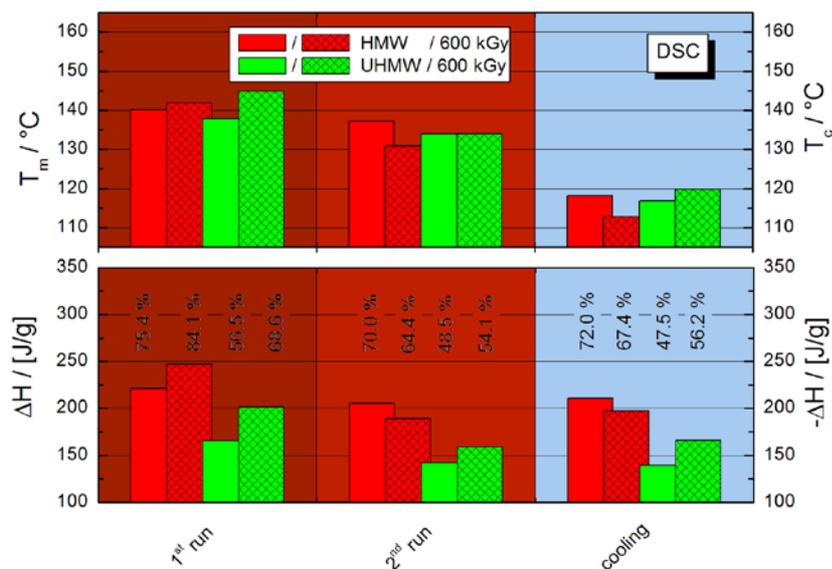
Das Bild 1 zeigt repräsentativ das kalorische Verhalten des unbehandelten sowie mit 600 kGy bestrahlten HMW-PE in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 160 °C. Die DSC Messung registriert den Wärmefluss zur Probe in Abhängigkeit von der Temperatur beim gleichförmigen Aufheizen und Abkühlen. In allen DSC Messungen ist in der Aufheizphase anfänglich ein stetiger Anstieg des Wärmeflusses mit der Temperatur zu beobachten. Eine deutliche Wärmezufuhr („positiver“ endothermer Peak) kann infolge des Schmelzprozesses der kristallinen Anteile im PE im Bereich der Umwandlungstemperatur beobachtet werden. Umgekehrt wird während der Abkühlung eine Rekristallisation des PE Materials (exotherme Reaktion) registriert, die sich durch die Abgabe der in der Probe entstandene Wärmemenge im Kalorimeter äußert („negativer“ exothermer Peak).

Anhand der DSC Experimente sind aus den lokalen Maxima bzw. Minima der Messkurven die Peaklagen sowie Flächen unter dem Peaks ermittelt worden, um die Schmelz-, Kristallisationstemperaturen sowie die Umwandlungsenthalpien zu bestimmen.



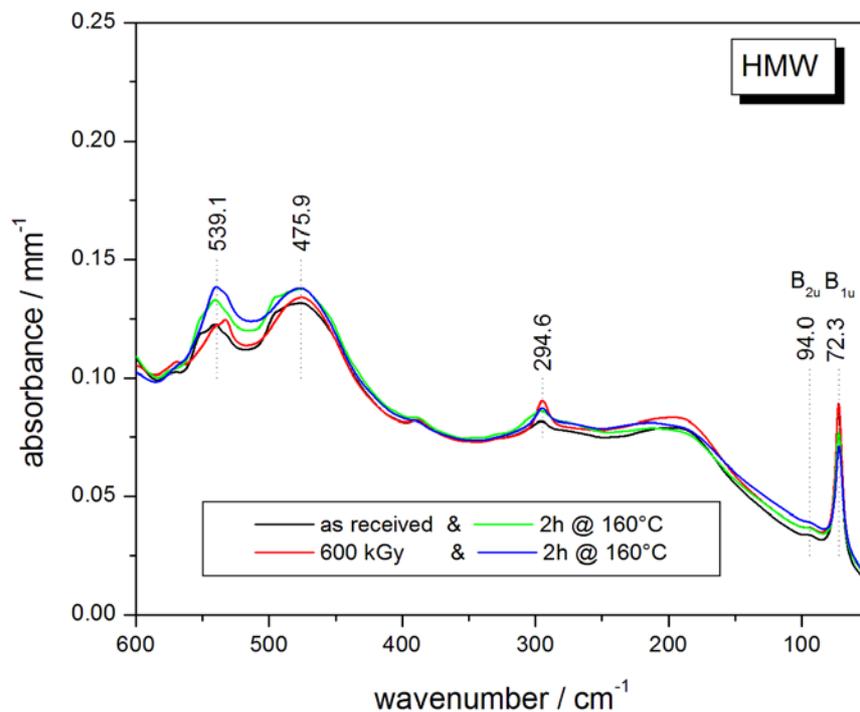
**Bild 1:** DSC-Messkurven des HMW-PE nach dem ersten (rot) und zweiten (grün) Aufheizen sowie der Abkühlung (blau). Die geschlossenen bzw. offenen Symbole beschreiben das unbehandelte und mit 600 kGy bestrahlte PE-Material.

Aus dem Verhältnis der ermittelten Schmelz- bzw. Kristallisationsenthalpien und dem Extrapolationswert der Schmelzenthalpie für vollständig kristallisiertes PE wurde der Kristallinitätsgrad des Probenmaterials berechnet. Bild 2 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse für die zwei unbehandelten und bestrahlten PE-Materialien.



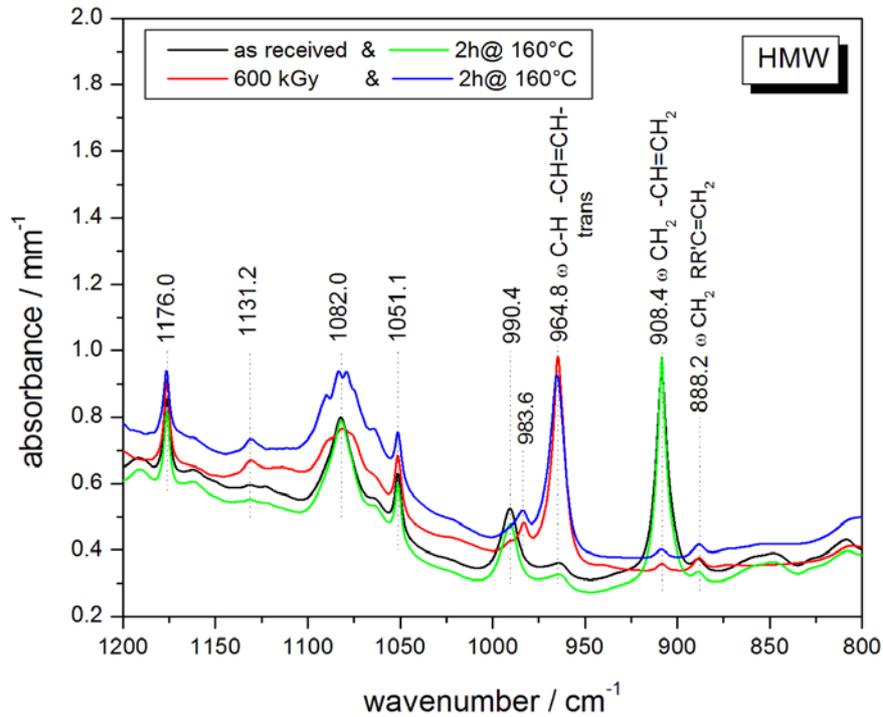
**Bild 2:** Aus den DSC-Messkurven ermittelten thermodynamischen Eigenschaften des unbehandelten und behandelten HMW- und UHMW-PE für unterschiedliche Aufheiz- und Abkühlprozesse. Die Schmelz- bzw. Kristallisationstemperaturen  $T_m$  und  $T_c$  wurden aus den Peakmaxima bzw. -minima ermittelt. Die Schmelz- und Kristallisationsenthalpien wurden aus den Flächen unter dem Peak bestimmt. Die Prozentangaben beschreiben den berechneten Kristallinitätsgrad der Proben.

Die spektroskopischen IR Untersuchungen wurden sowohl an unbehandelten als auch an mit  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -Strahlung behandelten PE Proben vor und nach der Rekristallisation durchgeführt. Die Bilder 3 und 4 dokumentieren beispielgebend die Absorptionsspektren des HMW-PE im THz- und MID-Wellenlängenbereich. Die PE Materialien zeigen in beiden IR-Bereichen charakteristische Absorptionen. Infolge von Mikrostrukturänderungen, die durch die Bestrahlung und oder durch das zusätzliche Tempern und Rekristallisieren initiiert wurden, können Änderungen des Absorptionsverhaltens anhand charakteristischer Banden im Spektrum beobachtet werden. Generell zeigt in allen Fällen das IR Spektrum im THz-Bereich eine kontinuierlich ausgeprägte Untergrundabsorption und eine relativ scharfe Absorptionsbande in der Umgebung der Wellenzahl  $72.3 \text{ cm}^{-1}$ . In der Literatur wird der Hauptteil der Untergrundabsorption den in den amorphen Bereichen stattfindenden Normalschwingungen zugeordnet [4,5]. Die scharfe Absorptionsbande, auch als  $B_{1u}$  Mode bezeichnet, verursachen IR aktive Gittertranslationschwingungen benachbarter Ketten in den kristallinen Bereichen des PE-Materials [6, 7].

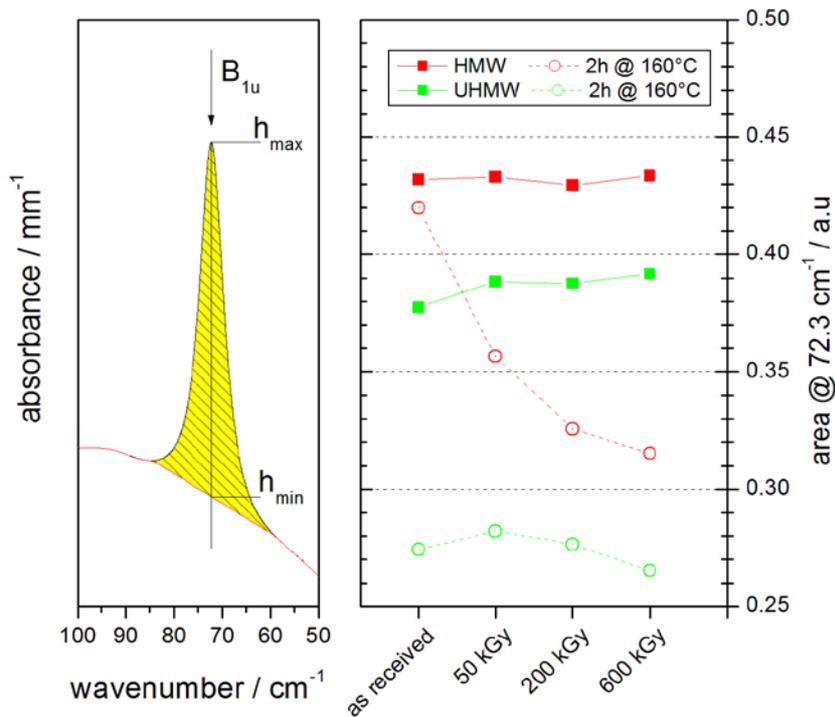


**Bild 3:** Absorption des HMW-PE im THz-Bereich, unbehandelt (schwarz) und  $\text{Co}^{60}$  bestrahlt (rot) vor und nach (grün, blau) der Rekristallisation.

Im Gegensatz zum THz-Bereich weisen im MID Spektrum die Absorptionsbanden Intensitäten weit oberhalb der Untergrundabsorption auf. Der Einfluss der  $\text{Co}^{60}$ -Bestrahlungsdosis auf die Absorption des PE ist vor allem bei zwei Banden mit den Maxima  $964.8 \text{ cm}^{-1}$  und  $908.4 \text{ cm}^{-1}$  gut zu beobachten. Die Absorptionsbanden wurden auf Grundlage der Arbeiten zum Schädigungsverhalten von PE durch schwere beschleunigte Ionen [8] den Nickschwingungen (wagging,  $\omega$ ) der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die eine trans Stellung in den ungesättigten Doppelbindungen der Polymerkette einnehmen ( $964.8 \text{ cm}^{-1}$ ) und den  $\text{CH}_2$  Gruppen, die bei den ungesättigten Doppelbindungen an den Kettenenden vorliegen ( $908.4 \text{ cm}^{-1}$ ), zugeordnet. Zur Beschreibung des Schädigungsgrades anhand der experimentellen Ergebnisse mussten anfänglich geeignete Signalparameter ermittelt werden, die für eine quantitative Analyse der Absorptionsbanden geeignet sind.



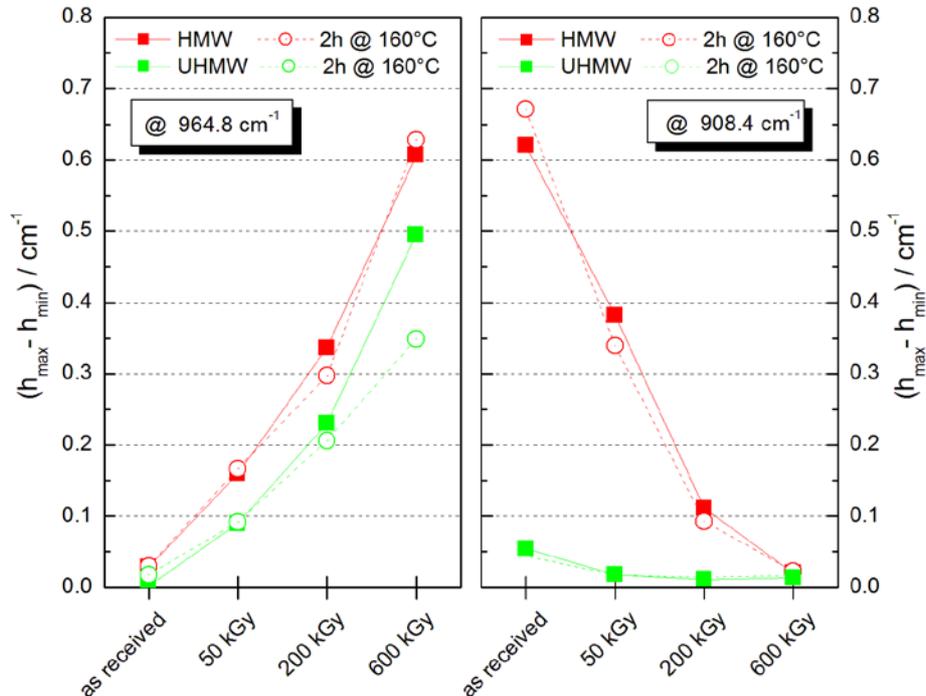
**Bild 4:** Absorption des HMW-PE im MID-Bereich, unbehandelt und  $\text{Co}^{60}$  bestrahlt vor (schwarz, rot) und nach der Rekristallisation (grün, blau).



**Bild 5:** Integrale Absorption (gelbe Fläche im linken Diagramm) zur Analyse der Absorptionsbande der  $B_{1u}$  Mode der Gitterschwingungen bei  $72.3 \text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis vor und nach der Rekristallisation (rechtes Diagramm)

Bild 5 zeigt die ermittelten integralen Signalintensitäten der Absorptionsbanden nach Abzug der Untergrundintensitäten. Die Abhängigkeit der Bandenintensität vom Lastfall (Dosis, Tempern und Rekristallisation) wurde mit der integralen Intensität beschrieben, um auf diesem Wege im THz-Bereich die in der Untergrundabsorption

beteiligten amorphen Anteile von den reinen kristallinen Anteilen des PE-Materials trennen zu können. Im Gegensatz dazu wurde für die untersuchten Absorptionsbanden im MID-Bereich, wie Bild 6 zeigt, lediglich die Differenz des Peakmaximums und der darunterliegenden Basislinie zur Beschreibung des Schädigungsgrades gewählt.



**Bild 6:** Einfluss der Bestrahlungsdosis und Rekristallisation auf die Maximumsintensität nach Abzug der Untergrundintensität für die Absorptionsbanden bei  $964.8 \text{ cm}^{-1}$  (Nickschwingung der ungesättigten trans Vinylengruppe) und  $908.4 \text{ cm}^{-1}$  (Nickschwingung der ungesättigten Vinylgruppe).

Die aus den DSC Kurven (z.B. Bild 1) ermittelten und in Bild 2 dargestellten thermodynamischen Parameter zeigen charakteristische Unterschiede der zwei PE Materialien. Das unbehandelte HMW verfügt wegen der höheren Schmelzenthalpie und -temperatur im Vergleich zum UHMW anfänglich über eine höhere Kristallinität und größere Kristallite. Infolge der Bestrahlung werden Polymerketten gespalten. Die nun freien Kettensegmente in der unmittelbaren Umgebung der Phasengrenze der Kristallite lassen zu einem gewissen Teil ein weiteres Kristallwachstum zu. Die Bestrahlung führt auf dieser Weise anfänglich zu einer Zunahme der Schmelzenthalpie und -temperatur. Dieser Prozess ist beim HMW geringfügiger als beim UHMW ausgeprägt. Nach dem Aufschmelzen und der Rekristallisation nimmt die Kristallinität und Kristallgrößenverteilung wegen der unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen zwischen dem Experiment und der jeweils gewählten Herstellungsprozesse für die unbestrahlten Proben leicht ab. Die während der Bestrahlung initiierten Kettenspaltungen und die Ausbildung von Doppelbindungen verursachen Fehlstellen im Kristall. Partielle chemische Vernetzungen von PE-Ketten wirken zudem als Störstellen für ein Kristallwachstum. Eine ausgeprägte Amorphisierung der bestrahlten Proben kann nach der Rekristallisation und beim zweiten Aufheizen vor allem beim HMW-PE beobachtet werden.

Die aus den thermodynamischen Untersuchungen beobachteten Ergebnisse können mit Hilfe der IR-Messungen im THz- und MID Bereich bestätigt bzw. ergänzt werden. Wie in Bild 5 gezeigt, nimmt die integrale  $B_{1u}$ -Absorptionsintensität mit der Dosis beim UHMW stärker zu als beim HMW. Mit zunehmender Dosis vergrößern sich anfänglich die kristallinen Bereiche der Proben. Nach dem Aufschmelzen wirken die verursachten

Strahlenschäden als Fehlstellen, mit denen das Kristallwachstum während der Rekristallisation eingeschränkt wird. Das Absorptionsverhalten im MID-Bereich zeigt eine Zunahme der ungesättigten trans Vinylen-Gruppen in der PE-Kette und eine Abnahme der ungesättigten Methylen-Gruppen mit zunehmender Strahlendosis. Die relativen Änderungen der Absorptionsintensitäten im THz und MID innerhalb der einzelnen PE Materialien sind unterschiedlich ausgeprägt. HMW zeigt trotz höherer Kristallinität und Schmelztemperatur eine stärkere Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften unter Temperatur- und Strahlenbelastung als das UHMW.

## Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass THz- und MID-IR Spektroskopie geeignet sind, um UHMW-PE und HMW-PE voneinander zu unterscheiden. Die IR Spektroskopie im untersuchten Wellenzahlenbereich kann Strukturveränderungen im PE detektieren. Eine Zunahme und Abnahme der Kristallisation vor und nach dem Schmelzprozess infolge strahlungsinduzierter Kettenspaltungen und Vernetzungen wurde nachgewiesen. Anhand der MID-IR Spektren wurden die Entstehung ungesättigter trans Vinylen-Gruppen ( $965\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ ) und der Abbau ungesättigter Methylengruppen ( $908\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) infolge der Bestrahlung mit  $\text{Co}^{60}$ - $\gamma$ -Strahlung nachgewiesen.

## Referenzen

- [1] D. Wolff, K. von der Ehe, M. Jaunich, M. Böhning, H. Goering, "(U)HMWPE as neutron radiation shielding materials: impact of gamma radiation on structure and properties, in: Effects of radiation on nuclear materials", ASTM International (American Society for Testing and Materials), 2013, pp. 211-227.
- [2] N. Krumbholz, C. Jansen, M. Scheller; T. Müller-Wirts; S. Lübbecke, R. Holzwarth, R. Scheunemann, R. Wilk, B. Sartorius, H. Roehle, D. Stanze, J. Beckmann, L. S. von Chrzanowski, U. Ewert and M. Koch: "Handheld terahertz spectrometer for the detection of liquid explosives", Proc. SPIE 7485, 748504 (2009);
- [3] J. Röpcke and J. Clausen, "QCL: Reif für die Industrie", Laser+Photonik 01/2008, Seite 44-46, Direct Link: <http://www.laser-photonik.de/LP100509>
- [4] E. M. Amrhein and F. H. Müller, "Zur Absorption von Polymeren im Fernen Infrarot", Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, October 1969, Volume 234, Issue 2, 1078-1082
- [5] W. Frank, "Far-infrared spectrum of irradiated polyethylene", J. Polym. Sci. B Polym. Lett. (1977) Ed., 15: 679-682.
- [6] S. Krimm, C. Y. Liang, and G. B. B. M. Sutherland, "Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene", Journal of Chemical Physics. 25, 549 (1956);
- [7] M. Tasumi and S. Krimm, "Crystal Vibrations of Polyethylene", Journal of Chemical Physics, 46, 755-766 (1967)
- [8] E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard, "Swift heavy ion modification of polymers", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 105, Issues 1-4, 2 November 1995, Pages