

# **Untersuchungen an historischen Kunststoffen - Vergleich zwischen künstlicher und natürlicher Alterung von polymeren Materialien**

## **Prof. Dr. Jens Pesch**

Fakultät für Angewandte Chemie  
Technische Hochschule Nürnberg

## **Dr. Elena Gómez Sánchez**

Materialkundliches Labor  
Deutsches Bergbau-Museum Bochum

## **Dipl.-Restaurator Simon Kunz**

Freischaffender Restaurator und Konservierungs-  
wissenschaftler für Objekte aus Kunststoffen

## **Zusammenfassung:**

Studierende des Bachelorstudiengangs Angewandte Chemie der TH Nürnberg untersuchten in diesem Projekt die Materialzusammensetzung und künstliche Alterung von Kunststoffen in historischen und modernen Barbie®-Puppen der Firma Mattel aus dem Sammlungsbestand des Spielzeugmuseums in Nürnberg. Dafür entwickelten sie einen Forschungsplan, führten die nötigen Materialuntersuchungen durch und verfassten einen Bericht in Form eines wissenschaftlichen Artikels. Mit den Ergebnissen der Untersuchungen konnten einige bereits publizierte Informationen verifiziert und ergänzt werden. Die Studierenden konnten auf diese Weise das in begleitenden Lehrveranstaltungen vermittelte Wissen deutlich vertiefen und nachhaltiger lernen. Für das Spielzeugmuseum konnten wichtige Erkenntnisse über die Materialzusammensetzung und Lagerstabilität einiger ihrer Sammlungsobjekte gewonnen werden. Es wurde gleichzeitig erheblicher weiterer Forschungsbedarf identifiziert, um die großen noch bestehenden Wissenslücken über die Materialzusammensetzung, die Materialevolution und die Stabilität der Barbie®-Puppen aus der Sammlung des Spielzeugmuseums in Nürnberg zu bestimmen.



## 1. Projektdaten

Fördersumme	4.300 Euro
Laufzeit	März bis Dezember 2015
Fakultät	Angewandte Chemie
Projektleitung	Prof. Dr. Jens Pesch
Kontaktdaten	E-Mail: <a href="mailto:jens.pesch@th-nuernberg.de">jens.pesch@th-nuernberg.de</a>

## 2. Ausgangslage

Kunststoffe sind das typische technologische Merkmal unserer modernen Gesellschaft. Man spricht daher bereits davon, dass wir im Kunststoffzeitalter leben. Seit der gezielten Herstellung und Verarbeitung von synthetischen Polymeren zu Kunststoffen ist bekannt, dass Kunststoffe typischen Alterungsprozessen unterworfen sind, die deren Verwendbarkeit und Formbeständigkeit zum Teil sehr starke zeitliche Grenzen setzen. Die Untersuchung der Alterung und Degradation von Kunststoffen ist daher integraler Bestandteil der Kunststoffforschung und -entwicklung. Die Alterung und Degradation von Kunststoffen im Allgemeinen ist bereits gut erforscht, wurde aber in der Industrie und Forschung bisher fast ausschließlich unter simulierten bzw. künstlichen Alterungsbedingungen systematisch untersucht. Unter Kunststoffexperten besteht Konsens über die Notwendigkeit, die Aussagekraft dieser künstlichen Alterungstests hinsichtlich der Übertragbarkeit auf natürlich gealterte Kunststoffe zu überprüfen<sup>[1]</sup>. Die Auseinandersetzung mit seit Jahrzehnten natürlich gealterten Kunststoffen unter kontrollierten Bedingungen bietet daher eine bisher kaum genutzte Möglichkeit, mehr über natürlich gealterte Kunststoffe zu erfahren.

Solche natürlich gealterten Kunststoffe findet man beispielsweise in großer Menge entweder in der Natur in Form von umweltbelastendem Kunststoffmüll oder in Form von Sammlungsobjekten in technischen Museen und modernen Kunstsammlungen. Beim Kunststoffmüll sind die genauen Alterungsbedingungen nicht mehr nachvollziehbar. Im Vergleich dazu sind für die Kunststoffobjekte in Museen und Kunstsammlungen die Lager- und damit die Alterungsbedingungen der Kunststoffe für die Lagerungszeit relativ gut bekannt, da dort die Objekte für eine weit über die von den industriellen Herstellern geplante Haltbarkeit hinausreichende Zeitspanne unter meist gut dokumentierten Bedingungen aufbewahrt werden. Alarmierend ist in diesem Zusammenhang, dass immer mehr Museen an ihren Kunststoffexponaten einen teilweise scheinbar unaufhaltsamen Verfall beobachten, es aber in diesem Bereich an ausreichender Erfahrung zur Erhaltung der Kunststoffe mangelt.

In den letzten 20 Jahren wurden verschiedene Projekte zur Erhaltung von Kunststoffobjekten im Bereich der Konservierungswissenschaften - wie EU-POPART<sup>[2]</sup>, EU-PrestoSpace<sup>[3]</sup>, KUR-ILKAR (ein Projekt der Kulturstiftung der Länder und der Kulturstiftung des Bundes)<sup>[4]</sup> - zum Thema Polymere durchgeführt. Einige dieser Projekte beziehen sich auf eine bestimmte Objektgruppe wie beispielsweise Ton- und Audiomedien (KUR-ILKAR und PrestoSpace) und nicht auf Kunststoffe als solches. Eine Identifizierung der verwendeten Polymere wurde in Projekten wie POPART zum Ziel gesetzt, wobei hier verstärkt das vorliegende Polymer Gegenstand von Untersuchungen war und nicht die darin enthaltenen Additive. Es wurde in allen Projekten festgestellt, dass ein massiver weiterer Bedarf an solchen Forschungsprojekten besteht. Solche weiterführenden Projekte sind auch bereits an unterschiedlichen nationalen und internationalen konservierungswissenschaftlichen Laboratorien wie dem Materialkundlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums in Bochum in Planung. Auch die Sammlungen der Museen in der Metropolregion Nürnberg enthalten eine sehr große Zahl an zum Teil sehr wichtigen Objekten aus Kunststoffen. Die Museen haben den gesellschaftlichen Auftrag, diese Kulturgüter der Moderne für die Nachwelt zu erhalten. Hier möchte das Labor für Organische Chemie der TH Nürnberg naturwissenschaftlich unterstützen. Daher wurde in Kooperation mit dem Spielzeugmuseum in Nürnberg ein erstes Projekt gestartet.

Das Spielzeugmuseum in Nürnberg besitzt eine sehr große Sammlung an Barbie®-Puppen der US-amerikanischen Firma Mattel mit ca. 1.800 Exemplaren. Einige der Exponate stammen aus den Anfangstagen der

Barbie®-Puppe in den 1960er Jahren. Der Name Barbie® steht im Grunde für eine Gruppe von Kunststoffpuppen, die seit ihren ersten Tagen aus einer Vielzahl von verschiedenen Kunststoffen zusammengesetzt wurden<sup>[5]</sup>. Obwohl bekannt ist, dass die Barbie®-Puppe im Allgemeinen eine gewisse Materialevolution durchgemacht hat, ist bis heute der Öffentlichkeit die genaue Materialzusammensetzung der Kunststoffe der einzelnen Barbie®-Typen kaum bekannt. Noch weniger ist bekannt, wie sich diese Kunststoffe über die vielen Jahrzehnte genau verändern und wie man diese entsprechend wirksam für die Nachwelt erhalten kann. Hier sollte das vorgestellte Projekt mit Unterstützung des Spielzeugmuseums in Nürnberg ansetzen.

### 3. Ziele des Forschungsprojekts

Das Lehrforschungsprojekt sollte im Rahmen des Wahlpflichtfachs „Alterung und Konservierung von polymeren Materialien“ im Bachelorstudiengang Angewandte Chemie das derzeit hochakute Problem der Materialdegradation von Kunst- und Kulturgütern aus Kunststoffen untersuchen. Die Studierenden sollten begleitet durch die Dozenten, einen Materialanalysen- und Materialalterungsplan zur Untersuchung der Stabilität von für das Spielzeugmuseum Nürnberg relevanten Spielzeugproben erarbeiten, durchführen und die Ergebnisse kritisch diskutieren. Dabei sollten den Studierenden Werkzeuge an die Hand gegeben werden, die ihnen eine Evaluierung der Stabilität von Kunststoffen mit einfachen Mitteln ermöglicht.

Ein Fokus des Projektes sollte dabei auf der Untersuchung von künstlicher und natürlicher Alterung von Kunststoffen in Barbie®-Puppen aus dem Bestand des Spielzeugmuseums in Nürnberg liegen. Eine historische Barbie®-Puppe mit ©1966 wurde durch das Spielzeugmuseum Nürnberg bereitgestellt. Aktuelle Barbie®-Puppen für die künstliche Alterung wurden käuflich erworben.

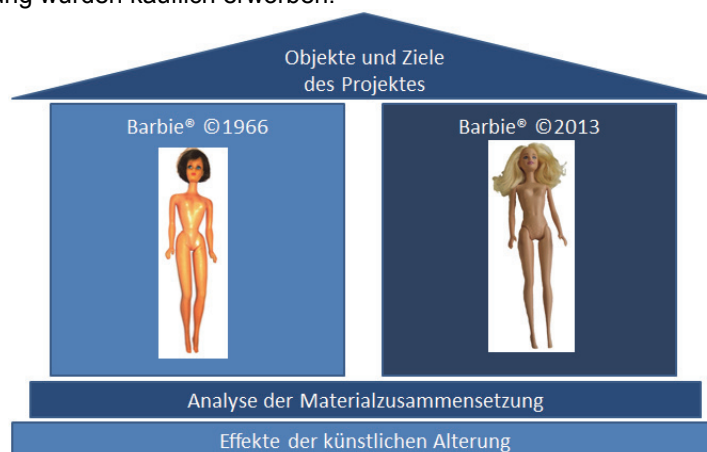


Abbildung 1: Objekte und Ziele des Lehrforschungsprojektes

### 4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Das Wahlpflichtfach „Alterung und Konservierung von polymeren Materialien“ vermittelt den Studierenden in einer Vorlesung das Wissen über den Aufbau, die Alterung und die Konservierung von natürlichen und künstlichen polymeren Materialien und wie man mit analytischen Methoden den Alterungszustand untersuchen und mit Konservierungsmethoden verzögern kann. Dieses theoretische Wissen wird in einem Laborpraktikum an ausgesuchten Kunststoffproben praktisch angewendet. Die Studierenden versuchen anhand eigener Untersuchungen und im Vergleich mit der Primärliteratur, die in ihren Prüflingen beobachteten Alterungserscheinungen zu verstehen und deren Ursprung so weit wie möglich einzuordnen. Die Ergebnisse werden dann als Bericht in Form eines wissenschaftlichen Artikels und in einer Kurzpräsentation vorgestellt.

Das Lehrforschungsprojekt ergänzte den Vorlesungsteil durch einen seminaristischen Teil, in dem das theoretische Wissen auf die Planung von Untersuchungen zur Alterung von Spielzeugproben angewendet werden konnte. Dabei wurde von den Studierenden begleitet durch die Dozenten ein entsprechender Forschungs- bzw. Untersuchungsplan erstellt und im praktischen Teil durchgeführt. Die Studierenden sollten sich dabei auf

ein paar einfache Methoden zur Identifizierung und Untersuchung von Kunststoffen beschränken. Abbildung 2 zeigt den von den Studierenden verfolgten Projektplan in sechs Phasen.

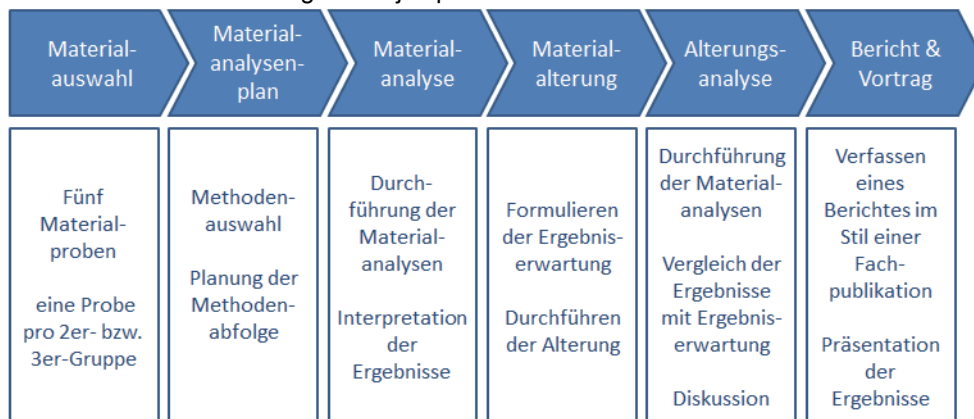


Abbildung 2: Projektphasen

In der ersten Phase wurden die verschiedenen Materialproben auf 13 Studierende in sechs Kleingruppen verteilt, wobei jede Gruppe eine Materialprobe zur Untersuchung erhielt. Der Zeitrahmen umfasste ein Wahlpflichtfach von zwei Semesterwochenstunden. Die folgenden Materialproben wurden von den Studierenden untersucht:

- Standard-Barbie® mit ©1966, Fa. Mattel (USA) – Haar, Kopf, Arme, Torso, Beine
- Standard-Barbie® mit ©2013, Fa. Mattel (USA) – Haar, Kopf, Arme, Torso
- Ponymodell, Fa. Schleich (D)
- Gummiball „Flummi“, Hersteller unbekannt

Vier Gruppen untersuchten jeweils die Einzelteile der Barbie®-Puppen. Zwei weitere Kleingruppen untersuchten einen Gummiball „Flummi“ ohne Herstellerangabe und ein Hartgummi-Ponymodell aus dem aktuellen Verkaufssortiment der Firma Schleich, auf die aber in dieser Publikation nicht näher eingegangen wird.

In Phase 2 wurden aus den vielen heutzutage bekannten Untersuchungsmethoden verschiedene nasschemische und zwei instrumentelle Methoden zur Identifizierung der Materialzusammensetzungen ausgewählt, die im Labor für Organische Chemie an der TH Nürnberg zur Verfügung standen. Mechanische Prüfverfahren sollten in diesem Projekt nicht zur Anwendung kommen. Zu den nasschemischen Verfahren gehören die Quellbarkeit, die Löslichkeit und das Fällungsverhalten der Polymere, das Brandverhalten nach Entzündung an einer offenen Flamme, die Beilsteinprobe und das Veraschen. Die zwei instrumentellen Methoden waren die ATR-FTIR-Spektroskopie und die Kontaktwinkelmessung. Diese instrumentellen Methoden sind sehr gut für die zerstörungsfreie Oberflächenanalyse von Objekten geeignet und damit für Museen von besonderem Interesse. Die Konservierung der Oberfläche eines Objektes trägt maßgeblich zur Erhaltung seiner Verständlichkeit und Aussagekraft bei.

Es mussten zunächst die für die Kunststoffe eingesetzten Polymere und soweit möglich die verwendeten Additive qualitativ bestimmt werden. Dazu wurde ein Lösungstrennungsgang zur Auftrennung der Kunststoffbestandteile - Polymere und Additive - geplant und in Phase 3 durchgeführt (siehe Abbildung 3). Parallel zu den Lösungsversuchen wurden das Brandverhalten getestet, die Proben verascht und die Beilsteinproben durchgeführt. Das Brandverhalten gibt einen Hinweis auf die enthaltenen Elemente und den Kohlenstoffanteil in den Kunststoffen, die Beilsteinprobe ist ein Test auf Halogene. Durch das Veraschen können nichtbrennbare Anteile, wie anorganische Füllstoffe, bestimmt werden.

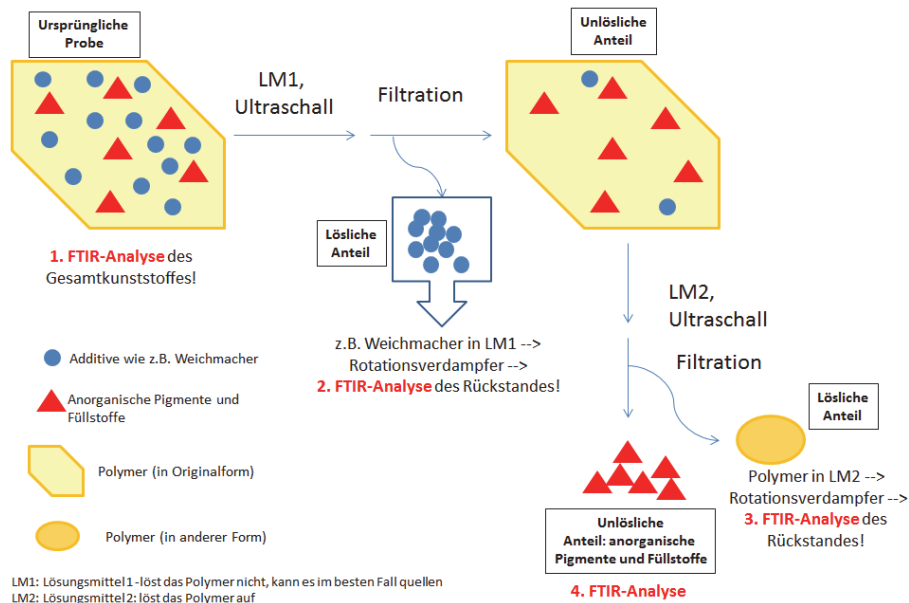


Abbildung 3: Lösungstrennungsgang - Auftrennung der Kunststoffproben in die enthaltenen Polymere und die Additive

Für den Lösungstrennungsgang mussten die Studierenden eigenständig in der Literatur die dafür notwendigen Lösungsmittel recherchieren, so dass ein erster Kontakt mit der Primär- und Sekundärliteratur notwendig war. Lord<sup>[5]</sup> beschreibt in seinem Buch die für die Standard-Barbie® eingesetzten Polymere allgemein. Allerdings wird wenig Bezug zu speziellen Barbie®-Typen hergestellt. Nun galt es, für die speziellen Exponate diese Angaben zu verifizieren.

Die Untersuchungen der Studierenden bestätigten für die einzelnen Teile der Barbie®-Puppe mit ©1966 starke Unterschiede in der Materialzusammensetzung zu denen der Teile in der Barbie®-Puppe mit ©2013 (siehe Tabelle 2). Diese deckten sich allerdings nicht vollständig mit den publizierten Daten. Es zeigte sich, dass für die Haare der historischen wie der modernen Barbie® das Copolymer PVC-PVDC verwendet wurde. Laut der Literatur<sup>[5]</sup> sollten größtenteils Polyamide für die Haare verwendet worden sein.

Tabelle 2: Ergebnisse der verwendeten Polymere in den Barbie®-Puppen mit ©1966 und ©2013

Barbie®	Haare	Kopf	Arme	Torso	Beine
©1966	PVC-PVDC	PVC	PVC	PE	PVC
©2013	PVC-PVDC	PVC	EVA	ABS	ABS

Ein weiterer Unterschied in der Materialzusammensetzung zeigte sich für die in den PVC-Teilen verwendeten Weichmacher. Während in der Barbie® mit ©1966 noch ausschließlich der Phthalat-Weichmacher DOP (Di-octylphthalat) verwendet wurde, kam für den Kopf der Barbie® mit ©2013 das umweltfreundliche Zitronensäurederivat ATBC (Acetyltributylcitrat) zur Anwendung. Der Ersatz der potentiell gesundheitsschädlichen Phthalat-Weichmacher<sup>[6]</sup> durch weniger kritische Stoffe ist für die nach 1980 produzierten Barbie®-Puppen bekannt. Allerdings wird in der Literatur von dem Weichmacher DINCH (1,2-Cyclohexandisäurediisononylester) der Firma BASF gesprochen<sup>[5]</sup>. Durch die Veraschung wurden die in Kunststoffen üblichen Additive wie Calciumcarbonat und Titandioxid isoliert und ebenfalls mit ATR-FTIR identifiziert.

Nach der Auftrennung der Proben gemäß des Lösungstrennungsgangs wurden in der nächsten Phase die unbehandelten Kunststoffproben im Vergleich zu den behandelten Proben ohne Additivierung künstlich gealtert und mit der ATR-FTIR-Spektroskopie und mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht. Daraus konnte im gewissen Maße das Zusammenspiel zwischen den verwendeten Polymeren und den zugesetzten Additiven hinsichtlich der Alterung der Kunststoffe untersucht werden. Die Alterung wurde in einer selbstgebauten Belichtungskammer mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe und in einem Heizschrank bei erhöhter Temperatur und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% für vier, sechs und acht Wochen durchgeführt.

Der oxidative Abbau der Kunststoffoberflächen konnte dabei eindeutig mit der ATR-FTIR-Spektroskopie und der Kontaktwinkelmessung verfolgt werden. Einige der nicht additivierten Proben zeigten schon nach kurzer Zeit einen massiven Abbau. Nach nur vier Wochen der Bestrahlung waren einige Proben fast vollständig zerstört.

Allgemein zeigten die Teile der modernen Barbie® mit ©2013 auf eine deutlich erhöhte Alterungsresistenz als ihre „Schwester“ mit ©1966 gegenüber der künstlichen Alterung mit UV-Licht in Gegenwart von Luftsauerstoff und gegenüber erhöhter Temperatur in Gegenwart von hoher Luftfeuchtigkeit. Zur Stabilität der Additive, wie z.B. der Farbstoffe, konnten noch keine Aussagen gemacht werden. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf, zumal bekannt ist, dass auch die für die Barbies® verwendeten Farben eine Art Evolution durchgemacht haben<sup>[5]</sup>.

## 5. Nachhaltigkeit / Verwertung / wissenschaftliche Arbeiten

Im Rahmen des Projektes waren die Studierenden gefordert, eigenständig in der Primär- und Sekundärliteratur die notwendigen Informationen zu recherchieren. Der Umgang mit realen und relevanten Forschungsobjekten zwang die Studierenden, sich mit den Materialien intensiver auseinanderzusetzen, als es bei üblichen Praktika notwendig ist. Es zeigte sich, dass dieses Verfahren den Studierenden ein deutlich tieferes Verständnis der während der Vorlesungen vermittelten Kenntnisse brachte.

Als Fazit für das Spielzeugmuseum und dessen Sammlung von Barbie®-Puppen ergibt sich bisher aus diesem Projekt, dass für die Lagerung und Ausstellung der modernen Barbie-Puppen hinsichtlich der Polymere, aus denen diese bestehen, die übliche Empfehlung, dass eine sauerstoffarme Atmosphäre mit einer Beleuchtung ohne UV-Strahlungsanteile vorteilhaft ist. Hinsichtlich der Farbstoffe und anderer Additive besteht noch weiterer Forschungsbedarf. Besonders gilt es die Lichtstabilität von Farbstoffen bei sichtbarem Licht sowie die Migration von Weichmachern und dem Einfluss ihrer Abbauprodukte auf die Langzeitstabilität der Kunststoffe zu eruieren. Für die Untersuchung der Farbstoffe bedarf es zudem einer Investition in ein Farbmessgerät, um die Veränderung der Farbe quantifizieren zu können. Für die Barbie-Puppen ©1966 ist es empfehlenswert, ähnliche Bedingungen zu schaffen, eine sauerstoffarme Lagerungs- und Ausstellungsatmosphäre sowie eine Beleuchtung ohne UV-Anteile. Da für die Erhaltung und mögliche Restaurierung der historischen Barbie®-Puppen noch nicht ausreichende Erkenntnisse gewonnen werden konnten, sollen diese im Rahmen von Folgeprojekten intensiver untersucht werden.

Die Kooperation zwischen dem Materialkundlichen Labor des Deutschen Bergbau-Museums in Bochum und dem Labor für Organische Chemie an der Fakultät Angewandte Chemie der TH Nürnberg für weitere Projekte ist ein weiterer Erfolg des Lehrforschungsprojektes. Ein solches Forschungsprojekt wird nun im Rahmen des Studiengangs „Applied Research in Engineering Sciences“ an der TH Nürnberg durchgeführt.

Da ein wichtiger Teil der Kunststoffexponate des Spielzeugmuseums der Stadt Nürnberg von der Firma Playmobil stammt, wäre auch hier eine zukünftige Kooperation denkbar.

Angemerkt sei noch, dass bisher praktisch keine institutionalisierte naturwissenschaftliche und konservierungswissenschaftliche Unterstützung der Museen in der Metropolregion Nürnberg zur Erhaltung von Objekten von kulturellem Interesse existiert. Daher können auch andere Museen wie das Neue Museum, das Germanische National Museum, das Rundfunkmuseum Fürth etc., in deren Bestand sich Kunst- und Kulturobjekte aus vergleichbaren Kunststoffen befinden, von den Erkenntnissen profitieren. Dieses Projekt und darauf folgende Projekte dieser Art könnten damit einen wesentlichen Beitrag zu einem möglichen konservierungswissenschaftlichen Kompetenz-Cluster an der TH Nürnberg zur Unterstützung der Museen in der Metropolregion leisten.

Es ist zudem geplant, die Ergebnisse der Studierenden in einer kleinen Publikation wie dem „Journal of Chemical Education“ zu publizieren. Eine Ergänzung der Ausstellung des Spielzeugmuseums in Nürnberg durch Poster zu den erfolgten Arbeiten an entsprechender Stelle im Museum ist ebenfalls geplant.

## Danksagung

Der Dank der Autoren gilt den engagierten Studierenden der Angewandten Chemie Stephanie Bruninger, Caroline Huber, Sophia Utz und Anna Präg, sowie Florian Hein, Christoph Kern, Andreas Klier, Tobias Körner, Andreas Langreiter, Benjamin Medina, Max Jakob Müller, Yannick Ramser, Fabian Wille, Jens Wöllauer und Rudolf Zwanzig, die einen bedeutenden Beitrag in diesem Projekt geleistet haben. Besonderer Dank gilt Herrn Urs Latus, Restaurator und Kunsthistoriker des Spielzeugmuseums in Nürnberg, für die Idee an der Barbie® zu forschen und das Zurverfügungstellen historischer Exponate sowie der vielen fruchtbaren Diskussionen.

## 6. Literatur:

- [1] S. Suga, "Effectiveness of the ultra high accelerated weathering test methods", 7<sup>th</sup> European Weathering Symposium, Neapel, **2015**, S. 55.
- [2] <http://www.heritageportal.eu/Browse-Topics/PREVENTIVE-CONSERVATION/Preservation-of-Pop-Art.html>; letzter Aufruf 09.01.2015.
- [3] <http://www.prestospace.org/>; letzter Aufruf 09.01.2015.
- [4] [http://www.kulturstiftung-des-bundes.de/cms/de/programme/restaurierung/archiv/kurprogramm\\_zur\\_konservierung\\_und\\_restaurierung\\_von\\_mobilem\\_kulturgut\\_3164\\_96.html](http://www.kulturstiftung-des-bundes.de/cms/de/programme/restaurierung/archiv/kurprogramm_zur_konservierung_und_restaurierung_von_mobilem_kulturgut_3164_96.html); letzter Aufruf 09.01.2015.
- [5] M. G. Lord, *Forever Barbie*, New York: Walker and Company, 2004.
- [6] [http://www.reach-info.de/dokumente/Verwendungen\\_SVHC-Phthalate.pdf](http://www.reach-info.de/dokumente/Verwendungen_SVHC-Phthalate.pdf); letzter Aufruf 09.01.2016.
- [7] G. W. Ehrenstein, S. Pongartz, *Beständigkeit von Kunststoffen – Band 1*, 1. Auflage **2007**, Carl Hanser Verlag, München.



