

4 Charakterisierung von elektronenstrahlbehandelten PVC-Folien

4.1 Einleitung

Der Einsatz des Werkstoffes PVC (Polyvinylchlorid) zur Herstellung von Folien, Kunstleder, Boden- und Wandbelägen ist in der Kunststoffbahnenindustrie auf Grund seiner zahlreichen positiven Eigenschaften, wie z. B. geringer Energieverbrauch bei der Herstellung, gute Recyclingfähigkeit und der Möglichkeit der Modifizierung des PVC direkt beim Verarbeiter, nach wie vor von großem Interesse.

Ein Nachteil des eingesetzten Weich-PVC ist der notwendige Zusatz von Weichmachern bei der Herstellung, um die erforderliche Plastizität bei der Verarbeitung und Verwendung zu erzielen. Diese Weichmacher können relativ leicht aus dem PVC migrieren, da sie nicht chemisch in der Matrix gebunden sind. Die relativ kleinen Weichmachermoleküle schieben sich lediglich zwischen die Polymerketten und halten diese voneinander getrennt. Dadurch wird die Anziehung zwischen den Ketten vermindert und sie können leichter gegeneinander verschoben werden, so dass das ganze System weicher und flexibler wird.^[124] Weichmacher enthalten polare Gruppen, die eine Haftung an den Makromolekülketten über Dipol-Dipolkräfte ermöglichen. Diese relativ schwachen physikalischen Bindungen sind der Grund für die Migrationsfähigkeit der Weichmacher. Die Migration führt zu einer Belastung der Umwelt und zur Kontamination der mit dem PVC in Kontakt tretenden Materialien.^[125]

Je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil können unterschiedliche Weichmacher zugesetzt werden. Zur Zeit sind 40 verschiedene Weichmacher auf dem Markt, die meisten Produkte davon auf Phthalsäurebasis (z. B. Dioctylphthalat, DOP).^[126]

Durch den Verlust des Weichmachers und der damit verbundenen Versprödung verschlechtern sich die Gebrauchseigenschaften des Werkstoffes. Trotz zahlreicher Bemühungen, die Migration der Weichmacher zu verringern, ist bis heute noch keine zufriedenstellende Lösung des Problems gefunden worden.

Ein Lösungsansatz ist die Oberflächenmodifizierung, bei der durch die Bestrahlung des PVC mit niederenergetischen Elektronenstrahlen in den oberflächennahen Schichten eine Vernetzung des PVC erzielt werden soll. Diese dünnen Barrierschichten sollen eine Migration und Emission des Weichmachers verhindern oder verringern.^[127-131]

Mit der Bestrahlung soll zusätzlich eine Kopplung (Aufpfropfung) der Weichmacher an die PVC-Makromoleküle und somit eine feste chemische Bindung an die PVC-Matrix ermöglicht werden.^[128, 132]

Andere Möglichkeiten zur Verringerung der Weichmachermigration sind in folgenden Referenzen aufgeführt. So führten beispielsweise die Vorbehandlung mit n-Hexan^[133], die Oberflächenvernetzung mit Peroxiden, Thiolen oder Natriumoxid^[134], die Bestrahlung mit UV-Licht^[135, 136] und die Photooxidation^[137] zu einer messbaren Abnahme der Migration. Durch Verwendung eines Niederdruckplasmas konnte ebenfalls eine Barrierschicht erzeugt werden.^[138]

Zur Erzielung eines ausreichend hohen Vernetzungsgrades, bei kleiner Dosis (absorbierte Energie pro Masseneinheit in [J/kg] bzw. [Ws/kg]) der Elektronen, werden dem PVC unterschiedliche Vernetzungshilfsmittel in verschiedenen hohen Anteilen zugesetzt.^[127] Der Einfluss von Stabilisatoren auf die Vernetzung und die Verringerung des Abbaus des PVC (z. B. HCl-Abspaltung) durch die Bestrahlung spielt ebenfalls eine große Rolle.

Der Vernetzungsgrad hängt im wesentlichen von der mittleren Molmasse, der Strahlendosis und dem G-Wert (Anzahl der produzierten Teilchen pro 100 keV absorbierte Energie) ab. Für die Vernetzung können Beta- oder Gammastrahlen verwendet werden, die Energien von 10^2 bis 10^4 keV und Wellenlängen von 10^{-6} bis 10^{-11} cm besitzen. Sie unterscheiden sich in der Eindringtiefe und der Dosis, die beim Vernetzen von Polymeren von großer Bedeutung ist. Betastrahlen (z. B. Elektronenstrahlen) haben zwar eine geringere Eindringtiefe (~ 6 mm bei 2 MeV) als die elektromagnetischen Gammastrahlen (~ 80 mm), dafür können aber einfacher größere Dosisleistungen eingestellt werden. Daher sind sie zur Bestrahlung von dünnen Materialien, die eine hohe Dosis zur Vernetzung benötigen, besser geeignet.^[127]

Eine Vernetzung im PVC kann sowohl durch die Netzworkebildung der Makromoleküle und Vernetzungshilfsmittel untereinander, als auch durch die Reaktion mit Weichmacherbruchstücken entstehen.^[128, 132] Außerdem können die Weichmachermoleküle auch auf die PVC-Matrix aufgepfropft werden.

Die verwendeten Vernetzungshilfsmittel sollen die notwendige Strahlendosis verringern, den Vernetzungsgrad erhöhen und die Vernetzungszeit verkürzen. Diese Stoffe besitzen mehrfach ungesättigte Bindungen oder sind multifunktionelle Monomere, wie z. B. Triallylphosphat, Dimethacrylate oder Tetraethylenglykol. Untersuchungen hatten gezeigt, dass durch die Bestrahlung Polymer- und Monomerradikale (auch aus den Vernetzungshilfsmitteln) entstehen, die neben der Vernetzung der PVC-Polymerketten auch zur Polymerisation der Hilfsmittel und zur Pfropfpolymerisation zwischen diesen und dem PVC beitragen.^[139] In Abhängigkeit vom verwendeten Hilfsmittel und der Konzentration findet überwiegend eine Eigen- oder Mischpolymerisation statt.^[132]

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PVC-Folien wurden im Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK, Freiberg) hergestellt.

Es wurden ca. 200 µm dicke Folien mit zwei unterschiedlichen Weichmachertypen und verschiedenen Vernetzungshilfsmitteln und -konzentrationen produziert. Der Einfluss der Elektronenstrahlbehandlung auf die Molmassenverteilung der Folien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den Bestrahlungsparametern sollte mit Hilfe der ThFFF untersucht werden.

Folgende PVC-Folien wurden analysiert (die Bezeichnung der Proben gibt nicht die Molmasse wieder, sondern bezieht sich auf eine firmeninterne Nummerierung und die Bezeichnung Teile entspricht Massenprozenten):

- Serie 20000, Weichmacher DOP, ohne Vernetzungshilfsmittelzusatz, konstante Beschleunigungsspannung, variable Bestrahlungsdosis
- Serie 30000, Weichmacher DOP, mit Vernetzungshilfsmittelzusatz (5 Teile), konstante Beschleunigungsspannung und Bestrahlungsdosis
- Serie 30000, Weichmacher DOP, mit Vernetzungshilfsmittelzusatz (5 Teile), konstante Beschleunigungsspannung, variable Bestrahlungsdosis
- Auswahl der Serie 30000, Weichmacher DOP, mit Vernetzungshilfsmittelzusatz (5 Teile), variable Beschleunigungsspannung, konstante Bestrahlungsdosis
- Auswahl der Serie 30000, Weichmacher DOP, mit Vernetzungshilfsmittelzusatz (10 und 20 Teile), konstante Beschleunigungsspannung, variable Bestrahlungsdosis
- Serie 40000, Weichmacher Sebacat, mit Vernetzungshilfsmittelzusatz (5 und 10 Teile), konstante Beschleunigungsspannung, variable Bestrahlungsdosis

Die Bestrahlung erfolgte im Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP, Dresden) und bei der Firma UCB (Kerpen).

Im FEP wurden die Folien mit niederenergetischen Elektronenstrahlen (Elektronenbeschleuniger Spannung max. 120 kV) behandelt. Die geringe Energie der Elektronen sollte auf Grund der kleinen Reichweite nur in den oberflächennahen Schichten (20-40 µm) Vernetzungsreaktionen hervorrufen und dadurch Migrationsbarrieren erzeugen, ohne die physikomechanischen Eigenschaften des Werkstoffes zu beeinflussen.

Wie schon erwähnt, werden die Eindringtiefen durch die Energie der Elektronen, aber auch durch die Dichte des behandelten Materials bestimmt. Elektronen mit einer Energie von 120 keV haben nach Verlusten beim Durchdringen des Fensters des Kathodensystems (Titanfolie, 10-12 μm) und der zurückgelegten Flugstrecke durch die Gasatmosphäre eine Restenergie von ca. 90 keV.

Dies entspricht einer Eindringtiefe von 90 μm bezogen auf das Standardflächengewicht (Dichte $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$).^[140] Legt man die für eine chemische Umsetzung allgemein als wirksam angesehene Dosisausbeute von 0,75 zugrunde (Dosisausbeute, bzw. Dosisgradient = $\text{Dosis}_{\text{Schichtgrund}} / \text{Dosis}_{\text{Oberfläche}}$), so ergibt sich eine resultierende Eindringtiefe von 38 μm in Weich-PVC (Dichte $\rho = 1,3 \text{ g/cm}^3$).^[141]

In Abb. 20 sind die Eindringtiefen in Abhängigkeit von der Elektronenbeschleunigungsspannung für eine Dosisausbeute von 0,75 dargestellt.

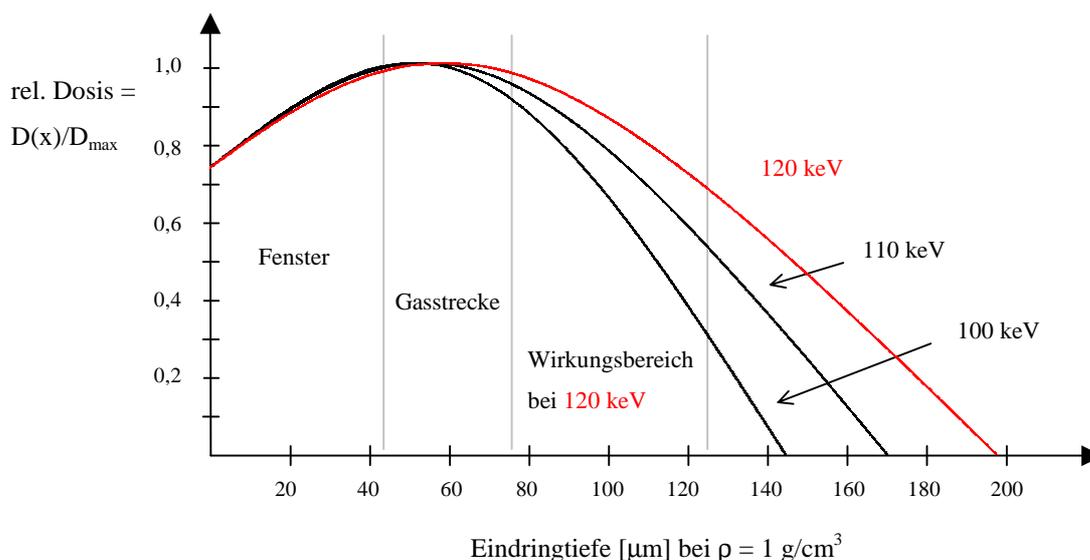


Abb. 20 Schematische Darstellung der Dosisverteilung des Elektronenstroms und der Energieverluste bezogen auf das Standardflächengewicht

Die Bestrahlungen mit Elektronenbeschleunigerspannungen von 150-250 kV wurden bei der Firma UCB durchgeführt. Die höheren Spannungen sollten eine größere Eindringtiefe der Elektronen bewirken und dadurch dickere Barrierschichten erzeugen. Bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer Dosisausbeute von 0,75 wird eine Eindringtiefe von etwa 177 μm in Weich-PVC erreicht.^[141]

4.2 ThFFF-Untersuchungen

Die Charakterisierungen der PVC-Folien wurde für alle Proben unter den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Die Folien wurden stets mit der gleichen Konzentration (10 mg/ml) in THF gelöst, 18-24 h geschüttelt und jede Lösung mindestens zweifach gemessen. Die Trennprogrammparameter lauteten: Flussrate 0,2 ml/min, $\Delta T_0 = 55^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $t_a = -1$ min. Die Detektion erfolgte mittels MALLS, UV/VIS- und RI-Detektor. Die Auswertung der Signale erfolgte wiederum mit dem Programm ASTRA.

4.2.1 Serie 20000 mit Weichmacher DOP ohne Vernetzungshilfsmittelzusatz

Die erste Serie (PVC 20000) der untersuchten PVC-Folien enthielt ausschließlich den Weichmacher DOP.

Diese Folien wurden mit einer Elektronenbeschleunigerspannung von 120 kV und verschiedenen Dosierungen ($\text{Gy} = \text{Gray}$, $\text{Gy} = \text{J/kg} = \text{Ws/kg}$) bestrahlt. Dabei sollte überprüft werden, inwieweit ein Netzwerk im PVC auch ohne Vernetzungshilfsmittel erzeugt werden kann und welchen Einfluss die Stärke der Bestrahlung auf die Veränderung der Molmassenverteilung hat.

Die Ergebnisse der ThFFF-Untersuchungen der bestrahlten PVC-Folien und einer unbestrahlten Vergleichsfolie sind in Abb. 21 dargestellt.

Vorangegangene Untersuchungen mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen zweier PVC-Standards (100 kDa und 200 kDa, 1-23 mg/ml), unter Verwendung der gleichen Trennparameter, haben gezeigt, dass erst bei der höchsten Konzentration eine kleine Schulter an der hochmolekularen Flanke des Peaks zu beobachten war.

Bei der gewählten Probenkonzentration und -präparation (s. o.), die für alle untersuchten Folien eingesetzt wurde, konnten daher Aggregations- oder Konzentrationseffekte ausgeschlossen werden.

Mit Hilfe der Vorversuche konnte der erste Peak (bei ca. 3 ml Elutionsvolumen) reinem PVC zugeordnet werden. Alle weiteren Peaks in den Fraktogrammen (bei größeren Retentionsvolumina) mussten demzufolge als hochmolekulare Verbindungen betrachtet werden.

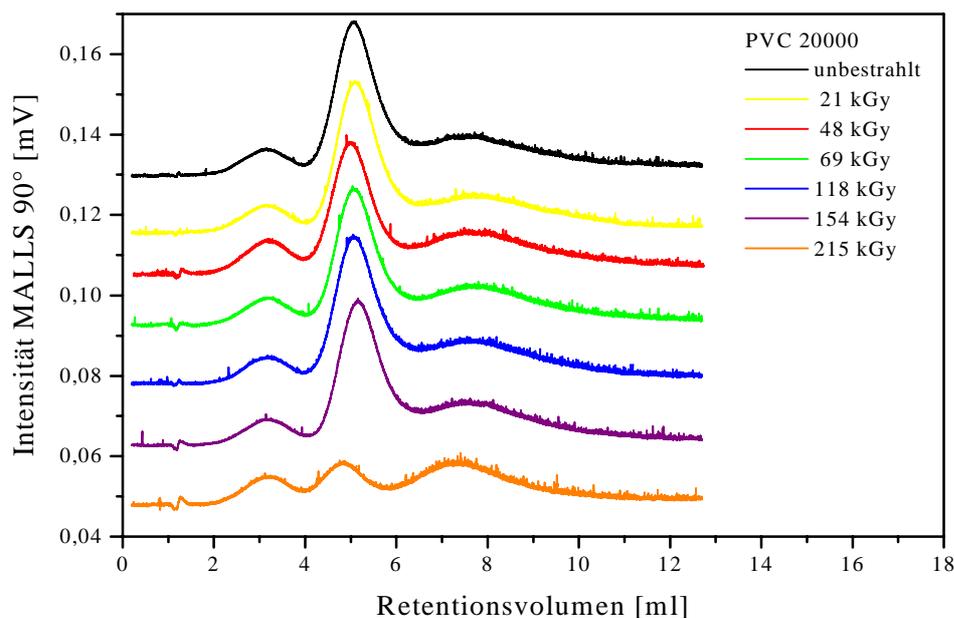


Abb. 21 Fraktogramme der mit unterschiedlicher Dosis bestrahlten PVC-Folien ohne Vernetzungshilfsmittel

Besonders auffällig war, dass auch die unbehandelte PVC-Folie, neben dem Peak bei 3 ml, Verbindungen mit höheren Molmassen enthielt. Es musste also bereits bei der Herstellung des PVC eine Vernetzung stattgefunden haben.

Wie aus Abb. 21 hervorgeht, fand durch die Bestrahlung und die Steigerung der Dosisleistung keine Veränderung im PVC statt. Lediglich bei der stärksten Dosis war eine Abnahme des mittleren Peaks zu beobachten, was auf eine Zerstörung der vernetzten Bestandteile hindeutet. Es konnte jedoch keine höhere (Vernetzung) oder niedrigere (Abbau) Molmasse gefunden werden.

Ein Grund dafür kann in der geringen Eindringtiefe (38 μm bei 120 kV) der Elektronen, im Verhältnis zur Dicke der Folien (200 μm), zu finden sein. Die Bestrahlung wirkt sich dadurch nur auf eine dünne Schicht in der Nähe der Oberfläche aus. Die Konzentration der Verbindungen, die durch diese Bestrahlung entstanden sind, ist im Verhältnis zum unveränderten Ausgangsprodukt daher gering. Das kann dazu führen, dass bei der Untersuchung der Lösungen der Folien diese Verbindungen nicht nachweisbar sind.

Die schon vorhandenen Verbindungen wurden während der Bestrahlung weder abgebaut noch erhöhte sich deren Molmasse. Um große Netzwerke mit hohen Molmassen zu erzeugen, müssen dem PVC daher Vernetzungshilfsmittel zugesetzt werden. Die Konzentration der Bestrahlungsprodukte sollte durch Erhöhung der Eindringtiefe der Elektronen (Vergrößerung der Beschleunigungsspannung) gesteigert werden.

4.2.2 Serie 30000 mit Weichmacher DOP und Vernetzungshilfsmittelzusatz

Die in dieser Serie untersuchten PVC-Folien enthielten den Weichmacher DOP und verschiedene Vernetzungshilfsmittel. Eine Vergleichsprobe (PVC 30000) enthielt nur den Weichmacher. In den anderen Folien (PVC 31000-37000) wurden 5 Teile des DOP durch unterschiedliche Vernetzungshilfsmittel ersetzt.

Die Vernetzungshilfsmittel bestanden aus funktionalisierten Monomeren auf Acrylatbasis. Genauere Angaben über die chemischen Zusammensetzungen und Strukturen der Hilfsmittel wurden vom Hersteller aus produkt- und wettbewerbstechnischen Interessen nicht mitgeteilt. Eine allgemeine Beschreibung der Vernetzungshilfsmittel, ihre Kurzbezeichnung und die entsprechenden Versuchs- bzw. PVC-Foliennummern sind in Tabelle 2 aufgelistet.

| Foliennummer | Kurzbezeichnung | Beschreibung |
|--------------|-----------------|--|
| 31000 | IRR 289 | Hochethoxyliertes Trimethylolpropantriacylat |
| 32000 | Ebecryl 230 | Aliphatisches Urethanacrylat |
| 33000 | Ebecryl 1290 | Hexafunktionelles aliphatisches Urethanacrylat |
| 34000 | Ebecryl 586 | Polyesterharz mit 40% 1,6-Hexandioldiacrylat |
| 35000 | Ebecryl 860 | Epoxidiertes Sojaöl-Acrylat |
| 36000 | Ebecryl 810 | Polyesteracrylat |
| 37000 | TMPTA | Trimethylolpropantriacylat |

Tab. 2 PVC-Foliennummer, Kurzbezeichnung und allgemeine Beschreibung der jeweils eingesetzten Vernetzungshilfsmittel

Die Bestrahlung wurde mit einer Elektronenbeschleunigerspannung von 200 kV und einer Dosis von 100 kGy durchgeführt.

Mit der ThFFF wurde jeweils eine unbehandelte und eine elektronenbestrahlte Folie einer Zusammensetzung untersucht. Beide Fraktogramme sind in Abb. 22 paarweise in einem Diagramm zusammengefasst, dargestellt ist das Signal des MALLS bei 90°.

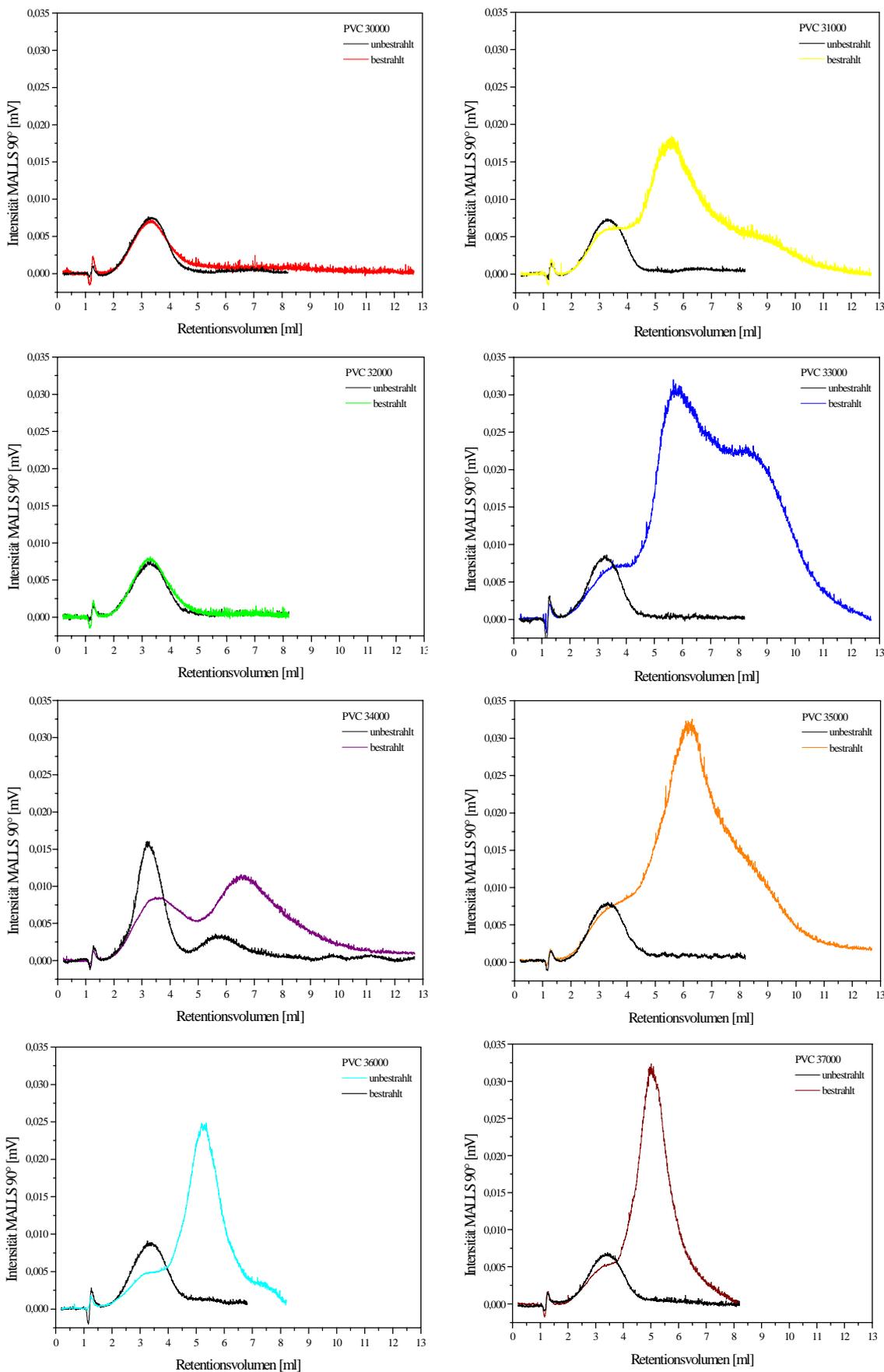


Abb. 22 Fraktogramme der unbehandelten und bestrahlten PVC-Folien mit Vernetzungshilfsmittel (31000-37000) und ohne (30000)

In der Vergleichsfolie PVC 30000 konnte nach der Bestrahlung keine höhere Molmasse nachgewiesen werden, d. h., dass keine Vernetzung zu beobachten war. Die beiden Peaks der unbehandelten und bestrahlten Folien waren nahezu identisch und eluierten bei gleichem Retentionsvolumen.

Der Weichmacher besaß eine sehr kleine Molmasse (392 Da) und eluierte mit dem Totvolumen des Kanals (Voidpeak), so dass in Bezug auf niedermolekulare Bruchstücke und Weichmacherbestandteile keine Aussagen getroffen werden konnten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Proben, die Vernetzungshilfsmittel enthielten, waren sehr unterschiedlich. Bei Probe PVC 32000 konnte wie bei Vergleichsfolie PVC 30000 keine Veränderung nach der Bestrahlung festgestellt werden. Der zugegebene Vernetzer führte offensichtlich zu keiner Erhöhung der Molmasse. Bei den anderen Folien konnten Verbindungen mit sehr großen Molmassen detektiert werden. In Abhängigkeit vom zugesetzten Vernetzungshilfsmittel unterschieden sich die bestrahlten Produkte in ihrer Molmassenverteilung. Ein besonders deutlicher Zusammenhang zwischen Breite und Intensität des Peaks der Vernetzungsprodukte und der Reaktivität und Struktur des Vernetzungshilfsmittels konnte beim PVC 33000 beobachtet werden. Das Vernetzungshilfsmittel, ein hexafunktionelles aliphatisches Urethanacrylat, ermöglichte durch die große Anzahl reaktiver Funktionalgruppen die Entstehung von Netzwerken mit hohen Molmassen. Dies konnte im Fraktogramm der Probe eindrucksvoll nachgewiesen werden.

Bei zwei weiteren Folien (PVC 36000 und 37000) konnten relativ schmale Peaks mit engverteilten Molmassen, bei den anderen Folien (PVC 31000 und 35000) breite Verteilungen mit sehr hohen Molmassen beobachtet werden.

Interessant war das Ergebnis der Untersuchung von Folie PVC 34000. Schon vor der Bestrahlung konnte man hier in der Ausgangsfolie eine zweite Verteilung nachweisen. Durch die folgende Bestrahlung wurde der Anteil und die Molmasse der Makromoleküle dieser Verteilung noch größer.

Offensichtlich führte die bei der Herstellung der Folien notwendige thermische Behandlung (Streichverfahren, Trocknung bei 160°C) schon zur Anvernetzung. Die Reaktivität des Vernetzungshilfsmittels musste demnach in diesem Temperaturbereich beim PVC 34000 am höchsten gewesen sein.

Auf Grund der fehlenden Angaben über die genaue Struktur (z. B. Anzahl der funktionellen Gruppen) und chemische Zusammensetzung der Hilfsmittel konnten jedoch keine direkten Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufgestellt werden.

Alle untersuchten Folien enthielten nach der Bestrahlung immer noch einen gewissen Anteil an unverändertem Ausgangsprodukt. Dies beruhte auf der Dicke der Folien (200 μm), die größer als die mittlere Eindringtiefe der Elektronen (177 μm) war.

Die Abnahme des Ausgangsproduktes war jedoch in allen Fällen, in denen eine Vernetzung stattgefunden hatte, deutlich zu erkennen. Damit deuten die Ergebnisse auf die Bildung von Netzwerken, die neben Vernetzungshilfsmittel auch PVC enthalten, hin. Eine Aussage über die absolute Menge der hochmolekularen Verbindungen war jedoch mit den zur Verfügung stehenden konzentrationssensitiven Detektoren (UV/VIS und RI) nicht möglich, da die Konzentration der entstandenen Produkte immer noch unterhalb der Nachweisgrenze dieser Detektoren lag. Die Detektionsgrenze des UV/VIS-Detektors liegt bei ca. 10 ng/ml, so dass demnach die Konzentration der Verbindungen noch kleiner gewesen sein musste.

Der RI-Detektor hat eine höhere Nachweisgrenze, die bei 0,1-1 $\mu\text{g/ml}$ liegt.

Neben konzentrationssensitiven Detektoren wurde auch ein MALLS verwendet (s. Abb. 22).

Dabei ist jedoch zu beachten, dass sehr hohe Molmassen auch in sehr kleinen Konzentrationen zu einer großen Streuintensität führen (Intensität \approx Konzentration * Molmasse), wie aus der Gleichung 15 hervorgeht. Das resultiert in einer Überbewertung der Peakintensitäten der hochmolekularen Anteile.

$$R(\Theta) = \frac{4\pi^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot n_0^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \cdot c \cdot M_w = K \cdot c \cdot M_w \quad (15)$$

$R(\Theta)$ = Streuintensität, Rayleigh-Faktor

dn/dc = Brechungsindexinkrement der Lösung

n_0 = Brechungsindex des Lösemittels

N_A = Avogadro-Zahl

λ_0 = Wellenlänge des Laserlichtes

c = Konzentration

Unter Verwendung der PVC-Kalibrierung (s. Kap. 3.1.4) konnte mit Hilfe des MALLS aber eine Abschätzung über die Menge der hochmolekularen Anteile in den PVC-Folien gemacht werden. Die ermittelten Konzentrationen lagen bei ca. 1-10 ng/ml.

Inwiefern der Weichmacher DOP in den Netzwerken eingebunden wurde, konnte durch diese Messungen nicht beurteilt werden. Um darüber eine genauere Aussage machen zu können, wurde bei der Messung einer bestrahlten Folie der Voidpeak abgetrennt und mittels HPLC und UV/VIS-Detektion untersucht. Zusätzlich wurde eine Vergleichslösung hergestellt, die DOP und Vernetzungshilfsmittel in dem vom Hersteller angegebenen Verhältnis enthielt. In der aus der ThFFF aufgefangenen Fraktion konnte DOP nachgewiesen werden.

Für eine genauere Analyse wurde die GC-MS-Kopplung (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) eingesetzt. Auch bei dieser Untersuchung konnte DOP im Extrakt nachgewiesen werden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die gesamte Menge des Weichmachers im Netzwerk gebunden vorliegen würde, war relativ gering. Bei den GC-MS-Untersuchungen wurden in den Massenspektren einige aliphatische und aromatische Verbindungen gefunden, die auf eine eventuelle Zerstörung eines Teiles des Weichmachers durch die Bestrahlung hindeuteten.

Um diese Ergebnisse zu verifizieren, wurden in einem weiterführenden Versuch je eine unbestrahlte und eine bestrahlte Folie (PVC 33000) mit Diethylether extrahiert (24 h, Soxhlet).

Durch die Extraktion sollte der Anteil des DOP aus dem Netzwerk gelöst werden, der nur physikalisch über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen gebunden war. Dadurch ließen sich möglicherweise Aussagen über den tatsächlichen Anteil des chemisch im Netzwerk gebundenen Weichmachers treffen.

Die Ergebnisse der anschließenden FTIR-Untersuchungen (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) der Extrakte sind in Abb. 23 dargestellt. Es konnten zwar nur geringe, aber deutliche Unterschiede nachgewiesen werden. In dem Extrakt der bestrahlten Folie ist die Abnahme der Intensität einiger Banden gut zu erkennen.

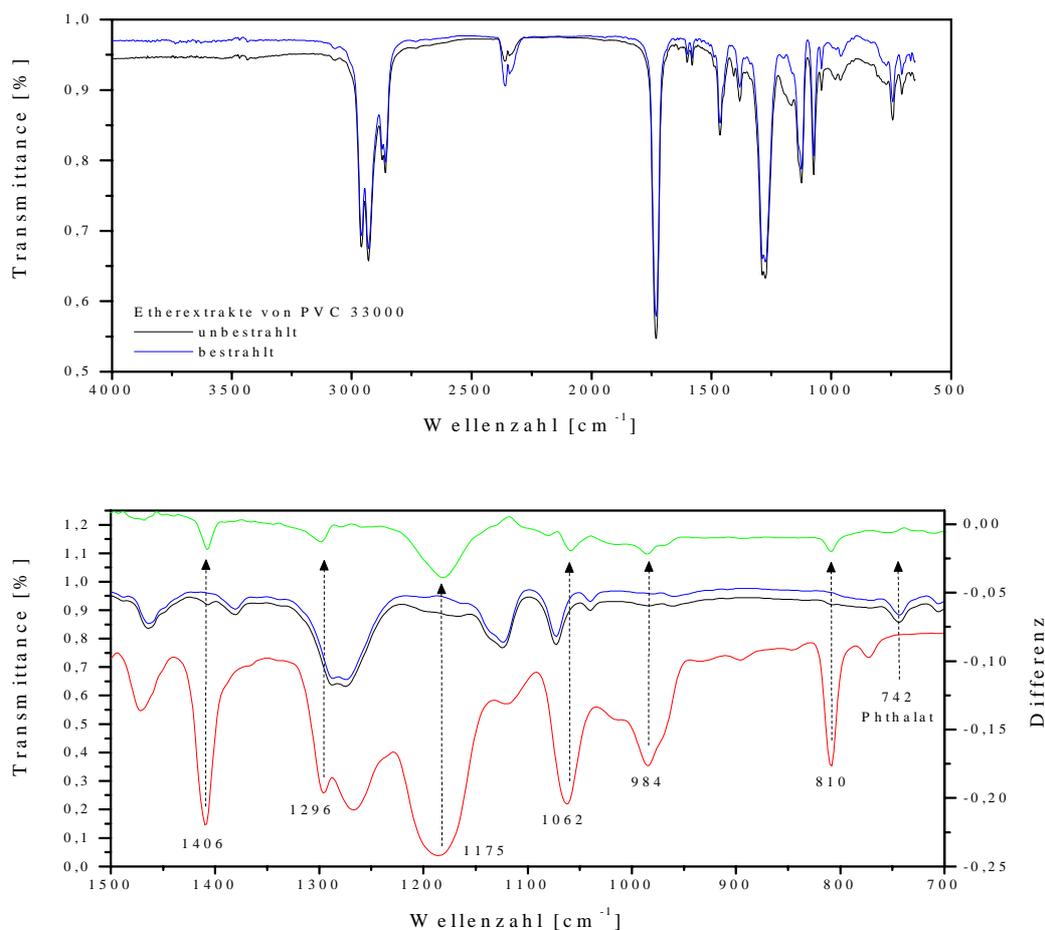


Abb. 23 FTIR-Spektren der Extrakte der PVC-Folie 33000, Gesamtspektrum oben, Ausschnittsvergrößerung unten (rote Linie: Ebecryl 1290, grüne Linie: Differenz der Spektren der bestrahlten und unbestrahlten Folie)

Der Vergleich mit dem Spektrum des Vernetzungshilfsmittels Ebecryl 1290 zeigt, dass es sich dabei um Banden handelt, die für diese Verbindung charakteristisch sind. Diese Resultate deuten auf einen irreversiblen Einbau des Vernetzungshilfsmittels im PVC hin.

Inwieweit jedoch DOP in der PVC-Matrix eingebunden wurde, konnte auch mit dieser Methode nicht eindeutig bestimmt werden. Die für ortho-substituierte Aromaten charakteristische Bande bei 742 cm^{-1} hatte sich durch die Bestrahlung kaum verändert. Dies kann jedoch nicht mit einer zu geringen Eindringtiefe der Elektronen ($177\text{ }\mu\text{m}$, Dicke der Folien $200\text{ }\mu\text{m}$) begründet werden.

Diese Beobachtung stimmte mit dem Ergebnis der GC-MS-Messung überein, was darauf schließen ließ, dass das Verhältnis von DOP zu anderen Peaks durch die Bestrahlung nicht signifikant verändert worden war.

4.2.2.1 Variation der Dosis bei konstanter Beschleunigungsspannung

Mit einer weiteren Serie der PVC-Folien 30000-37000 wurde der Einfluss der Dosis der Bestrahlung bei einer konstanten Beschleunigungsspannung von 200 kV untersucht. Die verwendeten Dosierungen betragen 20, 50 und 80 kGy (s. Abb. 24) und waren somit niedriger als in der Serie zuvor. Die Ergebnisse dieser Bestrahlungsreihe ließen sich nur zum Teil mit denen der vorangegangenen Serie vergleichen (s. Abb. 22). Der entscheidende Grund dafür muss in der höheren Dosis der Elektronenstrahlen vermutet werden.

Die in Abb. 24 dargestellten Untersuchungen der keinen Vernetzer enthaltenden Vergleichsfolie PVC 30000 zeigten, dass bei den Dosisleistungen von 50 und 80 kGy auch ohne Vernetzungshilfsmittel geringe Anteile an höhermolekularen Verbindungen im PVC entstanden waren. Die Molmassenverteilungen dieser Verbindungen unterschieden sich bei 50 und 80 kGy nicht, lediglich die Menge der erzeugten Netzwerke war bei der höheren Dosierung noch kleiner, was wiederum auf Abbaureaktionen während der Bestrahlung schließen ließ. Bei der Behandlung mit einer Dosis von 100 kGy (s. Abb. 22) konnten keine hochmolekularen Verbindungen nachgewiesen werden.

Die Bestrahlungen der Folien PVC 32000, 33000 und 36000 lieferten untereinander vergleichbare Ergebnisse: Es entstanden bei allen Dosisleistungen nur sehr geringe Mengen an hochmolekularen Verbindungen. Besonders interessant war hier das Resultat der Bestrahlung des PVC 33000 im Vergleich zur Dosis von 100 kGy (s. Abb. 22). Diese Dosis führte zur Entstehung von Verbindungen mit sehr hohen Molmassen, im Gegensatz zur Bestrahlung mit 80 kGy (s. Abb. 24), bei der keine Vernetzung erzielt werden konnte. Ein ähnliches Resultat konnte für die Folie 36000 beobachtet werden.

Im PVC 34000 konnte nach der Bestrahlung kein Netzwerk nachgewiesen werden. Ein Teil der höhermolekularen Verbindungen, die bereits in der unbestrahlten Folie detektierbar waren, konnte nach der Bestrahlung nicht mehr nachgewiesen werden. Die Abnahme der Intensitäten, sowohl des Polymer- als auch des Netzwerkpeaks, ließ auf einen Abbau durch die Bestrahlung schließen. Dieser Abbau kann als ein Konkurrenzprozess zur Vernetzung angesehen werden. Die Lage des Gleichgewichts zwischen Degradation und Vernetzung steht u. a. im Zusammenhang mit der Reaktivität des Vernetzungshilfsmittels.

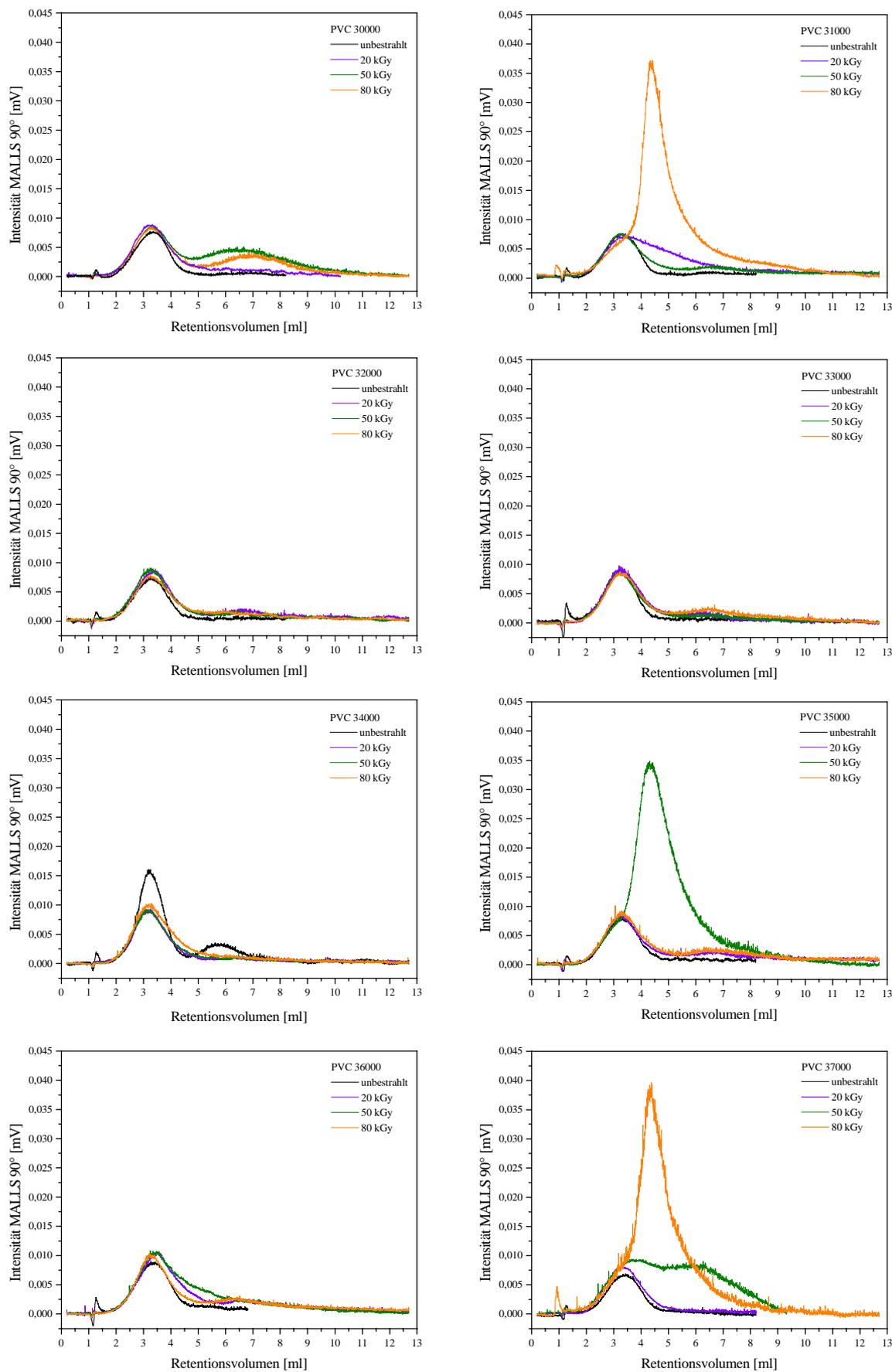


Abb. 24 Fraktogramme der mit unterschiedlichen Dosisleistungen bestrahlten PVC-Folien mit Vernetzungshilfsmittel (31000-37000) und ohne (30000)

Die Ergebnisse der Messungen der übrigen Folien waren differenzierter zu betrachten.

Bei der Folie PVC 31000 wurde bei 80 kGy eine deutliche Vernetzung beobachtet. Das bereits bei 20 kGy entstandene höhermolekulare Polymer konnte bei 50 kGy nicht mehr nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu war im PVC 35000 bei 50 kGy eine starke Netzwerkbildung zu erkennen, die bei 80 kGy nicht nachgewiesen werden konnte. Die Dosis von 20 kGy schien dagegen keine Auswirkung auf das Ausgangspolymer gehabt zu haben.

Die Steigerung der Dosis von 20 kGy auf 50 kGy führte bei der Probe PVC 37000 zu einer breiten Molmassenverteilung. Bei der Dosis von 80 kGy verschob sich das Maximum des Peaks, der für die hohen Molmassen charakteristisch ist, zu kleineren Retentionszeiten (kleineren Molmassen). Diese Beobachtung könnte mit der Bildung kleinerer Netzwerken erklärt werden, die möglicherweise aus der Zerstörung größerer Strukturen bei der hohen Dosis herrühren. Die genauen Ursachen konnten jedoch nicht geklärt werden.

Die Folie PVC 37000, die mit einer Dosis von 80 kGy bestrahlt wurde, konnte nicht vollständig gelöst werden, so dass bei der ThFFF-Messung nur die löslichen und quellbaren Anteile erfasst wurden. Die Verschiebung des Peaks zu kleineren Molmassen konnte somit auch auf der Unlöslichkeit der hochmolekularen Anteile beruhen. Die hohe Intensität des Peaks kann mit einer inhomogenen Vernetzung erklärt werden, in welcher der größte Teil der Folie unvernetzt oder wenig vernetzt vorliegt und somit löslich ist und nur einige einzelne unlösliche, hochvernetzte Partikel enthalten sind.

Generell konnte festgestellt werden, dass für jeden Vernetzungshilfsmitteltyp eine optimale Dosis zur Bildung einer hohen Molmassenverteilung existiert. Lediglich im PVC 32000 konnte generell keine Vernetzung erreicht werden.

4.2.2.2 Variation der Beschleunigungsspannung bei konstanter Dosis

Im Anschluss an die vorhergehende Serie, bei der die Dosis bei konstanter Beschleunigungsspannung variiert wurde, wurde eine PVC-Folie untersucht, die bei konstanter Dosis (100 kGy) mit drei verschiedenen Elektronenbeschleunigerspannungen (150 kV, 200 kV und 250 kV) bestrahlt wurde. Dabei sollte der Einfluss der angelegten Spannung auf die Stärke der Vernetzung untersucht werden (Abb. 25).

Für diese Experimente wurde die Folie 33000 ausgewählt, weil hier bei den bisher durchgeführten Bestrahlungen die signifikantesten Unterschiede beobachtet werden konnten.

Wie in Abb. 25 gezeigt wird, kann mit steigender Spannung eine Vergrößerung der Peaks, die für die hochmolekularen Verbindungen charakteristisch sind, festgestellt werden.

Zusätzlich zu den schon bei 150 kV gebildeten Verbindungen mit sehr hohen Molmassen werden bei noch höheren Beschleunigungsspannungen (200 und 250 kV) weitere, etwas niedermolekulare Produkte erzeugt.

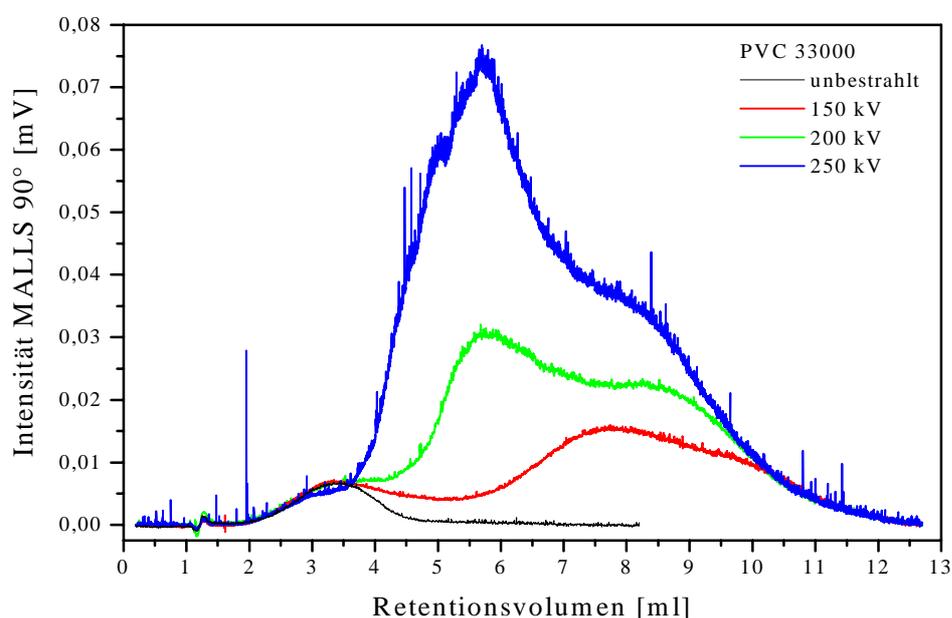


Abb. 25 Fraktogramme der PVC-Folie 33000, Einfluss der Beschleunigerspannung der Bestrahlung auf die entstehenden Produkte

Die Intensität der niedermolekularen Verbindungen nahm mit zunehmender Spannung zu. Das ließ darauf schließen, dass die Erhöhung der Spannung zu einer Verringerung der hochmolekularen Netzwerke zugunsten von Spezies mit kleinerer Molmasse führte.

Die Resultate dieser Experimente lassen den Schluss zu, dass das Ausmaß der Vernetzung (zumindest in diesem Polymersystem) durch die Einstellung der Elektronenbeschleunigerspannung möglicherweise besser gesteuert werden könnte als mit einer Dosisreglung.

4.2.3 Auswahl der Serie 30000 mit höherem Vernetzungshilfsmittelzusatz

Auf Grund der Fülle der durchgeführten zeitintensiven Messungen wurde die nächste Untersuchungsreihe nur auf eine repräsentative Auswahl von PVC-Folien aus der Serie 30000 beschränkt. Die Folien enthielten bei sonst gleicher Zusammensetzung jetzt 10 und 20 Anteile der Vernetzungshilfsmittel.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der vorangegangenen Messungen wurden dabei zwei Zusammensetzungen („gutes“ Vernetzungshilfsmittel, PVC 31x00 und „schlechteres“ Vernetzungshilfsmittel, PVC 32x00) ausgewählt (die dritte Zahl in der Foliennummer gibt jeweils den Anteil des Hilfsmittels wieder).

Die Bestrahlungen wurden bei einer Elektronenbeschleunigerspannung von 200 kV und verschiedenen Dosierungen (20, 50, 80 kGy) durchgeführt (Abb. 26).

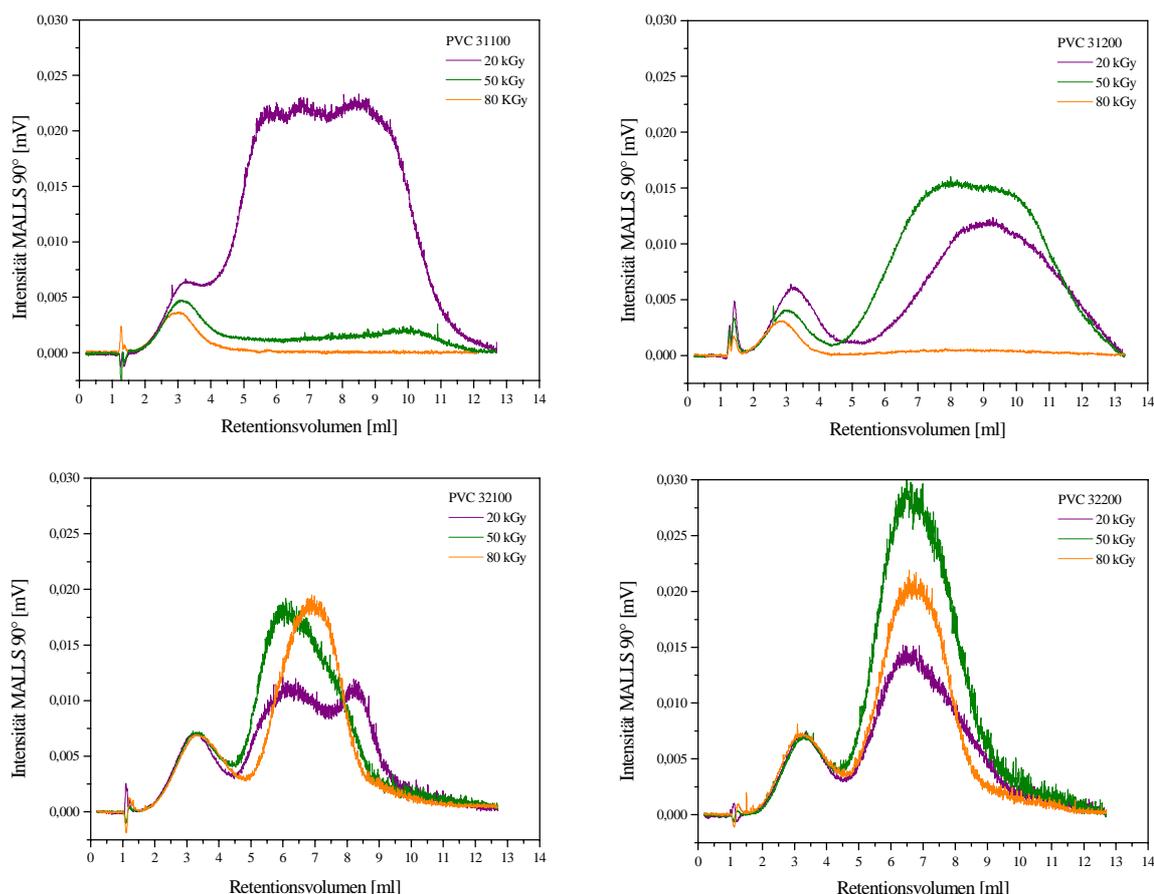


Abb. 26 Fraktogramme der mit unterschiedlichen Dosisleistungen bestrahlten PVC-Folien mit 10 und 20 Teilen Vernetzungshilfsmittel

Die Folien des PVC 31x00, die das „bessere“ Vernetzungshilfsmittel enthielten, konnten alle auch nach mehrtägigem Schütteln und Ultraschallbehandlung nicht mehr gelöst werden.

Aus den Fraktogrammen konnten daher nur begrenzt Informationen über die aus den Folien herausgelösten Anteile erhalten werden.

Im Falle des PVC 31100 ist deutlich die Abnahme des löslichen Anteils mit steigender Dosis der Bestrahlung zu erkennen. Bei 20 kGy wurde eine sehr breite, hochmolekulare Verbindung erzeugt, deren Anteil in der Lösung bei 50 kGy geringer wurde.

Bei 80 kGy konnte dann nur noch das Ausgangspolymer in der Lösung nachgewiesen werden, d. h., dass keine löslichen Bestandteile aus der Folie herausgelöst werden konnten. Das ließ auf eine Durchvernetzung mit steigender Dosis schließen.

Die Folie PVC 31200 zeigte bei 20 kGy eine andere Molmassenverteilung (Form des Peaks im Fraktogramm). Der Anteil und die Molmasse dieser Verbindung stiegen bei 50 kGy weiter an. Bei der Dosis von 80 kGy konnte wie beim PVC 31100 nur noch das Ausgangspolymer nachgewiesen werden. Die unterschiedlichen Formen der Peaks des PVC 31200, im Vergleich zum PVC 31100, lassen sich möglicherweise, auf Grund der höheren Konzentration des Vernetzungshilfsmittels, mit einem größeren Anteil an Eigenvernetzung des Hilfsmittels erklären.

Ohne die genaue Kenntnis der Zusammensetzung und Struktur des Vernetzers sind aber auch hier keine eindeutigeren Aussagen möglich.

Ein direkter Vergleich der Folien 31x00 mit den Folien 32x00 konnte jedoch nicht gezogen werden, da sich die Folien 32x00 auch mit 20 Teilen Vernetzungshilfsmittel nach der Bestrahlung noch lösen ließen. Jedoch konnte eine Zunahme an Gelteilchen in der Lösung mit steigender Dosis der Bestrahlung beobachtet werden.

Die Erhöhung des Anteils an Vernetzungshilfsmittel, von 5 auf 10 bzw. 20 Teile, führte im Falle des „schlechteren“ Vernetzungshilfsmittels (PVC 32x00) zur Entstehung von höhermolekularen Verbindungen. Beim PVC 32100 wurde deren Molmasse mit steigender Dosis größer. Die entstandenen Netzwerke unterschieden sich je nach Dosis, was an der Form der Peaks in den Fraktogrammen zu erkennen ist. Bei der Bestrahlung der Folie 32200 wurde keine Änderung der Peaklage mit steigender Dosis erhalten. Die Erhöhung der Konzentration des Vernetzungshilfsmittels konnte keine wesentlichen Veränderungen hervorrufen.

Lediglich die Intensität der Peaks stieg an. Der größte Anteil der hochmolekularen Verbindung wurde bei der Dosis von 50 kGy erzeugt. Die Abnahme der Intensität bei 80 kGy kann sowohl durch eine weitere Vernetzung und der daraus resultierenden geringeren Löslichkeit als auch durch die Zerstörung schon vorhandener Netzwerke erklärt werden.

Eine weiterführende Interpretation der Fraktogramme war nicht möglich.

Es bleibt aber festzuhalten, dass die Erhöhung der Vernetzungshilfsmittelkonzentrationen zu unlöslichen oder nur teilweise dispergierbaren Folien führte und dass mit jedem Hilfsmittel, sowie für die unterschiedlichen Konzentrationen, verschiedene Molmassenverteilungen durch die Bestrahlung erzeugt wurden.

4.2.4 Serie 40000 mit Weichmacher Sebacat und Vernetzungshilfsmittelzusatz

Die letzte Serie von PVC-Folien enthielt anstelle des DOP ein Sebacat als Weichmacher.

In Analogie zu den Untersuchungen der letzten Reihen wurden die gleichen Zusammensetzungen der Folien für die folgenden Messungen ausgewählt.

Es wurden je zwei Folien mit 5 und 10 Teilen des effektiven Vernetzungshilfsmittels IRR 289 (PVC 41x00) analysiert und eine mit 10 Teilen des „schlechteren“ Vernetzers Ebecryl 230 (PVC 42100). Zum Vergleich dazu wurden die PVC-Folien 40000 ohne Vernetzungshilfsmittel ebenfalls untersucht.

Alle Folien wurden bei einer Elektronenbeschleunigerspannung von 200 kV mit unterschiedlichen Dosisleistungen bestrahlt. In Abb. 27 sind die Fraktogramme zusammengefasst, dargestellt ist jeweils der MALLS 90°-Winkel.

Der Wechsel des Weichmachertyps von aromatisch (DOP) zu langkettig-aliphatisch (Sebacat) kommt in den Fraktogrammen deutlich zum Ausdruck.

In allen Folien war das Vorhandensein von hochmolekularen Verbindungen bereits vor der Bestrahlung deutlich zu erkennen. Die Reaktivität der einzelnen Polymersysteme stieg beachtlich, was in den resultierenden, extrem starken Vernetzungen zu erkennen ist. Die bestrahlten Folien waren nicht mehr oder nur unvollständig löslich. Auch das sonst wenig effektive Hilfsmittel im PVC 42100 trug zu einer starken Vernetzung bei und führte zu unlöslichen Folien.

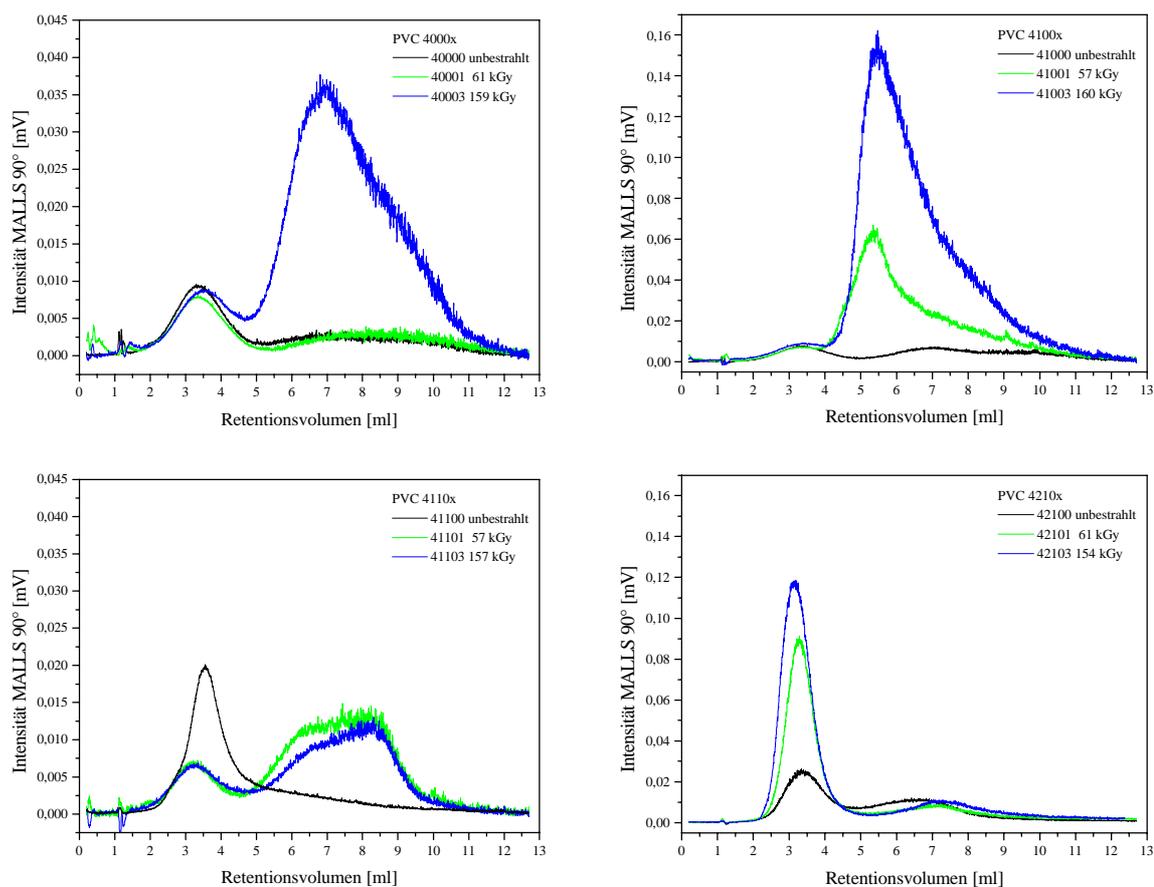


Abb. 27 Fraktogramme der mit unterschiedlichen Dosierungen bestrahlten PVC-Folien mit 5 und 10 Teilen Vernetzungshilfsmittel

Durch die sehr schlechte Löslichkeit wurde die Aussagekraft der ThFFF-Messungen eingeschränkt und ein Vergleich der einzelnen Folien untereinander, sowie mit den vorangegangenen Untersuchungen, nicht möglich. Die Fraktogramme der löslichen bzw. suspendierten Anteile der Folien wiesen aber zum Teil noch sehr intensive Peaks im höhermolekularen Bereich auf.

Aus den Untersuchungen dieser Folien konnten aus den oben genannten Gründen nur bedingt Informationen gewonnen werden. Sowohl die Struktur als auch die Reaktivität des Weichmachers waren aber als maßgeblich für die starken Vernetzungen anzusehen.

Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen Beispielen. ^[132]

So lassen sich einerseits die hochmolekularen Anteile in den unbestrahlten Folien, die bereits während der Herstellung entstanden sind, bestätigen, andererseits die fortschreitende Unlöslichkeit schon bei kleinen Bestrahlungsdosen erklären.

4.2.5 Abschätzung der Molmassenverteilung mit PS- und PVC-Standards

Die Untersuchungen mittels ThFFF konnten das Vorliegen von hochmolekularen, vernetzten Verbindungen und Gelen neben der Ausgangsverbindung PVC eindeutig bestätigen. Anhand der durchgeführten Messungen konnten aber nur grobe Abschätzungen über das Ausmaß der Veränderungen in den Folien angestellt werden. Eine direkte Bestimmung der Molmassen konnte nicht vorgenommen werden, da für beide konzentrationssensitiven Detektoren (UV/VIS und RI) keine auswertbaren Signale erhalten wurden. Die Kenntnis der Konzentrationen ist aber notwendig, um die Molmassenverteilungen mittels Lichtstreuung berechnen zu können. Da dies für die PVC-Folien nicht möglich war, musste ein indirekter Vergleich mit gebräuchlichen polymeren Standards für die Abschätzung herangezogen werden.

Die Ermittlung von Molmassen mittels Kalibrierung wird häufig in der Analytik, z. B. auch bei der SEC, angewandt. Oft werden dazu Polystyrol-Standards eingesetzt, da für die untersuchten Verbindungen keine anderen entsprechenden Standards erhältlich sind. Für viele Proben reicht diese Methode meistens aus, um akzeptable Ergebnisse zu erzielen.

Für die ThFFF gilt das dagegen nicht. Wie bereits im Kapitel 3.1.3 beschrieben, ist die Fraktionierung in der ThFFF nicht nur von der Molmasse bzw. dem hydrodynamischen Volumen der Polymere, sondern auch von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Die Vernachlässigung dieser spezifischen Eigenschaft der ThFFF kann zu großen Fehlern bei der Bestimmung der Molmassen führen. Ist dagegen lediglich eine Abschätzung der Größenordnung der Molmassen gefragt, bzw. der entsprechende Standard nicht erhältlich, so müssen auch bei der ThFFF Polystyrol-Standards zum Vergleich herangezogen werden.

Die Molmassenbestimmung wird über die Kalibrierung des Systems mit den Standards (bei gleichen Messbedingungen) und dem Vergleich der Elutionsvolumina von Standard und Probe durchgeführt. Im Kapitel 3.1.3 wurde bereits die Kalibrierung der ThFFF mit unterschiedlichen Standards vorgestellt. Die erhaltenen Daten wurden hier für die Abschätzung der Molmassen der Folien eingesetzt.

Um den Fehler, der bei einer Kalibrierung mit einem „falschen“ Standard in der ThFFF auftreten kann, zu verdeutlichen, sind in Abb. 28 die Molmassenverteilungen einiger ausgewählter PVC-Folien mit PVC- und PS-Kalibrierung dargestellt. Es wurden die bestrahlten (200 kV, 100 kGy) Folien PVC 30000, PVC 33000, PVC 34000 und PVC 37000 ausgesucht, da hier zusätzlich zu den sehr hohen Molmassen auch verschiedene Verteilungen vorlagen.

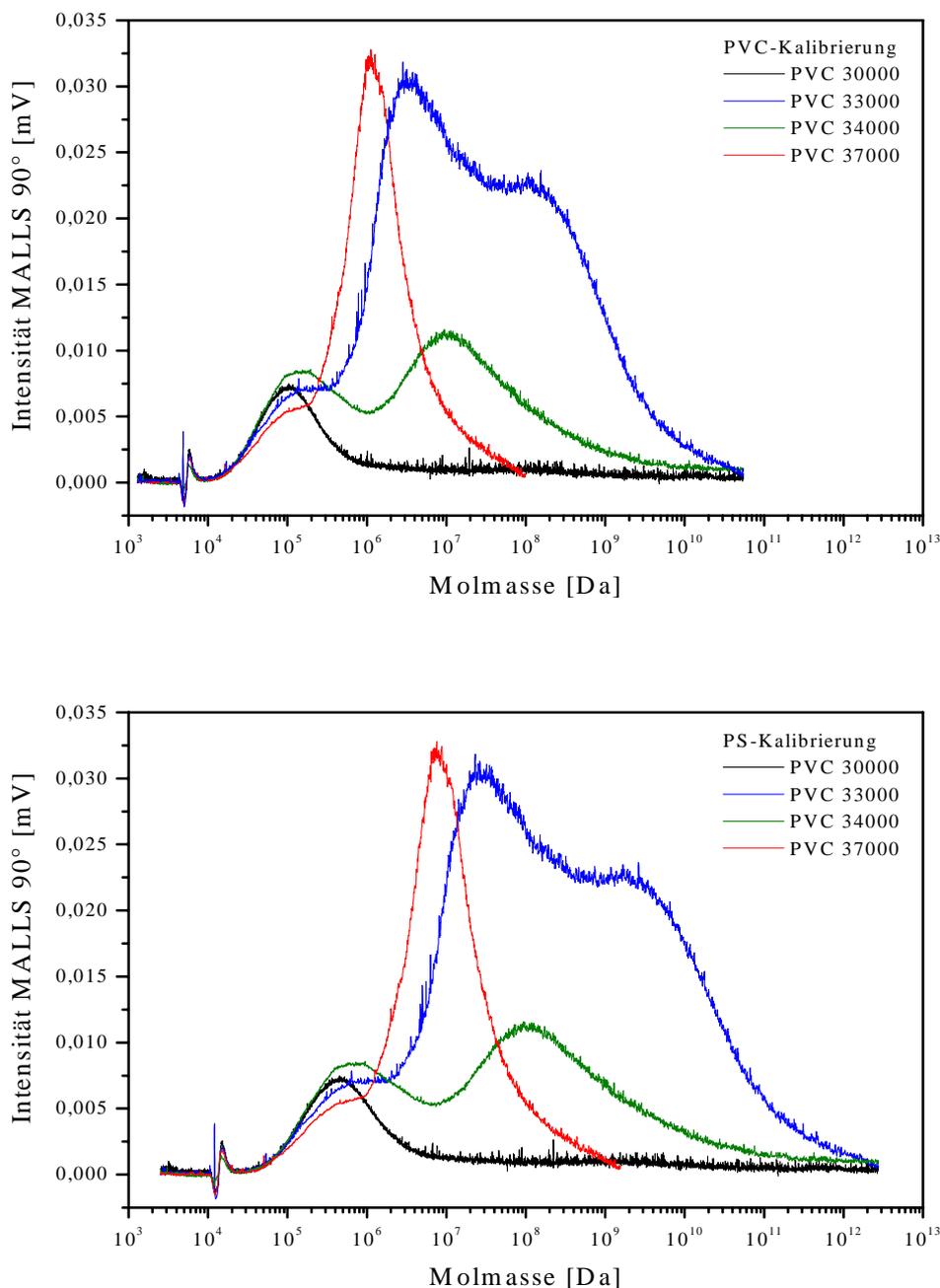


Abb. 28 Darstellung der Molmassenverteilungen einiger ausgewählter, bestrahlter PVC-Folien mit PVC-Kalibrierung (oben) und PS-Kalibrierung (unten)

Durch die Kalibrierung der ThFFF mit PVC-Standards war es nun zum ersten Mal möglich, Aussagen über die Molmassenverteilungen der bestrahlten Folien zu erhalten. Beeindruckend waren dabei vor allem die extrem hohen Werte der Molmasse und die sehr große Polydispersität, die sich über einige Zehnerpotenzen erstreckte.

Beim Vergleich der Ergebnisse der beiden Kalibrierungen wird deutlich, dass bei einer Kalibrierung mit PS-Standards ein nicht zu unterschätzender Fehler von einer Zehnerpotenz auftritt.

Dieses Resultat beruht zum einen auf dem Unterschied in der chemischen Zusammensetzung von PS und PVC, der sich in unterschiedlichen D_T -Werten ausdrückt, und zum anderen auf den unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina beider Polymere.

PS liegt in THF als frei durchspültes Knäuel vor, wogegen die vernetzten PVC-Proben als starre Gelkugeln angesehen werden müssen.

Dennoch konnten mit beiden Kalibrierungen Molmassen von mehr als 10^9 Da für die bestrahlten PVC-Folien ermittelt werden.

Diese Ergebnisse belegen in bemerkenswerter Weise eine besondere Fähigkeit der FFF: die Fraktionierung von Polymeren mit extrem hohen Molmassen und -verteilungen.

4.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der PVC-Folien

Zusammenfassend ist zu sagen, dass für die Erzeugung von hochmolekularen Polymeren und/oder Netzwerken in den PVC-Folien für jedes einzelne Vernetzungshilfsmittel unterschiedliche, spezifische Bestrahlungsbedingungen und Konzentrationen ausgewählt werden müssen, da kein allgemeiner Zusammenhang zwischen Dosierung und Vernetzung gefunden werden konnte. Die Veränderungen in den Molmassenverteilungen in Abhängigkeit vom Vernetzungshilfsmittel (Art und Konzentration) und Weichmachertyp sowie der Einfluss der verschiedenen Parameter der Bestrahlung (Dosis, Elektronenbeschleunigerspannung) konnten jedoch eindrucksvoll nachgewiesen werden.

Durch die Kalibrierung der ThFFF mit PVC-Standards war es erstmals möglich, Aussagen über die in den PVC-Folien vorliegenden Molmassen treffen zu können. Es konnten Molmassen über 10^9 Da ermittelt werden.

Aussagen über das Ausmaß des Einbaus von DOP in der PVC-Matrix während der Bestrahlung konnten auch mit Hilfe von zusätzlichen HPLC-, GC-MS- und FTIR-Messungen nicht getroffen werden.

Eine Korrelation der Ergebnisse der ThFFF-Messungen mit den im FILK durchgeführten Migrationsuntersuchungen konnte nur sehr begrenzt erreicht werden. Lediglich beim PVC 35000 konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Entstehung von Verbindungen mit hohen Molmassen und der Verringerung der Weichmachermigration beobachtet werden. Für die anderen Folien wurden je nach Vernetzungshilfsmittel unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Bei einigen Folien konnte kein Zusammenhang zwischen den FFF-Ergebnissen und den Migrationsuntersuchungen hergestellt werden. So wurde z. B. beim PVC 33000, welches nach der Bestrahlung eine sehr hohe Molmasse aufwies, nur eine sehr geringe Verminderung der Migration des Weichmachers festgestellt. Dagegen konnte beispielsweise beim PVC 32000 eine gute Reduzierung des Weichmacherverlustes erzielt werden, obwohl mittels ThFFF keine Veränderung in der Folie nachgewiesen werden konnte. Für detailliertere Angaben wären Untersuchungen über die Homogenität der Netzwerke notwendig gewesen, die auf Grund nicht ermittelbarer Informationen über die Struktur der Vernetzungshilfsmittel nicht durchgeführt werden konnten.

Die FFF bietet jedoch die einzige Möglichkeit, komplexe Polymergegemische von Gelen und/oder vernetzten Strukturen simultan chromatographisch zu trennen.