

Teil 2: Chemische und chemisch-physikalische Methoden

WERNER GRIEBENOW, BARBARA WERTHMANN und
ARIBERT KALLMANN

Nach der grundlegenden Arbeit von W. K. Wilson und B. W. Forshee aus dem Jahre 1959 „Preservation of Documents by Lamination“ (NBS Monograph 5) ist unseres Wissens über den Gebrauch von Celluloseacetat zum Einsiegeln von Archivmaterial keine chemisch orientierte Arbeit mehr erschienen. Die Verwendung von Polyethylenfolien zur Laminierung ist jüngerem Datums als die von Celluloseacetat. N. G. Belen'kaya und T. N. Strel'tsova haben in ihrer Arbeit „Restoration and Preservation of Books and Documents by Thermoplastic Film Coating“ aus dem Jahre 1959 vorwiegend die Veränderungen der Festigkeitseigenschaften, z. B. der Falzzahl, von Polyethylen-Laminatfolien bei der künstlichen Alterung verfolgt, aber auch Angaben über den pH-Wert wässriger Extrakte des Polyethylen-Films gemacht. Die Abbauerscheinungen an Polyethylen sind zwar Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, jedoch beziehen sich diese Studien im wesentlichen auf kompaktes Material. Ohne genaue Kenntnis des Alterungsverhaltens von Polyethylenfolien werden seit längerer Zeit diese Folien zur Massenrestaurierung von Archivmaterial verwendet. Sicherlich können wir bei Prüfung weniger Polyethylenfolien nicht den Anspruch erheben, erschöpfend Auskunft zu geben über die Alterungserscheinungen derartiger Folien. Wir haben uns drei Modellfolien aus Hochdruckpolyethylen (Low Density Poly Ethylen) herstellen lassen, eine unstabilierte und zwei mit Irgastab 2002 bzw. Irganox 1010 stabilisierte Folien. Beim Celluloseacetat wurde neben den bereits erwähnten zwei handelsüblichen, weichgemachten Cellulose-2,4-acetatfolien eine selbst gefertigte Folie eingesetzt, die aus käuflichem, weichmacherfreiem Acetatrohstoff hergestellt wurde. Die Versuche mit dieser Folie mußten allerdings eingestellt werden, da sich herausstellte, daß eine weichmacherfreie Celluloseacetatfolie erst bei ca. 220°C siegelfähig ist. Bei dieser hohen Siegeltemperatur trat eine starke Vergilbung der Versuchspapiere ein.

Zunächst soll über die Polyethylenfolien berichtet werden.

2.1 Polyethylenfolien

Polyethylen ist im strengen Sinn kein einheitliches Material, sondern ein Gemisch von Makromolekülen unterschiedlicher Kettenlänge. Die einzelnen Ketten können ihrerseits eine gewisse Verzweigung aufweisen. Beim Hochdruckpolyethylen, wie es von uns verwendet wurde, ist die Verzweigung stärker ausgeprägt als beim Niederdruckpolyethylen. Die Dichte des von uns eingesetz-

ten Materialtyps beträgt nach Angaben des Herstellers 0,917–0,919 g/cm³. Das verwendete Polyethylen hat einen Schmelzindex von 1,3 bis 1,8 g/10 min, das heißt: 1,3 bis 1,8 g Polyethylen werden bei 190°C und einer Kraft von 2,16 kp (= 21,19 N) in 10 Minuten durch eine genau definierte Düse gedrückt. Diese beiden Eigenschaften – Dichte und Schmelzindex – kann man der Typenübersicht bei Polyethylenen gewöhnlich entnehmen. Sämtliche anderen Kennziffern, von denen in der Folge die Rede ist, haben wir selbst bestimmt.

2.1.1 *Thermischer Abbau von Polyethylen*

Es ist seit einiger Zeit bekannt, wie sich Polyethylen beim thermischen Abbau verhält. Das folgende Reaktionsschema gibt einen Überblick. Zunächst entstehen Radikale. Die Radikalbildung erfolgt an einem tertiären C-Atom leichter als einem sekundären bzw. primären C-Atom. In der Folge eines Oxidationsprozesses entstehen Hydroperoxide bzw. Peroxide.

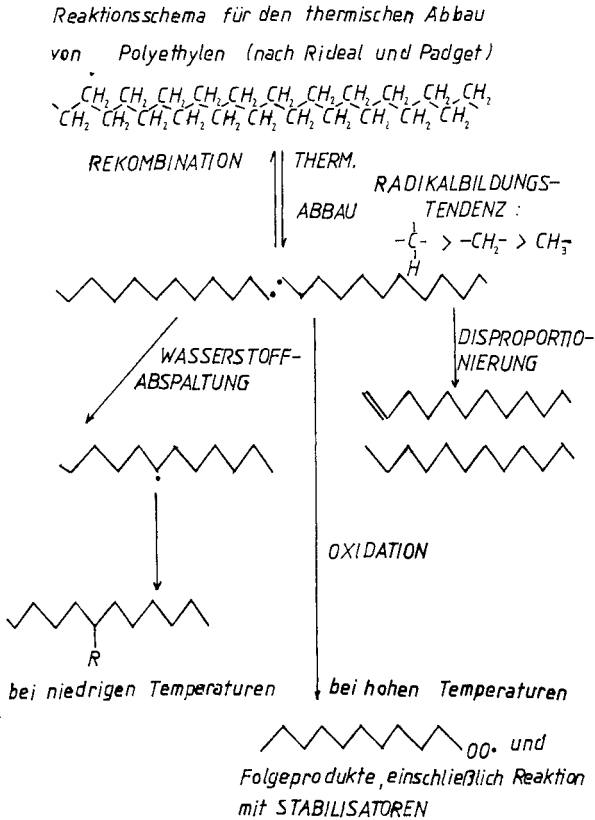
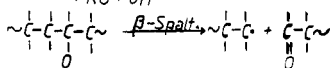
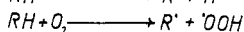
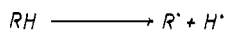


Abbildung 1: Reaktionsschema für den thermischen Abbau von Polyethylen

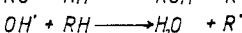
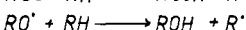
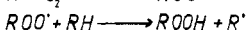
Die Peroxide bzw. deren Zerfallsprodukte führen die Kettenoxidation fort. Es werden laufend neue Radikale gebildet, die wiederum der Oxidation zugänglich sind. Die Kettenoxidation, wie sie in der folgenden Übersicht dargestellt ist, beinhaltet auch Abbruchreaktionen. Bei diesen Abbruchreaktionen und bei der β -Spaltung eines $RO\cdot$ -Radikals entstehen stabile Produkte, z. B. Carbonylverbindungen und verzweigte Ketten.

Kettenoxidation von PE

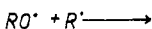
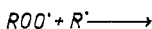
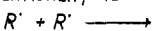
Auslösung



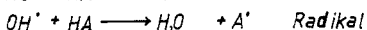
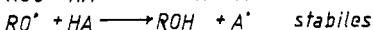
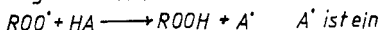
Fortpflanzung



Abbruchreaktionen, die zu stabilen Produkten führen



Radikaleinfang durch Antioxidantien



Peroxidzerersetzung durch Antioxidantien

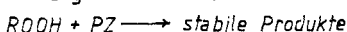


Abbildung 2: Kettenoxidation von Polyethylen

Um den Kettenabbau zu verhindern, müssen die gebildeten Radikale mit Hilfe von Stabilisatoren oder Antioxidantien aus der Reaktionskette herausgenommen bzw. die gebildeten Peroxide für die Kettenfortpflanzung unwirksam gemacht werden.

Aus der Betrachtung dieser Schemata ergeben sich die für die Verfolgung von Alterungsprozessen an Polyethylen geeigneten sinnvollen Prüfungen:

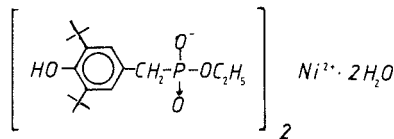
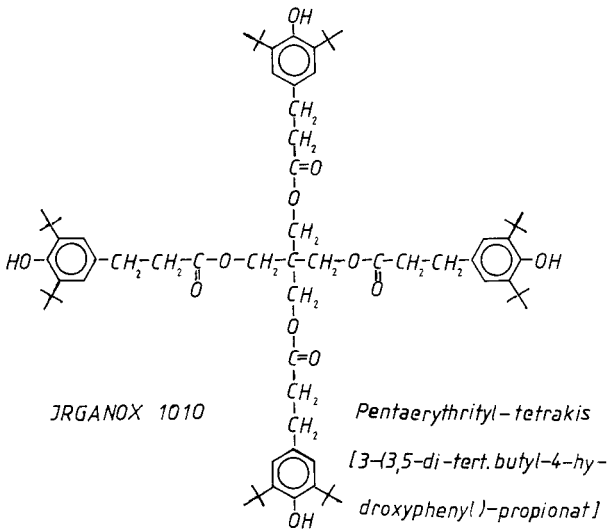
1. Das mittlere Molekulargewicht verändert sich während der thermischen Alterung und kann verfolgt werden.

2. Die während der Alterungen eintretenden Veränderungen wie Bildung von Carbonylverbindungen und Kettenverzweigungen können verfolgt werden.
3. Der Stabilisator in einer Polyethylenfolie wird während der Alterung allmählich verbraucht. Seine Konzentration kann analytisch bestimmt werden.

2.1.2 Bestimmung der Stabilisatoren

Neben der undotierten Polyethylenfolie wurden Folien, die mit Irganox 1010 bzw. Irgastab 2002 stabilisiert waren, untersucht.

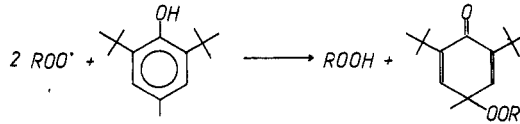
Diese Stabilisatoren haben folgende Strukturformeln:



Das wirksame Strukturelement in beiden Stabilisatoren ist die 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl-Gruppe. Jede dieser Gruppen kann 2 Peroxidradikale

unwirksam machen und über ein Phenoxiradikal in die Cyclohexadienonstruktur übergehen, wie aus der folgenden Gleichung hervorgeht:

Wirkungsweise von JRGANOX 1010 und JRGASTAB 2002



JRGASTAB wirkt außerdem als Quencher (eine Klasse der Lichtschutzmittel)

2.1.2.1 Irgastab

Der Nickelkomplex Irgastab 2002 wirkt außerdem als Quencher. Ein Quencher ist ein Lichtschutzmittel. Er deaktiviert photoangeregte Zustände von Chromophoren, bevor diese in den Autoxidationsprozeß des Polymeren eingreifen können.

Da sich das Nickelsalz nicht vollständig aus dem Polymeren extrahieren läßt, mußte zu seiner Bestimmung der Umweg über die Ermittlung des Nickelgehaltes gewählt werden.

Irgastab wurde nach einer nassen Veraschung der Polyethylenprobe mit Salpetersäure im Teflonautoklaven mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

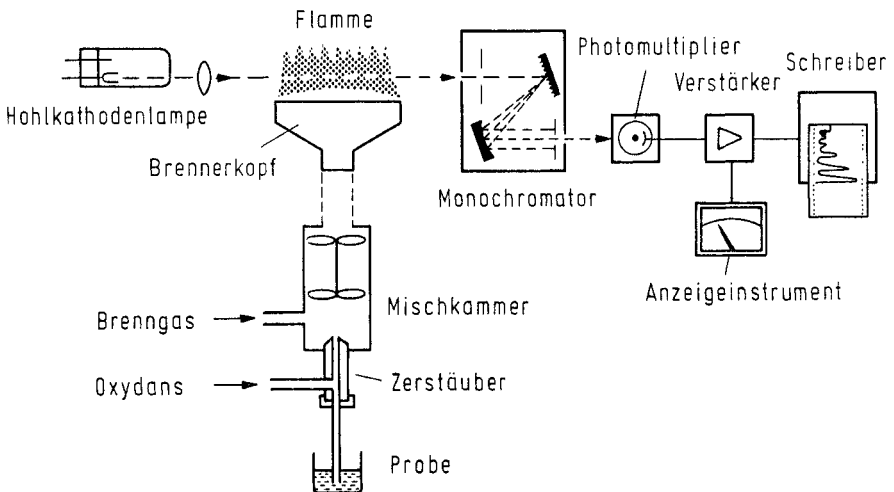


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Atom-Absorptions-Spektrophotometers

Bild 3 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Atomabsorptionsspektrophotometers. In einer Luft-Acetylen-Flamme des Brenners entsteht aus der angesaugten Ni-haltigen Analysenlösung eine Atomwolke, die entsprechend ihrer Konzentration aus dem Licht der elementspezifischen Hohlkathodenlampe Energie absorbiert. Für die Ni-Bestimmung arbeitet man bei einer Wellenlänge von 232 nm. Der Detektor – ein Photomultiplier – mißt die Energie dieser vom Monochromator selektierten Resonanzlinie. Die Schwächung des Hohlkathodenlichtes durch die Atomwolke wird nach geeigneter Verstärkung registriert.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Irgastabbestimmung zusammengestellt. Diese Ergebnisse erlauben, da der Anteil der wirksamen Komponente bei diesem Analysenverfahren nicht festgestellt werden kann, nur eine Aussage über die Flüchtigkeit von Irgastab und allenfalls über seine Wirkung als Lichtschutzmittel.

Tabelle 1

Alterungsbedingungen	Alterungsdauer in Tagen	Irgastab-Gehalt in %
Material im Anlieferungszustand	–	0,20
geschweißt	–	0,21
50 °C	3	0,21
	9	0,21
	27	0,22
	81	0,21
70 °C	3	0,21
	9	0,21
	27	0,21
	81	0,22
90 °C	1	0,20
	3	0,20
	9	0,21
	27	0,20
	81	0,18
70 °C 75 % r. F.	3	0,20
	9	0,20
	27	0,19
	81	0,16

2.1.2.2 Irganox

Im Fall von Irganox konnte der Stabilisator mit Methylenchlorid aus der PE-Folie extrahiert und anschließend liquidchromatographisch bestimmt werden.

Bild 4 zeigt den schematischen Aufbau eines Gerätes für die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC). Bei diesem Analysenverfahren wird die Probe auf eine Säule, z. B. mit einem speziellen Kieselgel gefüllt, gegeben und unter Anwendung eines Lösungsmittels mit hohem Druck transportiert. Dabei tritt eine Trennung von Substanzgemischen ein. Unter Benutzung von Eichstandards ist eine quantitative Bestimmung der Einzelkomponenten möglich.

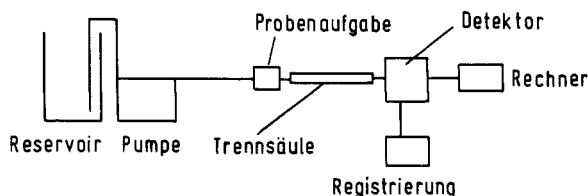


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer HPLC-Apparatur

Eine solche Eichung verdeutlicht die folgende Abbildung, die eine Schreiberaufzeichnung bei der HPLC-Bestimmung von Irganox 1010 in Polyethylen darstellt. Da die Fläche unter dem Eichpeak einer bekannten Konzentration entspricht, kann auch für die Komponente in der Probe bei der gleichen Retentionszeit die Konzentration berechnet werden.

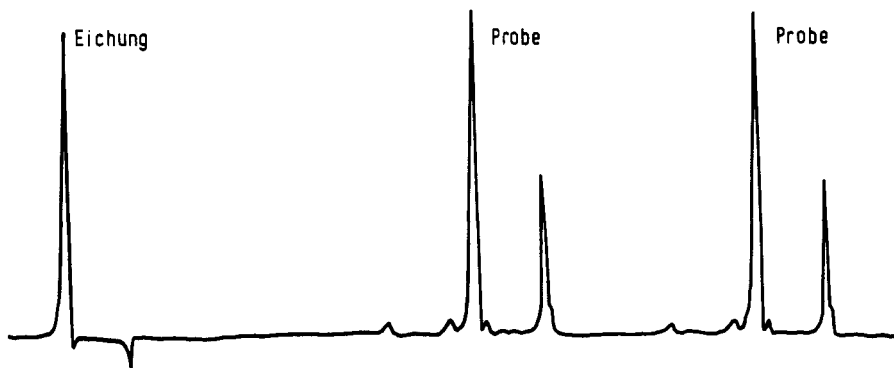


Abbildung 5: Schreiberaufzeichnung bei der Bestimmung von Irganox 1010

Die Ergebnisse einer Irganoxbestimmung in der bei 70°C gealterten Polyethylenfolie sind der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen. Bei den thermischen Alterungen tritt neben Irganox ein zweiter Peak in Erscheinung.

Bei der Feuchtalterung treten sogar noch mehr Komponenten auf. Mit zunehmender Alterungszeit nimmt die Konzentration des aktiven Stabilisators in der Folie ab.

Tabelle 2

Alterungsdauer in Tagen	Gehalt an Irganox in % bezogen auf Irganox- Standard	Gehalt an Irganox und seinem Umwandlungsprodukt in %
Anlieferungszustand	0,068	0,089
3	0,055	0,078
9	0,045	0,065
27	0,036	0,083
81	0,029	0,051

Die Ergebnisse der Irgastab- und Irganoxbestimmung lassen sich wie folgt interpretieren:

Irgastab 2002 schwitzt lediglich bei der Feuchtalterung 70°C/75% r.F. aus, während seine Flüchtigkeit unter den Bedingungen der 50°C-, 70°C- und 90°C-Alterungen nicht meßbar ist.

Irganox wandelt sich bereits in der Folie im Anlieferungszustand um, die im Dunkeln aufbewahrt wurde. Der Rezepturwert wird nicht mehr erreicht. Der Gehalt an aktivem Irganox nimmt im Ablauf der 70°C-Alterungen laufend ab. Die Ermittlung des Irgastabgehaltes aus der Nickelbestimmung erlaubt nur bedingt Aussagen über den wirksamen Anteil von Irgastab 2002 im Polyethylen.

2.1.3 Bestimmung des Carbonylgehaltes

Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, entstehen im Verlauf der Autoxidation von Polyethylen u. a. Carbonylverbindungen. Der CO-Gehalt eines PE ist daher ein Maß für den Fortschritt des Kettenabbaus.

Die Bestimmung des CO-Gehaltes erfolgt IR-spektrometrisch durch Auswertung der Bande bei 1715 bis 1720 cm⁻¹.

In Bild 6 wird das IR-Spektrum einer undotierten Folie aus Polyethylen gezeigt. Die Foliendicke ist 60 µm. Gewöhnlich untersucht man ca. 300 µm dicke Preßlinge. Bei dieser Dicke und bei fortgeschrittener Alterung tritt die genannte und hier eingezeichnete Bande in Erscheinung.

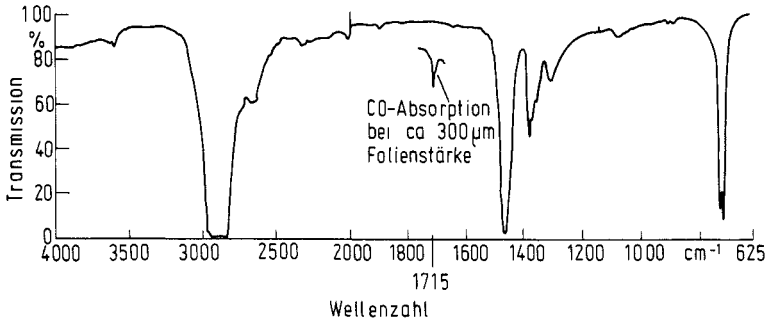


Abbildung 6: IR-Spektrum einer undotierten Polyethylenfolie (60 µm)

Zur Auswertung bedient man sich einer Eichkurve, aufgenommen mit PE-Proben bekannten CO-Gehaltes oder entsprechend konzentrierten Vermischungen eines geeigneten Ketons mit PE-Pulver minimalen CO-Gehaltes. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach dem Grundlinienverfahren. Eine typische Eichkurve zeigt Bild 7.

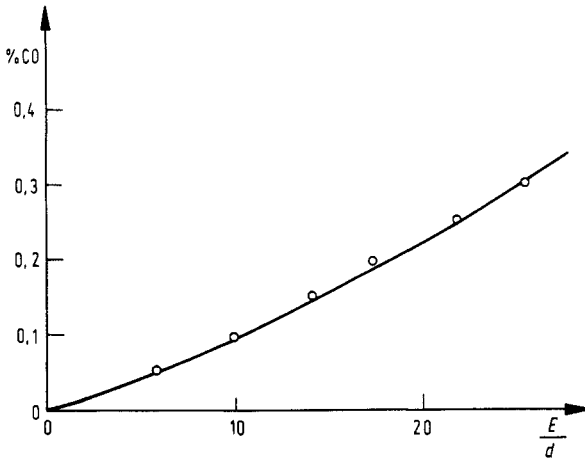


Abbildung 7: Eichkurve zur Bestimmung des Carbonylgehaltes von Polyethylen

Bestimmt wird die optische Dichte, d.h. der Quotient aus Extinktion und Probendicke.

In den folgenden Abbildungen wird die Änderung der optischen Dichte von Polyethylen während der Alterung bei 70°C bei der oben genannten Wellenzahl in Abhängigkeit von der Alterungsdauer dargestellt. Im undotierten Polyethylen nimmt diese Kenngröße nach einer Induktionsperiode stark zu, während bei

den stabilisierten Folien keine derartigen Effekte zu beobachten sind. Mit anderen Worten: bei den stabilisierten Folien verändert sich der Carbonylgehalt im Beobachtungszeitraum nur geringfügig. Mit Hilfe der Eichkurve kann die optische Dichte direkt in % CO ausgedrückt werden.

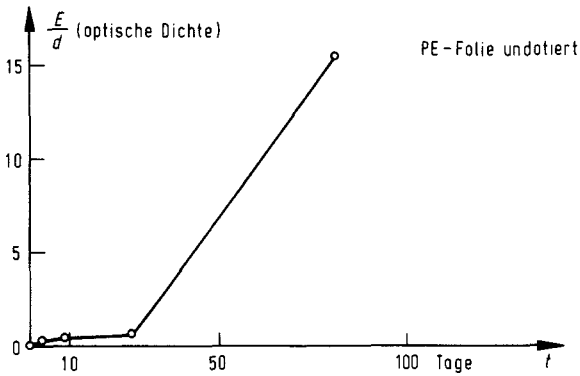


Abbildung 8: Änderung der optischen Dichte von undotiertem Polyethylen während der Alterung bei 70 °C

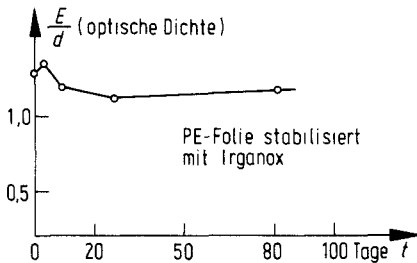
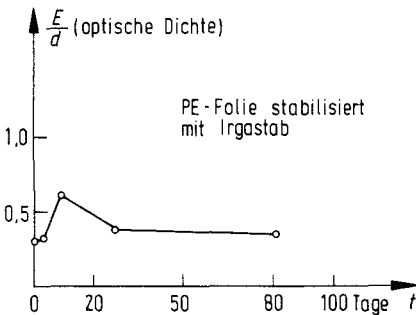


Abbildung 9: Änderung der optischen Dichte von stabilisierten Polyethylenen während der Alterung bei 70 °C

2.1.4 Veränderungen im Molekulargewicht

Die beste Methode zur Verfolgung des Kettenabbaus in Polyethylen ist die Gelpermeationschromatographie.

Im folgenden Blockdiagramm sind die wichtigsten Elemente der Apparatur verzeichnet.

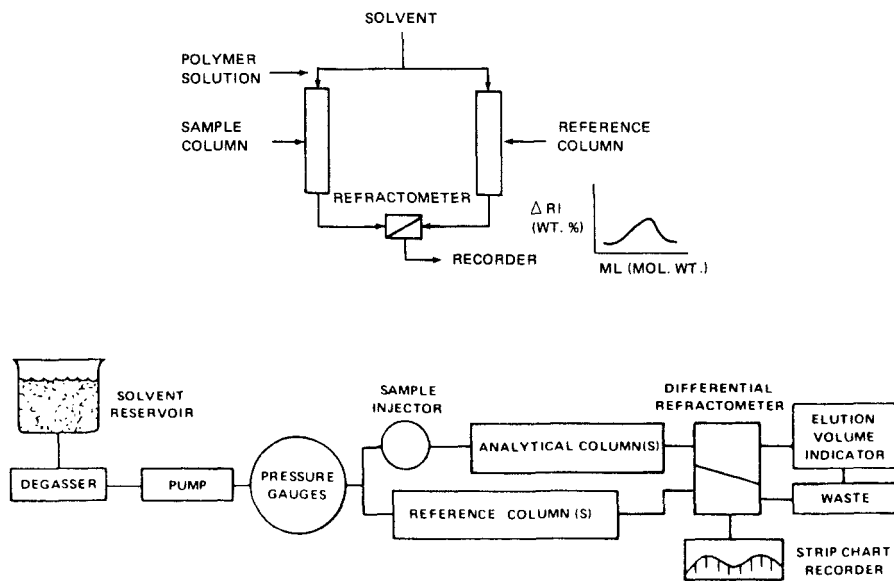


Abbildung 10: GPC 200 Block-Diagramm

Zur Trennung der Polymermoleküle in einer Probenlösung wird eine Säulenkombination mit verschiedenporigen Trägerharzen benutzt. Mittels einer Pumpe wird gleichmäßig temperiertes Trichlorbenzol auf die Säulen gedrückt. Die großen Moleküle werden auf den Trennsäulen nicht oder kaum zurückgehalten, d.h. sie werden zuerst eluiert. Erst dann folgen die kleineren und kleinsten Moleküle. Diese dringen teilweise in die Poren des Trägerharzes ein. Dabei bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den Molekülen in der Lösung und im Gel heraus. Die kleinsten Moleküle, denen die meisten Poren offenstanden, bleiben hinter den größeren zurück. Am Säulenausgang zeigt ein Refraktationsindex-Detektor die Passage der Moleküle an. Die Änderung des Refraktationsindex in Abhängigkeit von den Elutionsvolumina wird von einem Schreiber registriert.

Bild 11 zeigt die Molgewichtsverteilungskurve (Elutionskurve) von Polyethylen. Die Höhe eines Peaksegmentes ist proportional der Menge einer PE-Fraktion mit bestimmtem Molekulargewicht.

Diese Verteilungskurve kann nur mit Hilfe einer Eichkurve ausgewertet werden. Stehen PE-Standards mit definiertem Molekulargewicht nicht zur

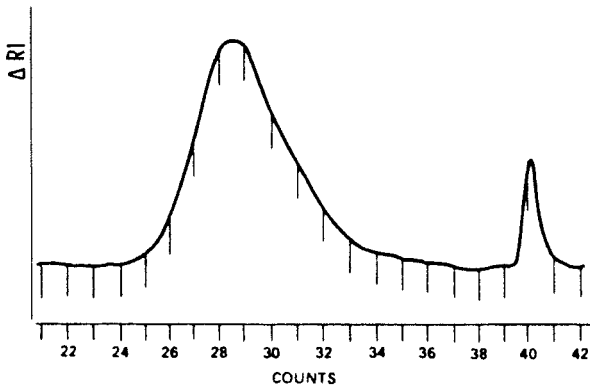


Abbildung 11: Molgewichtsverteilungskurve

Verfügung, verwendet man zur Aufstellung der Eichkurve Polystyrolstandards sehr enger Molekulargewichtsverteilung.

Eine solche Eichkurve ist in Bild 12 dargestellt.

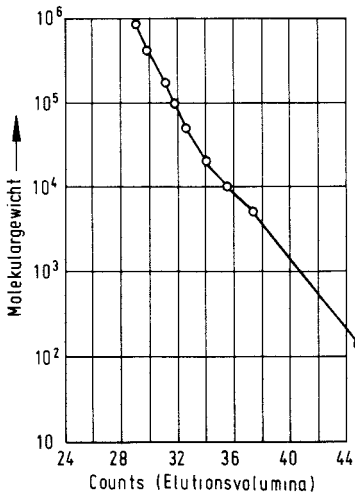


Abbildung 12: GPC-Eichkurve mit Polystyrol-Standards

Sie gibt die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Elutionsvolumen wieder.

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung und der Carbonylgehaltsbestimmung an Polyethylenfolien, gealtert bei 90°C, sind der folgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

1. Undotiertes Polyethylen

Alterungsdauer in Tagen	\bar{M}_W	\bar{M}_N	$\frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_N}$	$>c = 0$ in %
ungealtert	$2,92 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^4$	7,6	0
3	$2,92 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^4$	7,6	0,002
6	$2,81 \cdot 10^5$	$3,69 \cdot 10^4$	7,6	0,008
10	$2,66 \cdot 10^5$	$3,57 \cdot 10^4$	7,4	0,076
13	$2,6 \cdot 10^5$			0,077
17	$1,06 \cdot 10^5$	$1,98 \cdot 10^4$	5,3	0,134
20	$1,04 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$	6,9	0,214
27	$3,19 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^3$	6,8	0,8
41	$2,1 \cdot 10^4$	$3,17 \cdot 10^3$	6,6	> 1
50	$2,56 \cdot 10^4$	$2,83 \cdot 10^3$	9,0	> 1

2. Dotiertes Polyethylen

a) PE mit 0,1 % Irganox

b) PE mit 0,2 % Irgastab

Alterungsdauer in Tagen	\bar{M}_W	\bar{M}_N	$\frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_N}$
ungealtert	$3,13 \cdot 10^5$ (a)	$4,27 \cdot 10^4$ (a)	7,3 (a)
	$2,98 \cdot 10^5$ (b)	$4,18 \cdot 10^4$ (b)	7,1 (b)
90 Tage	$3,11 \cdot 10^5$ (a)	$4,08 \cdot 10^4$ (a)	7,6 (a)
	$2,95 \cdot 10^5$ (b)	$4,25 \cdot 10^4$ (b)	6,9 (b)

Bei undotiertem Polyethylen nehmen mit steigender Alterungsdauer das mittlere Molekulargewicht ab, die Uneinheitlichkeit $\frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_N}$ und der Carbonylgehalt zu.

Bei den beiden stabilisierten Polyethylenen ist nach 90 Tagen keine wesentliche Änderung des \bar{M}_W -Wertes zu verzeichnen.

Die Notwendigkeit der Verwendung stabilisierter Polyethylenfolien zur Einsiegelung ergibt sich damit eindeutig.

2.1.5 Andere Effekte

2.1.5.1 Verzweigungsgrad

Obwohl das weniger verzweigte Niederdruckpolyethylen (entspricht dem High Density PE = HDPE) oxidationsbeständiger wäre als das verzweigtere Hochdruckpolyethylen (entspricht dem Low Density PE = LDPE), wird für

Folien fast ausschließlich Hochdruck-PE verwendet. Wie in dem Reaktionsschema für den thermischen Abbau angegeben, beginnt die Oxidation bevorzugt an den Verzweigungsstellen im Molekül. Deshalb ist es sinnvoll, zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials und zur Verfolgung der Veränderungen im Verlauf der Alterungen den Verzweigungsgrad zu messen. Der Verzweigungsgrad wird im einfachsten Fall in Anzahl der CH_3 -Gruppen pro 1000 C-Atome ausgedrückt. Er wird NMR-spektroskopisch oder IR-spektroskopisch ermittelt.

Als Maß für die Methylgruppenkonzentration wird bei der IR-spektroskopischen Methode die $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Absorption bei 1378 cm^{-1} verwendet. Da diese Bande durch benachbarte CH_2 -Schwingungen überlagert wird, müssen letztere mit extrem unverzweigtem HDPE kompensiert werden, um die ungestörte CH_3 -Absorption messen zu können. Eine geeignete Meß- und Kompensationsvorrichtung befindet sich im Bau. Auch hier benötigt man eine Eichkurve, die unter Verwendung von Standards mit bekanntem CH_3 -Gehalt aufgestellt wird. Statt der aufwendigen Kompensation kann zur ungestörten Auswertung der CH_3 -Bande auch die 2. Ableitung des IR-Spektrums herangezogen werden.

2.1.5.2 Kristallinitätsgrad

Für die Auswahl von Polyethylenfolien zum Einsiegeln ist u.U. auch die Kenntnis des Kristallinitätsgrades wichtig. Polyethylen besteht bekanntlich aus kristallinen und amorphen Bereichen. Mit zunehmender Kristallinität wird die Oxidationsgeschwindigkeit von PE verringert. [Im Kristall ist die Rekombinationsrate der Radikale ($\text{R}^* + \text{R}^*$ z.B.) höher.]

Kristallinitätsbestimmungen an Polyolefinen sind u.a. mittels kalorischer Thermoanalyse möglich. Dabei wird ein registrierendes Differentialkalorimeter verwendet, das die Schmelzwärme von Polyethylen zu messen erlaubt. Zwischen Schmelzwärme und Kristallinität besteht ein linearer Zusammenhang. Hohe Kristallinität bedeutet hohe Steifigkeit, aber geringere optische Klarheit. Der Kristallinitätsgrad ist am größten, wenn sich die Kettenmoleküle optimal nähern können. Je geringer der Verzweigungsgrad ist, um so leichter ist diese Parallellagerung der Kettenmoleküle zu erreichen.

2.1.6 Zusammenfassung

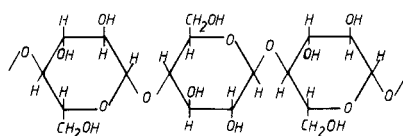
Es kann schon beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen gesagt werden, daß der Stabilisierung der zum Einsiegeln verwendeten Polyethylenfolien höchste Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Eine hohe Stabilisatordosis stellt zwar ein Sicherheitspotential zur Verhinderung des Kettenabbaus dar, kann aber auch zur unerwünschten Verfärbung der Folien im Laufe der Zeit führen.

Bei unserer Feuchthalterung 70°C/75% r.F. waren nach 9 Tagen die Folien bereits gelb gefärbt, wenn mit Irganox stabilisiert wurde.

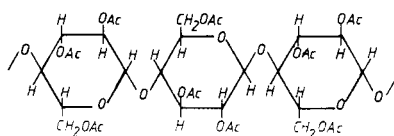
Daß es sich um einen Stabilisatoreffekt handelt, geht aus der Extrahierbarkeit der Gelbfärbung mit Methylenchlorid und der HPLC-Untersuchung der Lösungen hervor.

2.2 Folien aus Cellulose-2,4-acetat

Für Folien wird hauptsächlich Cellulose-2,4-acetat verwendet. Bei der Veresterung von Cellulose mit Essigsäure und Acetanhydrid entsteht zunächst Cellulosetriacetat. Wie aus der Strukturformel ersichtlich ist, sind in der Cellulose die drei Hydroxylgruppen verestert.



CELLULOSE



CELLULOSE-TRIACETAT

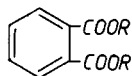
Durch nachfolgende, gut steuerbare Hydrolyse des Triacetats lassen sich Celluloseacetate mit geringerem Acetylgehalt, so auch Cellulose-2,4-acetat, herstellen. Der Essigsäuregehalt des Cellulose-2,4-acetats beträgt 54 bis 55%, der Schmelzbereich liegt zwischen 235 und 255°C. Dieser Celluloseester ist in Aceton gut löslich. Es ist üblich, für Folien ein weichgemachtes Celluloseacetat zu verwenden. Als Weichmacher werden Phthalate und Triphenylphosphat eingesetzt. Die eine der von uns ausgewählten kommerziellen CA-Folien enthält ein Gemisch aus Dimethyl- und Diethylphthalat, die andere Dimethoxyethylphthalat. In beiden Fällen beträgt der Weichmachergehalt ca. 20%.

WEICHMACHER FÜR CELLULOSEACETAT

DIMETHYLPHTHALAT

R: CH₃-

DIETHYLPHTHALAT

R: CH₃-CH₂-DIMETHOXYETHYLPHTHALAT R: CH₃-O-CH₂-CH₂-

In der Folie mit Dimethoxyethylphthalat sind außerdem jeweils 0,1% Siliciumdioxid und Alkydharz enthalten. Das Siliciumdioxid dient wahrscheinlich als Antiblockmittel. Obwohl auch Celluloseacetat thermisch abgebaut

wird, ist die Verwendung von Stabilisatoren nicht allgemein üblich. Einige UV-Absorber wie z. B. Derivate von Salicylsäureestern und von 2-Hydroxybenzophenon sollen sich bewährt haben, desgleichen aromatische Amine.

Bei den Alterungen der Folien sind folgende Veränderungen am Material zu erwarten:

1. Abnahme des Weichmachergehaltes,
2. Abnahme des mittleren Molekulargewichtes,
3. Abnahme des Acetylgruppengehaltes,
4. ggf. Abspaltung von freier Essigsäure.

Diese Effekte wurden verfolgt.

2.2.1 Bestimmung des Weichmachergehaltes

Zur Ermittlung des Weichmachergehaltes wurden die Folienproben erschöpfend mit Diethylether extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnte der Weichmachergehalt gravimetrisch bestimmt werden. Das folgende Bild zeigt den bei den einzelnen Alterungen eingetretenen Weichmacherverlust. Schon bei der Verschweißung der Folien mit dem Papier tritt ein Weichmacherverlust von einigen Prozent ein. Der Nullwert in der graphischen Darstellung bezieht sich auf eine verschweißte Folie.

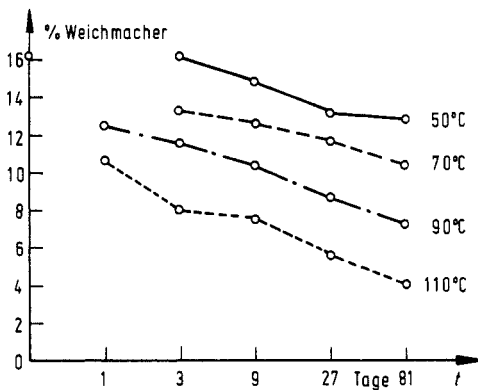


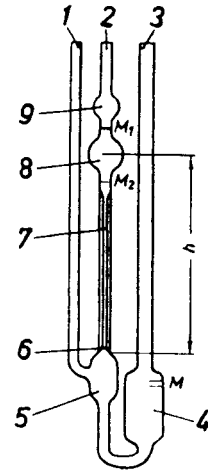
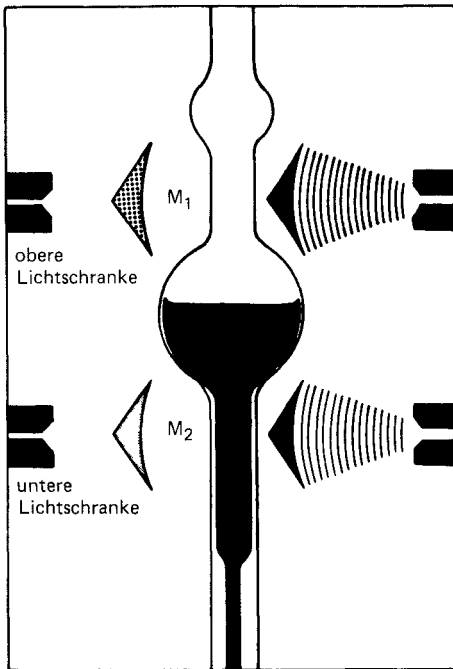
Abbildung 13: Änderung des Weichmachergehaltes von CA-Folie während der Alterungen

2.2.2 Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes

An den weichmacherfreien, also extrahierten CA-Folien wurde das mittlere Molekulargewicht in Abhängigkeit von Alterungstemperatur und -zeit bestimmt. Diese Bestimmung erfolgte über die Ermittlung der Grenzviskositätszahl $[\eta]$. Die viskosimetrischen Messungen wurden mit einem Ubbelohde-Vis-

kosimeter mit automatischer Meßwertanzeige durchgeführt. Gemessen wurden jeweils die Durchflußzeiten von Lösungen des Polymeren abgestufter, bekannter Konzentration in Aceton und die Durchflußzeiten des reinen Lösungsmittels bei 25°C.

Die folgenden Abbildungen zeigen das Gerät und den schematischen Aufbau der Meßeinrichtung. Als Durchflußzeit ist das Zeitintervall vom Passieren des Meniskus bei der oberen und unteren Lichtschranke gemeint.



Ubbelohde-Viskosimeter

- 1 – 3 Rohrteile
- 4 Vorratsgefäß
- 5 Niveaugefäß
- 6 Ende der Kapillare
- 7 Kapillare
- 8 Meßgefäß
- 9 Vorlaufkugel
- M₁ u. M₂ Ringmeßmarken

Abbildungen 14: Aufbau eines Ubbelohde-Viskosimeters

Zur Berechnung der Grenzviskositätszahlen werden folgende mathematische Größen benötigt:

Die nach Hagenbach korrigierten Durchflußzeiten von Lösungsmittel und Lösung werden in folgende Formeln eingesetzt:

$$\text{Spezifische Viskosität } \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad t = \text{Durchflußzeit der Lösung}$$

Relative Viskosität $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$ $t_0 =$ Durchflußzeit des Lösungsmittels (Aceton, 25°C)

Reduzierte Viskosität $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$ $c =$ Konzentration, g/100 ml Lsg.

Inhärente Viskosität $\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$.

Man trägt entweder die reduzierte oder die inhärente Viskosität über der Konzentration auf. Durch Interpolation auf die Konzentration $c=0$ erhält man die Grenzviskositätszahl $[\eta]$.

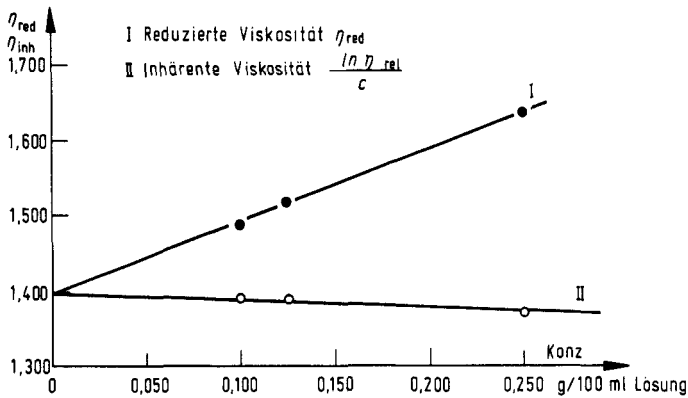


Abbildung 15: Bestimmung der Grenzviskositätszahl

Aus dieser Größe wird nach der Mark-Houwink-Gleichung das mittlere Molekulargewicht berechnet.

$$M^\alpha = \frac{[\eta]}{K}$$

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}}$$

Für α und K findet man in der Literatur verschiedene Werte:

$K = 0,25 \cdot 10^{-4}$	$\alpha = 1,00$	Kunststoffe 62, H. 7 (1972) 460;
$K = 1,56 \cdot 10^{-4}$	$\alpha = 0,83$	J. Appl. Polym. Sci. 16 (1972) 3375;
$K = 4,46 \cdot 10^{-4}$	$\alpha = 0,731$	J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 3717, 18 (1974) 2327.

Die Veränderung des mittleren Molekulargewichtes einer von uns untersuchten CA-Folie während der verschiedenen Alterungen zeigt das nächste Bild.

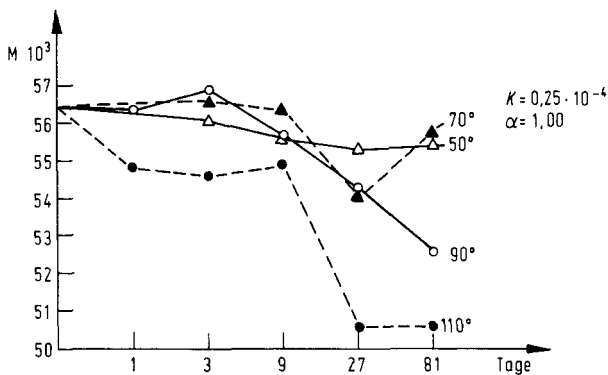


Abbildung 16: Änderung des Molekulargewichtes von CA während der Alterungen

Bei den 50°- bzw. 70°C-Alterungen verändert sich das Molekulargewicht des Celluloseacetats nur unwesentlich. Bei den 90°- bzw. 110°C-Alterungen fällt das Molekulargewicht nach längeren Alterungszeiten auf ca. 53 000 bzw. 51 000 ab. Insgesamt sind die Effekte gering.

2.2.3 Bestimmung des Essigsäuregehalts und der freien Säure

Der Acetylgruppengehalt wurde an der weichmacherfreien, extrahierten Folie nach der Vorschrift DIN 53 730 durch Verseifung mit 1 N NaOH bestimmt. Der Essigsäuregehalt blieb bei den einzelnen Alterungstemperaturen und -zeiten praktisch unverändert in der Größenordnung von 53 bis 54,5 %.

Um sicher zu gehen, daß das eingesiegelte Papier nicht durch einen Gehalt an freier Säure, die beim Abbau des Celluloseacetats entstanden sein könnte, geschädigt wird, haben wir zusätzlich die Menge der freien Essigsäure in Anlehnung an die Vorschrift DIN 53 729 ermittelt. Der sehr geringe Gehalt an freier Essigsäure von 0,002 % im Anlieferungszustand der Folie stieg bei der höchsten Alterungstemperatur und der längsten Alterungszeit lediglich auf maximal 0,004 %.

Diese Ergebnisse stimmen mit den bei der Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erhaltenen Resultaten überein.

2.2.4 Zusammenfassung

Mit Ausnahme der beträchtlichen Weichmacherverluste während der Alterungen ist das Folienbasismaterial wenig verändert worden. Cellulose-2,4-acetat ist nach den vorliegenden Versuchsergebnissen ein relativ alterungsbeständiges Material.

2.3 Beurteilungskriterien für Papiere

In den meisten Fällen ließen sich die eingesiegelten Papiere nicht mehr von den Folien trennen.

Um das Alterungsverhalten der Papiere beurteilen zu können, mußten die Papiere daher auch unlaminiert gealtert werden.

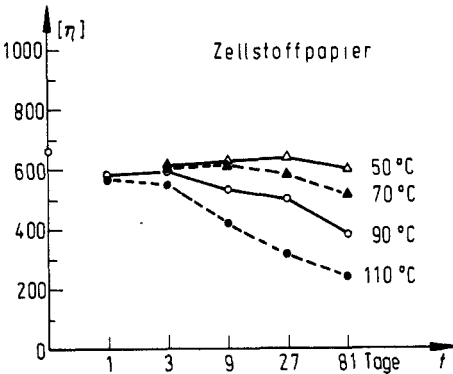
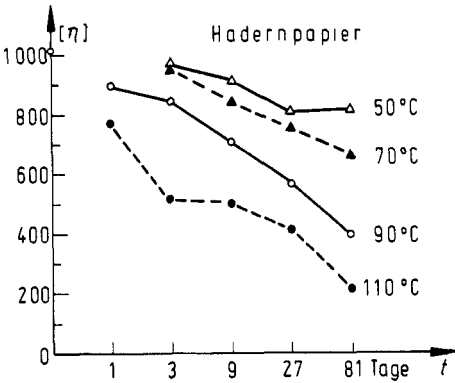


Abbildung 17: Änderung der Grenzviskositätszahlen $[\eta]$ während der Alterungen von Hadern- und Zellstoffpapier

2.3.1 Untersuchungen an unlaminierten Papieren

2.3.1.1 Bestimmung der Grenzviskositätszahlen

An den beiden holzfreien Papieren – dem Hadern- und dem reinen Zellstoffpapier – wurden die Grenzviskositätszahlen nach dem Merkblatt IV/50/69 des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure bestimmt.

Die Grenzviskositätszahl ist ein Maß für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad und somit das mittlere Molekulargewicht von Cellulose.

Für das überwiegend Holzschliff enthaltende Papier kam die Viskositätsmessung nicht in Betracht, da eine vollständige Auflösung dieses Papiers in Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplex (EWNN) nicht möglich war. Um bei diesem Material neben den pH-Werten, die wir bei allen drei Papieren bestimmt haben, eine weitere chemische Kennzahl für die Verfolgung der Abbauvorgänge zu erhalten, haben wir in definierten wässrigen Papierextrakten nach saurer Hydrolyse den Glucosegehalt bestimmt.

Abb. 17 zeigt die Veränderung der Grenzviskositätszahlen des Hadernpapiers während der verschiedenen Alterungen bei 50°, 70°, 90° und 110°C sowie die entsprechenden Daten für das Zellstoffpapier.

Bei beiden Papieren ist eine deutliche Abnahme der Grenzviskositätszahlen erst bei den Alterungen bei 90°C und 110°C festzustellen.

Gravierende Abbauerscheinungen an den Cellulosekettenmolekülen treten demnach erst bei höheren Temperaturen ein.

2.3.1.2 Korrelation zwischen Viskositätszahlen und Festigkeitseigenschaften

Die Abnahme der Reißlänge als Funktion der Alterungszeit geht – wie aus den folgenden graphischen Darstellungen ersichtlich ist (s. S. 148) – parallel zur Abnahme der Grenzviskositätszahl.

Der gleiche Trend ist beim Weiterreißwiderstand und Falzwiderstand zu beobachten.

2.3.1.3 pH-Wert-Bestimmungen und Glucosebestimmungen

An den drei Papieren wurden außerdem die pH-Werte im wässrigen Extrakt nach DIN 53124 und an der Paperoberfläche nach Zellcheming-Merkblatt V/17/62 ermittelt. Bei den pH-Werten der wässrigen Extrakte waren bei allen drei Papieren nach den verschiedenen Alterungen keine signifikanten Änderungen festzustellen.

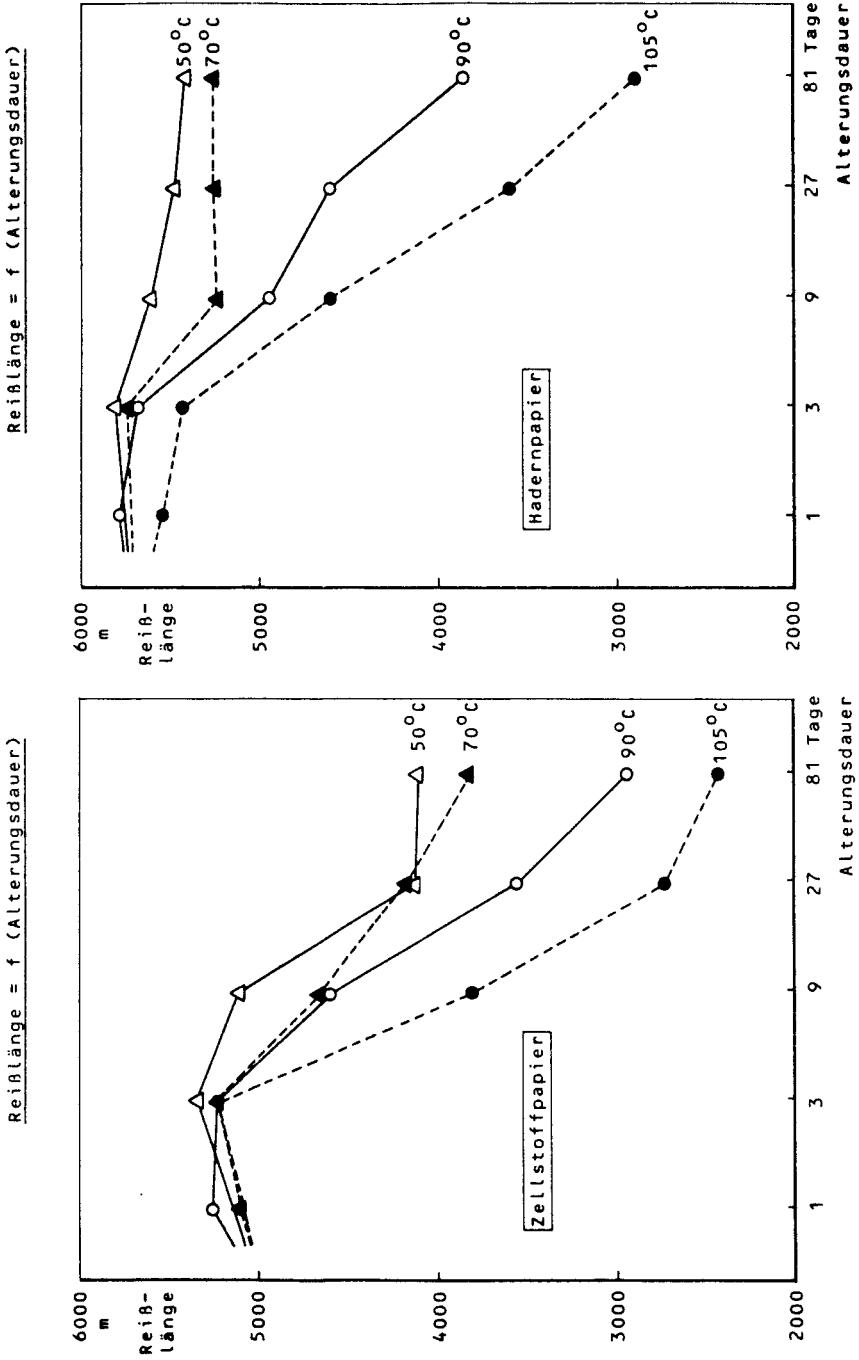


Abbildung 18: Änderung der Reißlänge von Hadern- und Zellstoffpapier während der Alterungen

Im folgenden Bild sind die Oberflächen-pH-Werte der Versuchsmaterialien nach der Alterung bei 90°C dargestellt. Lediglich das holzschliffhaltige Papier zeigt bei größeren Alterungszeiten einen merklichen Abfall des Oberflächen-pH-Wertes.

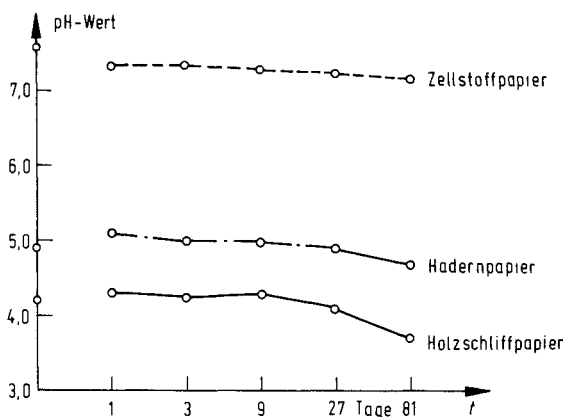


Abbildung 19: Änderung des Oberflächen-pH-Wertes der drei Papiere während der Alterung bei 90 °C

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den bei der Glucosebestimmung in den hydrolysierten, wässrigen Papierextrakten ermittelten Werten.

Bei der Alterung des holzschliffhaltigen Papiers entstehen offenbar niedermolekulare, wasserlösliche Spaltprodukte der Cellulose, die im sauren Medium unter Hydrolyse Glucose bilden. Der Glucosegehalt, bezogen auf die lutro Papiereinwaage, ist in der Tabelle 4 wiedergegeben. Er nimmt mit längeren Alterungszeiten deutlich zu. Die angegebenen Werte beziehen sich auf das bei 110°C gealterte Papier.

Tabelle 4

Alterungszeit [Tage] bei 110 °C	Glucosegehalt in % imhydrolysierten Papierextrakt bezogen auf die Papiereinwaage
3	0,29
9	0,50
27	0,94
81	1,58

2.3.2 Untersuchungen an laminiertem Papier

Nur in Ausnahmefällen war es möglich, z.B. bei dem eingesiegelten Hadernpapier die aufgebrauchten Polyethylenfolien nach den Alterungen bei niedrigen Temperaturen wieder abzuziehen und die Papiere separat zu untersuchen. Viskosimetrische Messungen zeigen, daß der Abfall der Grenzviskositätszahlen des in stabilisierten PE-Folien eingesiegelten Hadernpapiers vergleichbar dem des frei gealterten Papiers ist. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 20 verdeutlicht.

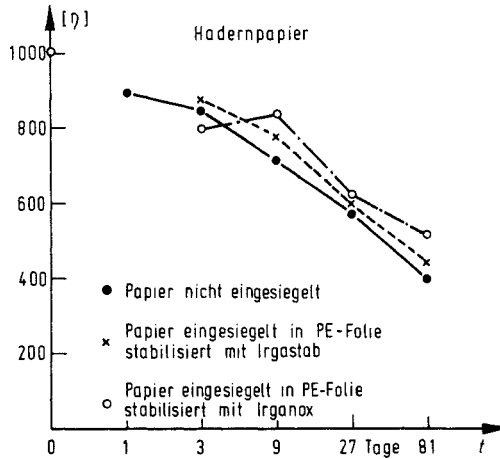


Abbildung 20: Änderung der Grenzviskositätszahlen von Hadernpapier während der Alterung bei 90 °C

Daraus könnte man die Schlußfolgerung ziehen, daß durch die Siegelfolie kein ausgeprägter abbauhemmender Schutz für das Hadernpapier gewährleistet ist, sondern nur eine mechanische Stützfunktion erreicht wird.