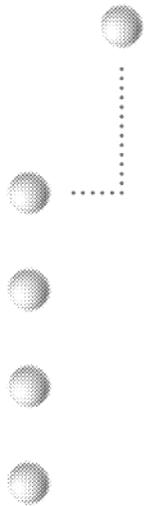


# **Weichmacherverlust bei PVC-Objekten von Joseph Beuys – Versuche zu kurativen und konservatorischen Massnahmen**

Diplomarbeit  
vorgelegt von Sandra Ryf  
Bern, den 8. September 2006



Referent: Prof. Dr. Stefan Wülfert  
Koreferent: Prof. Dr. Walter Caseri

© Hochschule der Künste Bern  
Fachbereich Konservierung und Restaurierung  
Vertiefungsrichtung Moderne Materialien und Medien

## ZUSAMMENFASSUNG

Bei Multiples von Joseph Beuys aus Weich-PVC-Material der frühen Siebziger Jahre zeigt sich seit einigen Jahren eine massive Auswanderung von Weichmacher. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von drei verschiedenen Strategien konservierungstechnischer Eingriffe dokumentiert: Chemische Nachstabilisierung, Beschichtung sowie trockene Reinigung der Oberfläche. Dank der Witwe von Joseph Beuys konnten die Versuche an Originalmaterial (unsigned Ausschuss-Multiples) durchgeführt werden.

Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass die Antriebsmechanismen der Entmischung primär in der Hydrolyse des Weichmachers, eines Polyesteradipats, zu suchen sind.

Der Schwerpunkt des experimentellen Teils lag deshalb auf Versuchen zur chemischen Nachstabilisierung des Materials durch Immersion in Lösungen mit Hydrolyseschutzmitteln. Die Diffusionsfähigkeit und Wirksamkeit der dazu verwendeten Carbodiimide für das vorliegende Material wurde mittels verschiedener apparativer Methoden untersucht. Die Resultate liessen auf die Möglichkeit einer gewissen Stabilisierungswirkung schliessen, jedoch zeigten sich auch nachteilige Effekte.

Versuchsreihen zur Reinigung führten zum Ergebnis, dass ein wiederholtes Entfernen des Weichmachers von der Oberfläche beim vorliegenden Material keine Veränderung der Auswanderungsrate zur Folge hat.

Die Beschichtung mit einem Zweikomponentenlack auf Acrylbasis zeigte, dass ein geeignetes Überzugsmittel die Hydrolyseprozesse durch Behindern des Zutritts von Feuchtigkeit verzögern kann.

## ABSTRACT

Multiples by Joseph Beuys made of PVC softboard from the early seventies have been exhibiting extraordinary plasticiser migration phenomena for a few years. The current thesis presents the results of three different strategies of active conservation: retrocative stabilisation, coating and dry cleaning. Thanks to the widow of Joseph Beuys the test series could be carried out on original material (unsigned rejects).

Prior analysis and tests had shown that the segregation processes are primarily due to hydrolysis of the plasticiser, which has been identified as being a polyester adipate.

The main test series was therefore focused on retroactive stabilisation by immersing the samples into solutions with acid scavengers, the diffusion and efficacy of which were assessed using different analytical methods. The results showed that a minor stabilisation effect could be effectuated, but some possibly negative impact due to the extraction of original plasticiser was also noticed.

As a result of a second test series it was found that (repeated) dry cleaning of the surface has no effect on the migration rate.

A surface coating with an acrylic two-component-laquer resultet furthermore in a considerable delay of the plasticiser migration by protecting the PVC surface from humidity.

## DANK

Diese Arbeit war nur möglich durch die Unterstützung einer Vielzahl von Menschen in verschiedenen Bereichen; ihnen allen gilt mein herzlichster Dank.

### Allgemein

An erster Stelle bedanke ich mich bei Frau **Eva Beuys** für ihr grosses Vertrauen und dafür, dass sie mir für meine Versuche Originalmaterial der Multiples zur Verfügung gestellt hat. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht in dieser Weise möglich gewesen.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meinem Referenten **Stefan Wülfert**, Studienleiter des Fachbereichs Konservierung und Restaurierung an der Hochschule der Künste in Bern (HKB), und meinem Coreferenten **Walter R. Caseri**, Professor am Institut für Polymere der Eidg. Technischen Hochschule Zürich (ETHZ), für die engagierte Betreuung dieser Arbeit. Beide haben mir viel Vertrauen entgegengebracht und waren immer in wichtigen Momenten mit wertvollen Hinweisen zur Stelle, und sie gaben mir dadurch für diese Arbeit eine tragende Unterstützung.

### Analytik und Technisches

Sehr zu Dank verpflichtet bin ich dem Team von Forschung und Entwicklung der SIKA Technology in Düdingen, insbesondere dem Abteilungsleiter, **Dr. Mario Slongo**, sowie **Peter Gujer** und **Norbert Würms**. Sie haben mich von ihrer grossen Erfahrung und ihrem Fachwissen profitieren lassen und mir nicht nur etliche Materialien für die Versuche zur Verfügung gestellt, sondern mich auch in technischen und analytischen Belangen tatkräftig unterstützt.

Von der Hochschule der Künste Bern bedanke ich mich insbesondere bei den Dozenten **Marc Egger** und **Johannes Gfeller** vom Atelier für Moderne Materialien und Medien, die mir in praktischen Belangen hilfreich und engagiert zur Seite standen, sowie bei **Caroline Forster**, Dozentin für Chemie, für die Zeit, die sie mir und meiner Arbeit schenkte; ebenso **Fabian Kaeser**, **Stefan Zumbühl** und **Karin Wyss** vom Konservierungstechnischen Labor der HKB, sowie **Nadim Scherrer**, ebenfalls Dozent an der HKB, für die Durchführung von XRF-Messungen.

Vom Institut für Polymere der ETHZ danke ich neben meinem Coreferenten auch **Fabien Choffat** vom Chemielabor für die Durchführung von NMR-Untersuchungen.

**Dr. Gunnar Heydenreich**, Restaurator am Restaurierungszentrum in Düsseldorf, danke ich für das grosszügige zur Verfügung Stellen seiner eigenen analytischen Recherchen.

### Angehörige, Freunde und KennerInnen von Beuys

Wertvolle Gespräche durfte ich mit **Eva Beuys**, der Witwe von Beuys, sowie mit **Johannes Stüttgen**, Künstler und ehemaliger Meisterschüler von Beuys, **Prof. Dr. Katharina Sieverding**, ebenfalls Künstlerin und ehemalige Meisterschülerin von Beuys, sowie Professorin an der Akademie der Künste in Berlin, und **Klaus Staeck**, Grafiker, Künstler, Verleger und Freund von Beuys, führen.

### SammlerInnen, KuratorInnen, MuseumsdirektorInnen

Mit vielen professionellen KunstliebhaberInnen waren wertvolle und weiterführende Kontakte möglich; so mit **Dr. Guido de Werd**, Direktor des Museum Kurhaus in Kleve; **Karola Grässlin**, Kuratorin im Kunstverein Braunschweig; **Dr. Gerhard Storck**, ehemaliger Direktor des Kunstmuseums Krefeld; **Karl Heinz Rummeny**, Kurator der Kunsthandlung Artax in Düsseldorf; **Maximilian Krips** von der Galerie Krips in Köln; **Hans Peter Gnos**, Rektor der Kantonsschule Zug, sowie **Gisela Widmer** von der Grafischen Sammlung der Kantonsschule Zug.

### RestauratorInnen

Mit folgenden RestauratorInnen ergab sich ein wertvoller Austausch: **Erich Gantzert-Castrillo**, Pinakothek der Moderne in München; **Gerda Kaltenbruner**, Akademie der Künste Wien; Antje Janssen, Kunstmuseum Bonn; **Tilman Daiber**, freier Restaurator, Stuttgart; **Manuel Hebeisen**, freier Restaurator, Zug, sowie **Uli Stürmer**, Museum für Kommunikation, Bern.

### Finanzielles

Nicht zuletzt danke ich herzlich der **Binding Stiftung** für die finanzielle Unterstützung, die es mir ermöglicht hat, mir der Arbeit entspannter, intensiver und konzentrierter widmen zu können.

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

d	Tag(e)
DC	Dünnschichtchromatographie
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry
ETHZ	Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry
GT	Gewichtsteile
Hart-PVC	Polyvinylchlorid ohne Weichmacher (englisch üblicherweise PVC-U)
HCl	Chlorwasserstoff / Salzsäure
HKB	Hochschule der Künste Bern
PMMA	Polymethylmethacrylat (Acrylglas)
PPL	Planpolarisiertes Licht (Mikroskopie)
PVC	Polyvinylchlorid
rF	relative Feuchtigkeit
RS	Rückseite
Std	Stunde(n)
SV	Schellmann-Verzeichnis (Verzeichnis der Multiples von Beuys)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolett
VIS	Visible Light
VS	Vorderseite
Weich-PVC	Polyvinylchlorid mit Weichmacher (englisch üblicherweise PVC-P)
ZKK	Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung

## INHALTSVERZEICHNIS

1	EINFÜHRUNG.....	1
1.1	Hintergrund.....	1
1.2	Fragestellung und Zielsetzung der Diplomarbeit.....	2
TEIL I	BEUYS' PVC-MULTIPLES UND IHRE VERÄNDERUNGSPHÄNOMENE.....	3
2	DIE DREI PVC-MULTIPLES VON BEUYS.....	3
2.1	Phosphor-Kreuzschlitten, 1972/1977.....	3
2.2	Postkarte «Honey is flowing», 1974.....	4
2.3	Stempelplastik, 1982.....	4
3	DIE VERÄNDERUNGSPHÄNOMENE.....	5
3.1	Auswandern des Weichmachers.....	5
3.2	Deformation.....	6
3.3	Postkarte: Verlust der Schrift.....	6
4	ZUR FRAGE DER MATERIALVERÄNDERUNG IM KONTEXT VON BEUYS' WERK.....	7
4.1	Recherchen zur Herkunft, Herstellung und ursprünglichen Verwendung des Materials.....	7
TEIL II	MATERIALTECHNISCHE ASPEKTE.....	11
5	HERSTELLUNG VON WEICH-PVC.....	11
6	URSACHEN UND FOLGEN DES WEICHMACHERVERLUSTS.....	12
6.1	Chemische und physikalische Ursachen der Entmischung.....	12
6.2	Folgen der Entmischung.....	12
7	ANALYSEN AM MATERIAL DER BEUYS-MULTIPLES.....	13
7.1	Voraussetzungen für die Materialanalyse.....	13
7.2	Bereits bekannte Untersuchungen.....	13
7.3	Optische Untersuchung und allgemeine Feststellungen.....	14
7.4	Identifizierung des Polymers.....	15
7.5	Identifizierung des Weichmachers.....	16
7.6	Quantitative Untersuchung des Weichmachergehalts durch Extraktion.....	17
7.7	Hinweise auf Hydrolyse des Weichmachers.....	17
7.8	Vergleich der Proben von Oberfläche und Extrakt.....	18
7.9	Identifizierung von Stabilisatoren im Originalmaterial.....	19
7.10	Zusammenfassung der Analyseergebnisse.....	20

8	LITERATURBEKANNTE INFORMATIONEN UND EIGENE RECHERCHEN ZU DEN IDENTIFIZIERTEN MATERIALIEN .....	21
8.1	Polyvinylchlorid.....	21
8.2	Polyesterweichmacher .....	21
8.3	Stabilisatoren.....	25
9	INTERPRETATION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN .....	26
9.1	Weichmacherhydrolyse als Antriebsmechanismus für die Entmischung .....	26
10	LITERATURBEKANNTE METHODEN ZUR HEMMUNG DER WEICHMACHERMIGRATION .....	28
10.1	Erzeugen einer weichmacherfreien Schicht.....	28
10.2	Überzug (physikalisch gebundene Schutzschicht).....	29
10.3	Chemische oder strahlungsinduzierte Modifizierung der Oberfläche .....	29
11	VERSUCH DER CHEMISCHEN NACHSTABILISIERUNG: DURCHFÜHRUNG UND RESULTATE .....	30
11.1	Verwendete Materialien im Überblick .....	30
11.2	Vorbereitung der Proben.....	30
11.3	Phase I: Einbringen der Stabilisatoren .....	30
11.4	Phase II: Überprüfen der Wirksamkeit der Behandlung.....	33
11.5	Auswertung Phase I: Einbringen von Stabilisatoren .....	34
11.6	Auswertung Phase II: Überprüfen der Wirksamkeit .....	39
11.7	Zusammenfassung der Ergebnisse, Gesamtauswertung der Versuchsreihe Nachstabilisierung .....	55
11.8	Interpretation, Schlussfolgerungen .....	55
TEIL III	EXPERIMENTELLER TEIL: KURATIVE UND KONSERVATORISCHE EINGRIFFE .....	56
12	WAHL DER BEHANDLUNGSMETHODEN.....	56
12.1	Chemische Nachstabilisierung .....	56
12.2	Beschichtung.....	56
12.3	Reinigung.....	57
12.4	Exkurs: Präventive versus kurative Stabilisierungsmassnahmen .....	57
13	WAHL DER ANALYSEMETHODEN .....	58
13.1	Weichmachergehalt: Massebestimmungen und Extraktion.....	58
13.2	Veränderungen von Zusammensetzung und Struktur der behandelten Proben: FTIR .....	58
13.3	Auswandern des Weichmachers im zeitlichen Verlauf: Mikrofotografie .....	59
14	TECHNISCHE ANGABEN ZU DEN APPARATIVEN UNTERSUCHUNGEN.....	59
14.1	Vorbereitung der Proben.....	59
14.2	Massebestimmungen .....	59
14.3	Mikroskopie, Mikroskopfotografie.....	60
14.4	Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR).....	60
14.5	Klimaöfen zur beschleunigten Hydrolyse .....	61
15	ALLGEMEINE VORVERSUCHE .....	62
15.1	Versuch zur These der Hydrolyse als Antriebsmechanismus .....	62
16	VERSUCH DER CHEMISCHEN NACHSTABILISIERUNG: VORAUSSETZUNGEN UND VORVERSUCHE.....	63
16.1	Fragestellung.....	63
16.2	Vorbereitung .....	63
16.3	Angaben zu den verwendeten Materialien für die Versuchsreihe Nachstabilisierung .....	70
16.4	Vorversuche zur Versuchsreihe Nachstabilisierung.....	72

17	VERSUCHSREIHE BESCHICHTUNG .....	81
17.1	Fragestellung.....	81
17.2	Versuchsablauf .....	81
17.3	Durchführung.....	82
17.4	Auswertung.....	84
17.5	Interpretation, Schlussfolgerungen .....	88
18	VERSUCHSREIHEN ZUR REINIGUNG .....	89
18.1	Angewendete Reinigungstechnik .....	89
19	REINIGUNG I: LANGZEITVERSUCH.....	90
19.1	Fragestellung.....	90
19.2	Versuchsablauf und Durchführung.....	90
19.3	Interpretation, Schlussfolgerungen .....	90
20	REINIGUNG I: BESCHLEUNIGTE HYDROLYSE, WIEDERHOLTE REINIGUNG .....	91
20.1	Fragestellung.....	91
20.2	Versuchsablauf und Durchführung.....	91
20.3	Auswertung.....	92
20.4	Interpretation .....	94
TEIL IV	ZUSAMMENFASSENDEN SCHLUSSBETRACHTUNGEN UND FAZIT .....	94
21	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DES EXPERIMENTELLEN TEILS.....	96
21.1	Versuchsreihe Nachstabilisierung .....	96
21.2	Versuchsreihe Beschichtung .....	99
21.3	Versuchsreihen Reinigung .....	100
22	FAZIT.....	101
23	EMPFEHLUNGEN FÜR DIE BEHANDLUNG UND AUFBEWAHRUNG.....	102
23.1	Reinigung.....	102
23.2	Aufbewahrung .....	103
ANHANG	.....	104
ANHANG I: VEREINBARUNG MIT EVA BEUYS ZUR VERWENDUNG DES POSTKARTENMATERIALS		
ANHANG II: TECHNISCHE DATENBLÄTTER DES ZWEIKOMPONENTEN-ACRYLLACKS PERMUTEX® VON VERSUCHSREIHE BESCHICHTUNG		
ANHANG III: ZUSAMMENSTELLUNG VON ABSTRACTS UND LITERATURTITELN ZUR VERHINDERUNG DER MIGRATION BEI WEICH-PVC		
ANHANG IV: LITERATURVERZEICHNIS		
SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG		

# 1 EINFÜHRUNG

## 1.1 Hintergrund

Im Frühling 2004 stellten Restauratoren des Museums für Kommunikation in Bern an einem ihrer Objekte ein eigenartiges Veränderungsphänomen fest; die Postkarte «Honey is flowing» von Joseph Beuys, 3 mm dick aus einer transluzenten, gelblichen Platte aus flexiblem Polyvinylchlorid (PVC), wies auf der Oberfläche plötzlich feine Flüssigkeitströpfchen auf, die aus dem Material «auszuschwitzen» schienen. Offensichtlich musste es sich um eine besonders extreme Form der Weichmachermigration handeln – ein Phänomen, das bei Weich-PVC und anderen mit entsprechenden Additiven versetzten Kunststoffen (z.B. Celluloseacetat) bekannt ist. Das Atelier für Moderne Materialien und Medien der Hochschule der Künste in Bern interessierte sich für das Objekt, und so nahm eine Recherche ihren Anfang, die mit der vorliegenden Diplomarbeit ihren (vorläufigen) Abschluss findet.

Besagte Postkarte war von Beuys als Multiple in einer signierten Auflage von 800 Exemplaren hergestellt worden. Dasselbe PVC-Platten-Material hatte der Künstler für zwei weitere Multiples – den «Phosphor-Kreuzschlitten» (1972/1977) und die «Stempelplastik» (1982) – und vermutlich auch für einzelne Unikate verwendet. Sehr schnell stellte sich heraus, dass seit einigen Jahren eine Vielzahl von SammlerInnen, Museen und RestauratorInnen mit dem Problem der Weichmachermigration bei den Beuyschen Multiples konfrontiert worden waren. In einem ersten Teilprojekt wurden Objekte in Deutschland und der Schweiz aufgesucht und EigentümerInnen befragt. Bei allen angetroffenen Objekten bestanden die Veränderungsphänomene in der Auswanderung einer hochviskosen Flüssigkeit, die je nach Exemplar als klebriger Film, als Tropfen, Rinnsale oder Lachen auf der Oberfläche aufliegt. Sämtliche befragten EigentümerInnen oder mit der Konservierung solcher Objekte betrauten RestauratorInnen gaben an, das Phänomen erst in den letzten Jahren festgestellt zu haben; bei den meisten lag der letzte gesicherte Termin, an dem die Oberfläche der Objekte noch trocken war, weniger als zehn Jahre zurück.

Zweiter Schwerpunkt dieses ersten Teilprojekts bestand in der Analyse des Materials und im Ergründen der Antriebsmechanismen der Weichmachermigration. Die Materialanalytik wurde seinerzeit erheblich durch die Tatsache erleichtert, dass uns Klaus Staeck, Künstler, Grafiker, Verleger und langjähriger Freund von Beuys, identisches Material aus dem Jahr 1972 zur Verfügung stellen konnte.

Die Resultate der Analysen und Recherchen über das Material und den historischen Kontext sind als leicht gekürzte Fassung einer Semesterarbeit<sup>1</sup> in der Zeitschrift für Kunst und Konservierung 2/2006 publiziert worden<sup>2</sup>. In der vorliegenden Diplomarbeit werden die Veränderungsphänomene und Materialanalysen kurz zusammengefasst; der Schwerpunkt liegt hier auf Versuchen zu kurativen und konservatorischen Eingriffen am Material. Frau Eva Beuys, die Witwe von Joseph Beuys, stellte uns freundlicherweise eine Anzahl unsignierter «Honey is flowing»-Postkarten zur Verfügung, so dass auch diese Versuche wiederum an Originalmaterial durchgeführt werden konnten – ein seltener Glücksfall in der restauratorischen Forschung und Praxis.

---

<sup>1</sup> Ryf 2005

<sup>2</sup> Ryf 2006

## 1.2 Fragestellung und Zielsetzung der Diplomarbeit

Nach dem ersten Teilprojekt, das sich – neben allgemeinen Recherchen – in erster Linie mit der Analyse des Materials befasste und den Ursachen der Veränderungsphänomene auf die Spur zu kommen versuchte, befasst sich die vorliegende Diplomarbeit nun mit konservatorischen und kurativen Massnahmen an dem 3 mm dicken Weich-PVC-Material.

Die Ergebnisse der Analysen deuten darauf hin, dass die Ursache der Weichmachermigration in erster Linie in einer zunehmenden Inkompatibilität des Systems aus Polymer und Weichmacher zu suchen ist, die sich auf einen Degradationsprozess des Weichmachers zurückführen lässt. Die Dehydrochlorierung des PVC-Polymers scheint als Antriebsmechanismus eine untergeordnete Rolle zu spielen, wird aber durch die zunehmende Weichmacherersetzung langfristig gefördert. So wird eine Reaktionskette in Gang gehalten, die vermutlich nur durch eine chemische Stabilisierung des Materials unterbrochen werden kann.<sup>3</sup>

Hauptgegenstand der Diplomarbeit ist deshalb der Versuch, das Material chemisch nachzustabilisieren, so dass es im jetzigen Zustand erhalten werden kann und die Degradation nicht weiter fortschreitet.

Das Gelingen solcher Massnahmen war zu Beginn der Versuche äusserst ungewiss, weshalb parallel dazu eine andere Behandlungsstrategie verfolgt wurde, die in der Industrie bei besonders witterungsausgesetzten Weich-PVC-Erzeugnissen angewendet wird: Eine dünne Beschichtung des Materials, welche das Austreten des Weichmachers verhindern oder verzögern soll. Für die Versuche kam ein Zweikomponentenharz auf Acrylbasis zur Anwendung, welches uns von der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der SIKA Technology in Düringen freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

Für den Fall, dass keine dieser beiden Strategien zu einem Erfolg führen sollte, wurde ferner eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Objekte lediglich gereinigt und anschliessend unterschiedlichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt wurden. Mit dieser Versuchsreihe wurden zwei Ziele verfolgt: einerseits wollten wir Informationen darüber gewinnen, nach welchem Zeitraum das Ausschwitzen des Weichmachers erneut auftreten würde, und zweitens wollten wir herausfinden, ob und inwiefern eine regelmässige Reinigung der Objekte die Degradationsrate beeinflusst.

Die Resultate der Diplomarbeit können ausschliesslich für das spezifische, mittlerweile degradierende Weich-PVC-Material gelten, das Beuys für seine Multiples und Unikate verwendet hat. Für andere Weichmacher oder PVC-Werkstoffe können sie höchstens Anhaltspunkte und Erfahrungswerte anbieten.

---

<sup>3</sup> Ryf 2005; Ryf 2006

## TEIL I BEUYS' PVC-MULTIPLES UND IHRE VERÄNDERUNGSPHÄNOMENE

### 2 DIE DREI PVC-MULTIPLES VON BEUYS

In diesem Abschnitt sollen die drei in der Einleitung erwähnten Multiples aus identischem PVC-Material kurz vorgestellt und ihre Veränderungsphänomene zusammengefasst werden. In der erwähnten Semesterarbeit und im Artikel in der ZKK ist dieser Teil ausführlicher und mit mehr Bildmaterial gestaltet, und es finden sich dort auch Interpretationsansätze für die Material- und Symbolsprache der einzelnen Multiples.<sup>4</sup>

#### 2.1 Phosphor-Kreuzschlitten, 1972/1977



Das Werk besteht aus zwei quadratischen, übereinander gelegten und seitlich mit einer weissen «Kittung» verschweissten Platten aus dem erwähnten honiggelben, transluzenten PVC-Material (Abb. 1).

Zwischen den beiden Platten schimmert weisslich (Phosphor) das Signet eines Halbkreuzes auf einem Schlitten hindurch, was gleichzeitig den Eindruck eines fahrenden kleinen Schiffs erweckt.

**Abb. 1**

**Phosphor-Kreuzschlitten** 1972/1977 (SV 64A/64B).

Phosphor zwischen PVC-Platten. 45 x 45 x 0,6 cm.

SV 64 A, 1. Auflage: 200; Ex., Herausgeber: Merian Verlag, Krefeld 1972

SV 64 B: dito; zusätzlich mit Klammer, auf Klammer signiert; Auflage: 100 Ex.

Herausgeber: Kunstverein Braunschweig, 1977

Abbildung aus SCHELLMANN 1997

Ursprünglicher Herausgeber der insgesamt 200 Exemplare des «Phosphor-Kreuzschlittens» war der Merian Verlag in Krefeld, der 1977 in Konkurs ging, worauf der Kunstverein Braunschweig die übrig gebliebenen 100 Exemplare als eigene Edition übernahm, denen Beuys die signierte und rückseitig mit Filzstift nummerierte Klammer hinzugefügt hatte.<sup>5</sup>

<sup>4</sup> Ryf 2005; Ryf 2006

<sup>5</sup> Schellmann 1997

## 2.2 Postkarte «Honey is flowing», 1974



**Abb. 2**

Honey is flowing 1974 (SV 105). Siebdruck auf PVC-Folie.  
10,5 x 15 x 0,3 cm. Auflage: ca. 800, signiert und nummeriert.  
Herausgeber: Edition Staeck, Heidelberg.  
Abbildung aus SCHELLMANN 1997

Zwei Jahre nach dem «Phosphor-Kreuzschlitzen» publizierte Beuys in der Edition Staeck eine Auflage von 800 signierten Postkarten mit dem Titel «Honey is flowing» (Abb. 2).

Die Rückseite ist mit einer Postkarteneinteilung und den Angaben zu Titel und Verlag bedruckt, die Vorderseite mit einem handschriftlichen Schriftzug: «Honey is flowing in all directions». Der Druck erfolgte im Siebdruckverfahren mit einer gelben Farbe. Das Trägermaterial ist 3mm stark und gelblich transluzent.

Die Signatur und Nummerierung brachte Beuys mit einem roten Filzstift oder Kugelschreiber auf der Vorderseite der Karte an.

## 2.3 Stempelplastik, 1982



**Abb. 3**

**Stempelplastik** 1982 (SV 417).  
Folienpostkarten und Hauptstrom-Stempel.  
19 x 10,5 x 15 cm. Auflage: 35 + III + 3 a.p., sign. und numm.  
Herausgeber: Edition Staeck, Heidelberg

Die Stempelplastik wurde erst acht Jahre nach den Postkarten als Multiple herausgegeben. Ein Prototyp davon hatte zuvor jahrelang auf einem Möbel in Beuys' Atelier gestanden.<sup>6</sup>

Es handelt sich um einen Stapel aus 37 Folienpostkarten «Honey is flowing» SV 105 (Abb. 3). Auf dem Stapel steht der Rundstempel „Hauptstrom“, der achteckig ausgeschnitten und auf einen quadratischen, hölzernen Stempelträger mit rund gedrehseltem hölzernem Griff geklebt ist. Diesen «Hauptstrom»-Stempel hat Beuys für verschiedene Multiples, Objekte und Grafiken immer wieder benützt.

<sup>6</sup> Persönliche Mitteilung von Klaus Staeck, Dezember 2004

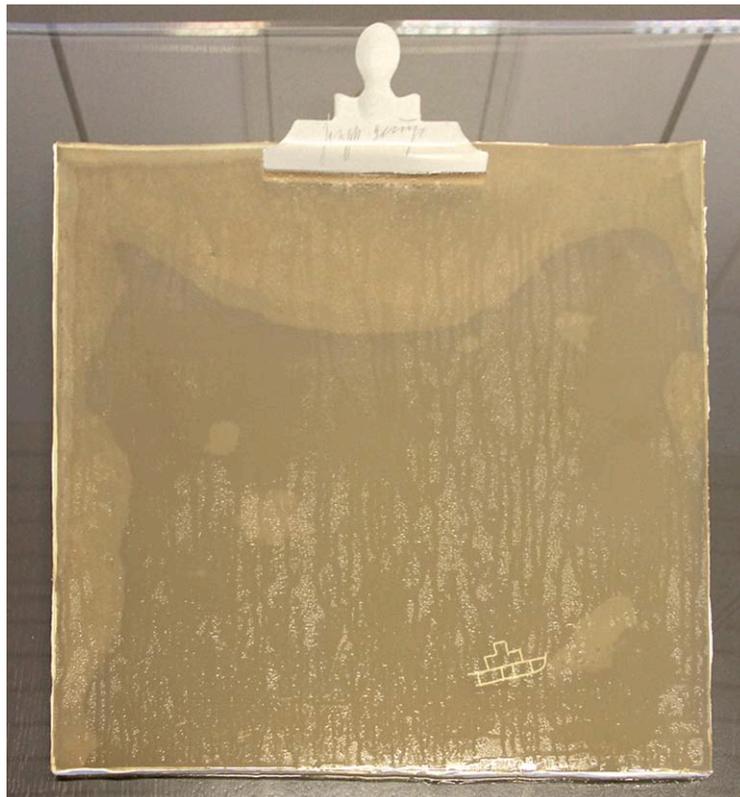
### 3 DIE VERÄNDERUNGSPHÄNOMENE

Wie in der Einleitung erwähnt, wurden die Materialveränderungen bei den verschiedenen Objekten erst seit einigen Jahren offensichtlich. Im Wesentlichen handelt es sich um eine Entmischung des PVC/Weichmachersystems mit nachfolgendem Auswandern der mobilen Phase (Abb. 4). Weitere mögliche Folgen sind Deformationen (Abb. 5 und Abb. 6) sowie im Fall der Postkarte ein Verlust der Druckfarbe (Abb. 7) und das Verfliessen der Signatur. Auch dieser Teil wird in der Semesterarbeit<sup>7</sup> und im erwähnten ZKK-Artikel<sup>8</sup> ausführlicher dokumentiert.

#### 3.1 Auswandern des Weichmachers

Die Auswanderung des Weichmachers manifestiert sich je nach Objekt von kleinen Tröpfchen bis hin zu eigentlichen Flüssigkeitslachen oder Rinnsalen. Abb. 4 zeigt ein Exemplar des Phosphor-Kreuzschlittens, das in der aus der Kantonsschule Zug ausgestellt ist.

Bei der Postkarte ist das Phänomen im Allgemeinen weniger ausgeprägt, wohl wegen des geringeren Drucks und der fehlenden Kontaktsituation. Bei der Stempelplastik äussert sich die Auswanderung in erster Linie in einem Ausfliessen zwischen den Platten.



**Abb. 4**  
**Phosphor-Kreuzschlitten**, Kantonsschule Zug.<sup>9</sup>  
Gesamtansicht: Auswandern des Weichmachers, Rinnsale (das Objekt wird normalerweise hängend präsentiert)

<sup>7</sup> Ryf 2005

<sup>8</sup> Ryf 2006

<sup>9</sup> Soweit nicht anders angegeben, sind alle Abbildungen in dieser Arbeit eigene fotografische Aufnahmen

### 3.2 Deformation

Der Substanzverlust, der durch das Auswandern des Weichmachers entsteht, kann dazu führen, dass sich die Ecken nach oben verbiegen (Abb. 5 und Abb. 6).



**Abb. 5**  
Phosphor-Kreuzschlitten, Kunstmuseum Bonn. Gesamtansicht.  
Deformation: aufgebogene Ecken.



**Abb. 6**  
Phosphor-Kreuzschlitten, Museum Kurhaus Kleve. Detail: aufgebogene Ecke

Diese Deformation wurde insbesondere an Objekten festgestellt, die in Weichmacher absorbierenden Materialien (namentlich Pappschachteln) aufbewahrt werden. Weniger stark zeigte sie sich bei den Exemplaren, die in der Acrylglas-Vitrine hängen oder liegen.

### 3.3 Postkarte: Verlust der Schrift



**Abb. 7**  
**Postkarte.** Detail: abgelöste Schrift

Bei bedruckten oder bemalten PVC-Objekten, die in Kontakt mit anderen Materialien stehen, insbesondere unter leichtem Druck, können sich Druckfarbe oder Malmittel ablösen. Ein solcher Schaden wurde auch bei einem Stapel unsignierter «Honey is flowing»-Postkarten festgestellt, die im Depot der Edition Staeck aufbewahrt werden (Abb. 7).

Die Problematik stellt sich auch bei der «Stempelplastik, die aus einem Stapel von Postkarten besteht.

## 4 ZUR FRAGE DER MATERIALVERÄNDERUNG IM KONTEXT VON BEUYS' WERK<sup>10</sup>

Die Frage nach konservierungstechnischen Eingriffen in das Material, um Degradationsprozesse rückgängig zu machen oder aufzuhalten, kann sich in mancher Hinsicht anders stellen, je nachdem welche Haltung der Künstler zu diesen Materialveränderungen im inhaltlichen Kontext seines Werks vertritt.

Der Schriftzug auf der Postkarte, «Honey is flowing in all directions» mutet geradezu visionär an, wenn man bedenkt, dass plötzlich, mehr als 20 Jahre nach der Herstellung (und lange nach dem Tod von Beuys), tatsächlich eine honigartige Substanz aus diesem Kunststoff zu „fliessen“ beginnt. Hatte Beuys gewusst, dass das Material in dieser Weise altern würde und hatte ihn vielleicht gerade dieses Veränderungspotential interessiert? Wenn ja, würde dies möglicherweise eine veränderte Ausgangslage für allfällige Restaurierungs- und Konservierungsmassnahmen bedeuten.

Um eine Antwort auf diese Frage zu finden, war das erste Ziel, dem Ursprung des verwendeten PVC-Materials auf die Spur zu kommen. Dieser Versuch scheiterte allerdings auf halbem Weg, und so blieb nur noch, sich mit dem Werk und der Materialsprache von Beuys auseinander zu setzen und Menschen zu befragen, die ihn und seine Arbeit gut gekannt hatten.

Es zeigte sich, dass die Frage letztlich wohl ungelöst bleiben wird, da sich Beuys selber nicht mehr dazu äussern kann. Dennoch konnten, gerade anhand der Gespräche mit Angehörigen, SchülerInnen und FreundInnen von Beuys, einige Informationen und Überlegungen zusammengetragen werden, die einbezogen werden können, wenn es darum gehen wird, einen Entscheid zu fällen.

### 4.1 Recherchen zur Herkunft, Herstellung und ursprünglichen Verwendung des Materials

Berechnet man die Gesamtmenge aus der Auflage der Multiples, die Beuys aus dem Material hergestellt hatte, so musste es sich bei dem Herkunftsmaterial immerhin um ca. 100 m<sup>2</sup> PVC-Platten gehandelt haben. Die Vermutung liegt nahe, dass Beuys das Material als Restposten von einem PVC-Produzenten erhalten haben könnte. Mit der Hoffnung, herauszufinden, ob dem Hersteller die schlechten Alterungseigenschaften bekannt waren, und ob Beuys vielleicht von ihm über die damit zusammenhängenden Effekte informiert worden war, versuchten wir, die Herkunft des Materials zurückzuverfolgen.<sup>11</sup>

#### Recherchen über den ersten Herausgeber

Das erste der drei Multiples, die aus diesem Weich-PVC hergestellt wurden, ist der Phosphor-Kreuzschlitten. Er erschien 1972 in einer Auflage von 200 Exemplaren im «Merian-Verlag» in Krefeld. Dieser hatte offenbar 1977 Konkurs erlitten, und der Nachlass war in die Hände einer Bank übergegangen, womit sich die Spur verliert.

---

<sup>10</sup> Dieser Teil ist ebenfalls in der Semesterarbeit (Ryf 2005) bereits dokumentiert und wird hier teilweise gekürzt, aber auch mit einigen Erweiterungen, wiedergegeben.

<sup>11</sup> Quellen: - Gespräche mit Klaus Staeck, Heidelberg; Dr. Guido de Werd, Kleve; Dr. Gerhard Storck, Krefeld; Karola Grässlin, Braunschweig; Jörg Schellmann, München (dieses Gespräch wurde von Karola Grässlin geführt)  
- Briefwechsel von Jörg Schellmann (Autor und Herausgeber u.a. des umfassenden Bands «Beuys – die Multiples») mit dem Kunstverein Braunschweig, April – September 1977

Im Archiv des Braunschweiger Kunstvereins, der 1977 die zweite Edition in leicht abgewandelter Form herausgegeben hatte, stiessen wir dank dem Engagement der Kuratorin Karola Grässlin, dem erstaunlichen Gedächtnis einer pensionierten Mitarbeiterin und dem lückenlos abgelegten Aktenverkehr auf einen umfangreichen Briefwechsel zwischen Jörg Schellmann und dem damaligen Direktor des Braunschweiger Kunstvereins. Daraus geht hervor, wie es zu der Zweitaufgabe mit der Klammer kam: «(...) *Das Projekt hat insofern eine interessante Variante bekommen, als Beuys, mit dem wir über diese Auflage gesprochen haben, einen interessanten Vorschlag machte: Er hat einige Exemplare für das Krefelder Museum mit einer Metallklammer zum Aufhängen an die Wand versehen und möchte gerne, dass die Restauflage in dieser Form herausgegeben wird. Die Objekte sind dann auf der Klammer handsigniert. Dies ist vielleicht insofern interessant, als Ihr Haus eventuell als Herausgeber dieser Teilaufgabe fungieren könnte. (...)*» (Brief von Jörg Schellmann, 2.5.1977). So kam es denn auch.

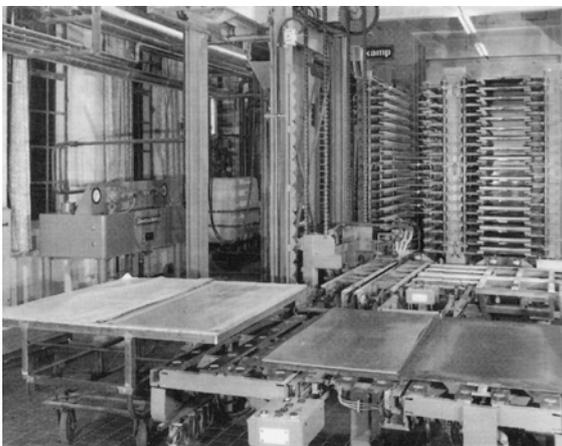
Über den Merian-Verlag und seine damaligen InhaberInnen war leider trotz dieser interessanten Dokumente nichts herauszufinden.

### Recherchen über mögliche Hersteller und Verwendungszwecke des Originalmaterials

Zur Herstellung von PVC-Platten sind grundsätzlich zwei Verfahren im Gebrauch: Das Extrusions- und das Pressverfahren. Während bei der Extrusion die Folien und Platten bereits in der gewünschten Stärke (je nach Düse von 0,6 bis 25 mm) hergestellt werden können, besteht das Pressverfahren darin, mehrere kalandrierte Folien oder Walzfelle miteinander zu verpressen und dadurch Platten der gewünschten Dicke zu generieren.

Das zeit- und energieaufwändige Verfahren des Pressens hat gegenüber dem Extrusionsverfahren bei kleinen Stückzahlen wirtschaftliche Vorteile, da die Produktion flexibel erfolgen kann, indem in einer Etagenpresse Platten mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit und/oder Dicke in einem Arbeitsgang gefertigt werden können. Als weiterer Vorteil wird vor allem die Spannungsarmut und hohe Masshaltigkeit betont, welche die Verwendung solcher Platten für Skalen und Zeichengeräte in der Kartografie und Reprografie erlauben. (Felger 1986)

Die Oberflächenbeschaffenheit mit der unterschiedlichen Vorder- und Rückseitenstruktur mit winzigen Ausbuchtungen und Einstülpungen (s. Kap. 7.3, *Mikroskopische Untersuchung*, S. 14) deutet bei „unserem“ Material auf gepresste Platten hin. Die Extrusion als Herstellungsverfahren ist aber nicht auszuschliessen.



In Krefeld, dem Sitz des Herausgeber-Verlags, gab es zu jener Zeit offenbar eine Fabrik, die Siegelkamp & Co., die über eine Anlage zur Pressung von PVC-Platten verfügte (Abb. 8). Das Werk ist heute auf Maschinen- und Anlagenbau, Nukleartechnik und Gusstechnik ausgerichtet.

**Abb. 8**  
**Etagenpresse.** Werkfoto: G. Siegelkamp & Co., Krefeld<sup>12</sup>

<sup>12</sup> Die Abbildung wurde aus Felger (1986, S. 976) entnommen.

Wegen der geografischen Nähe, auch mit dem Herausgeberverlag, kann man mutmassen, dass die von Beuys verwendeten PVC-Platten auf der Pressanlage dieser Krefelder Firma hergestellt worden sind; genauso gut kann es sich aber auch um extrudierte oder gepresste Platten einer anderen Firma handeln. Der Konzerngeschichte der Siegelkamp kann entnommen werden, dass die Firma nie über eine Extruderanlage, sondern nur über Presssysteme verfügt hat.<sup>13</sup>

Die Art des verwendeten Weichmachers grenzt zwar den ursprünglichen Verwendungszweck der Platten ein, erlaubt aber nicht eine eindeutige Zuweisung zu einem bestimmten Produkt. Das vorgefundene Polyesteradipat (s. Teil II, Kap. 7.5, *Identifizierung des Weichmachers*), ist relativ teuer und wird grundsätzlich nur als Weichmacher bei spezialisierten Produkten verwendet, die eine hohe Öl- und Migrationsbeständigkeit aufweisen müssen.

### Gespräche mit FreundInnen, Angehörigen und KennerInnen von Beuys

Die Feststellung, dass Beuys seine Materialien wie wohl kein anderer bewusst gewählt hat, wird zwar von allen GesprächspartnerInnen<sup>14</sup> bestätigt, aber gerade in Bezug auf den Kunststoff auch relativiert. Einige sagten, wohl zu Recht, dass die Degradation von Kunststoffen zu jener Zeit, Anfang der Siebziger Jahre, gar keine Fragestellung war, und dass es eine Über-Interpretation wäre, den Titel der Postkarte, «Honey is flowing», linear mit dem Veränderungsphänomen in Verbindung zu bringen. Man sei damals fasziniert gewesen von den neuen Techniken und Materialien und habe sie benützt, ohne sich darum zu kümmern, wie sie in dreissig Jahren aussehen würden. Für Beuys habe bestimmt die honiggelbe, transluzente Qualität der Platten den Ausschlag für ihre Verwendung gegeben.

Zur Frage bezüglich anderer organischer, degradierender Materialien, mit denen Beuys gearbeitet hat, weist Johannes Stüttgen darauf hin, dass beispielsweise die von Beuys verwendeten Fett-Bienenwachs-Buttergemische heute eine fast mumifizierte Qualität aufweisen. Sie sind zwar labil, aber nur in Bezug auf die Zufuhr von Wärme. Ein radikales Transformationspotential wird also zwar suggeriert, kommt aber nicht ohne Energiezufuhr, also ohne aktives Eingreifen, zustande.

Andererseits ist die Vorstellung natürlich bestechend, dass Beuys sich auch in der Frage von Materialveränderungen als Visionär erweise – und Johannes Stüttgen wie auch Katharina Sieverding, ebenfalls eine ehemalige Meisterschülerin von Beuys, meinen, dass Beuys durchaus seine helle Freude hätte, wenn er sehen könnte, dass aus diesem synthetischen Stoff plötzlich „Honig“ fliesst. Zumal, wie Karola Grässlin betont, Vergänglichkeit, Transformation, Tod und Leben zentrale Themen in seiner Arbeit waren. Und doch – was da herausfliesst, ist kein Honig, und nach Meinung von Johannes Stüttgen wäre es bestimmt gegen die Intention von Beuys, wenn von einem von ihm verwendeten Material umwelt- oder gesundheitsschädliche Stoffe emittiert werden. Veränderung und Transformation soll sich nicht abstrakt in den Dingen als „l'art pour l'art“ vollziehen, sondern soll sich auf die Gesellschaft, auf die «soziale Plastik» beziehen, und jeder Mensch soll sich als aktiven Teil der Gesellschaft und Umwelt begreifen.

---

<sup>13</sup> Siegelkamp 2006

<sup>14</sup> Gespräche mit Klaus Staeck, Heidelberg; Dr. Guido de Werd, Kleve; Dr. Gerhard Storck; Krefeld; Karola Grässlin, Braunschweig; Jörg Schellmann, München; Karl Heinz Rummeny, Düsseldorf; Johannes Stüttgen, Düsseldorf; Katharina Sieverding, Düsseldorf/Berlin, Eva Beuys, Düsseldorf

Eine sehr klare Position vertritt Eva Beuys, indem sie am 27.1.05 schreibt:

*«Auf keinen Fall, das kann ich mit absoluter Sicherheit sagen, sollte das Material seine Form und Qualität verlieren. Beuys arbeitete nie wie vergleichsweise z.B. Dieter Roth, der Veränderung plante.»<sup>15</sup>*

Zusammenfassend kann wohl die Schlussfolgerung gewagt werden, dass kurative Eingriffe der künstlerischen Intention mit hoher Sicherheit nicht widersprechen.

---

<sup>15</sup> aus einem Brief von Eva Beuys, 27.1.05, an S. Ryf, als Antwort auf eine schriftliche Anfrage

## TEIL II MATERIALTECHNISCHE ASPEKTE<sup>15</sup>

Die Problematik der Weichmachermigration bei Weich-PVC ist bekannt, seit dieser Kunststoff existiert. Zum Verständnis für die – langfristig fast zwangsläufigen – Entmischungsprozesse mag zunächst ein Einblick in den Herstellungsprozess von Weich-PVC hilfreich sein.

### 5 HERSTELLUNG VON WEICH-PVC

Die Vereinigung des PVCs mit seinen Additiven zu einer (scheinbar) homogenen Mischung geschieht bei erhöhter Temperatur unter Einwirkung von Scherkräften in Extrudern oder Kalandern und durchläuft nach Wilson<sup>16</sup> und Felger<sup>17</sup> folgende Stadien:

- Die Komponenten – PVC-Granulat, Weichmacher und weitere Additive wie Stabilisatoren, Gleitmittel etc. – werden zu Beginn kalt vermischt. Bei Temperaturen unterhalb von 60°C werden die flüssigen Additive durch Kapillarkräfte in die Poren der PVC-Partikel gezogen. Der Weichmacher benetzt die Partikeloberflächen des PVC-Granulats; es findet jedoch in diesem Stadium keine Absorption statt.
- Oberhalb von 60-65°C tritt das PVC mit dem Weichmacher in zwischenmolekulare Wechselwirkung. Die PVC-Partikel quellen an und der Weichmacher wird physikalisch auf einer Sub-Partikelebene im PVC verteilt.
- Oberhalb von 140°C verhält sich die Paste gummielastisch; als Vernetzungspunkte des Gels dienen PVC-Mikrokristallite.
- Bei Erreichen der vollen Verarbeitungstemperatur (ca. 180°C) werden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten getrennt, und die Weichmachermoleküle bilden lösungsartige Assoziationen mit dem Polymer. Die Mischung ist nun in einem flüssigen und formbaren Zustand.
- Während der Abkühlung der verarbeiteten Mischung auf Raumtemperatur findet eine Neustrukturierung des Polymergefüges mit dazwischen gelagerten Weichmachermolekülen statt, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Die Stabilität dieses Gleichgewichtszustandes hängt von der Art und Menge der zugesetzten Weichmacher und sonstigen Additive ab. Die Kunst der Weich-PVC-Herstellung liegt darin, die Komponenten so zu wählen, dass – neben allen zusätzlichen Anforderungen an die Eigenschaften des Produkts – optimale Kompatibilität gewährleistet ist. Das Gleichgewicht ist aber grundsätzlich labil und kann durch verschiedenste physikalische und chemische Einflussfaktoren gestört werden, was zu einer Entmischung führt.

Der Prozessablauf zur Herstellung von Weich-PVC lässt darauf schliessen, dass ein nachträgliches Einbringen von Weichmachern oder anderen Additiven nicht problemlos zu bewerkstelligen ist, erreichen die Komponenten doch erst bei Schmelztemperatur des Polymers eine hohe Assoziation. Dies wird bei allen Hoffnungen auf mögliche kurative Massnahmen zu berücksichtigen sein.

---

<sup>15</sup> Auch dieser Teil ist in der Semesterarbeit (Ryf 2005) bereits dokumentiert und wird hier gekürzt und mit einigen Erweiterungen wiedergegeben.

<sup>16</sup> Wilson (1995, S. 10)

<sup>17</sup> Felger (1986, S. 477ff)

## 6 URSACHEN UND FOLGEN DES WEICHMACHERVERLUSTS

### 6.1 Chemische und physikalische Ursachen der Entmischung

Typische Mechanismen des Weichmacherverlusts bei PVC sind die Sorption durch ein benachbartes Medium (Kontaktmigration), und die Extraktion durch Flüssigkeiten. Bei diesen beiden Prozessen ist jeweils ein Drittmedium beteiligt, das den Weichmacherverlust beschleunigt. Eine weitere Form des Weichmacherverlusts ist das allmähliche Abdampfen des Weichmachers, die Evaporation von der Oberfläche in das „benachbarte Medium“ Luft.

Die oben beschriebenen Prozesse sind rein physikalischer Art und können auch ohne chemische Veränderung der Komponenten stattfinden. Die Entmischung wird jedoch dramatisch, wenn Zersetzungsprozesse im Spiel sind, die früher oder später bei jedem Weich-PVC-Material auftreten. Während der Alterung können sich sowohl das PVC-Polymer wie auch der Weichmacher und die übrigen Additive durch Zersetzungsprozesse chemisch verändern. Dadurch verändern sich die Wechselwirkungsparameter dieser Komponenten, die ursprünglich möglichst genau aufeinander abgestimmt waren.<sup>18</sup> Diese Degradationsprozesse der einzelnen Komponenten können sich dabei gegenseitig überlagern und verstärken, und die abgespaltenen Produkte – oft Säuren – können auf die weitere Zersetzung katalytisch wirken.<sup>19</sup>

### 6.2 Folgen der Entmischung

Die Konsequenzen der Auswanderung manifestieren sich in zunehmender Versprödung des Materials und je nach Komponenten und Bedingungen zudem in leicht klebriger Oberfläche, was mit Verschmutzung und erschwertem Handling einhergeht. Langfristig hat der Weichmacherverlust aber zusätzliche Folgen, die zu einer Verstärkung und Überlagerung der verschiedenen Degradationsprozesse führen können:

Folgen der Auswanderung:

- zunehmende Versprödung des Materials
- schwächere Stabilisierung durch Auswanderung von Stabilisatoren
- beschleunigte Degradationsrate
- bei gefassten oder bedruckten Objekten: Verlust der Malschicht oder der Druckfarbe

Folgen der Weichmacher-Hydrolyse:

- Autokatalyse
- Katalyse der Dehydrochlorierung
- vermehrte Auswanderung
- Versprödung des Materials

Folgen der PVC-Dehydrochlorierung:  
(längerfristig)

- Autokatalyse
- Katalyse der Weichmacherdegradation
- Verfärbung
- Zersetzung des PVC-Polymer

---

<sup>18</sup> Williams 19993, S. 135ff

<sup>19</sup> Thinius 1963, S. 202ff

## 7 ANALYSEN AM MATERIAL DER BEUYS-MULTIPLES

Um Aufschluss über diejenigen Prozesse zu erhalten, die bei den hier behandelten Objekten relevant sein könnten, wurde das Originalmaterial anlässlich der bereits zitierten Semesterarbeit<sup>20</sup> verschiedenen apparativen Untersuchungsmethoden unterzogen. Die Ergebnisse werden hier der Übersicht halber zusammengefasst und können in den beiden erwähnten Publikationen in ihrer ausführlichen Fassung mit den entsprechenden Grafiken, Abbildungen und Auswertungen konsultiert werden. Einzelne Untersuchungen, wie XRF-Messungen, wurden für die Diplomarbeit zusätzlich durchgeführt.

Eine möglichst genaue Materialkenntnis erlaubt es, Hypothesen zu den Ursachen der Veränderungsphänomene zu formulieren. Diese dienten für die vorliegende Arbeit als eine wesentliche Entscheidungsgrundlage für die Wahl von kurativen Massnahmen.

### 7.1 Voraussetzungen für die Materialanalyse

Für die Materialanalyse stand identisches PVC-Originalmaterial in Form von unsignierten, aber bedruckten Postkarten (Ausschuss) zur Verfügung, das uns von Klaus Staeck, dem Herausgeber der Postkarten-Edition «Honey is flowing», und später von Frau Eva Beuys, der Witwe von Joseph Beuys, freundlicherweise überlassen wurde. Es konnten deshalb – was in der restauratorischen Praxis selten der Fall ist – sowohl nondestruktive wie auch destruktive Analysemethoden an Originalmaterial angewendet werden.<sup>21</sup>

Einige Untersuchungen konnten am kunsttechnologischen Labor der HKB durchgeführt werden. Für weitere Analysen erhielten wir sehr grosszügige Unterstützung von der Abteilung «Forschung und Entwicklung» der Firma SIKA Technology (insbesondere Herrn Norbert Würms, Chemielabor) sowie von Prof. Walter Caseri und Fabien Choffat am Institut für Polymere der ETH Zürich. Ausserdem wurden uns durch Herrn Gunnar Heydenreich, Restaurator im Restaurierungszentrum Düsseldorf, freundlicherweise die Ergebnisse von massenspektrometrischen Untersuchungen an einem entsprechenden Objekt (Phosphor-Kreuzschlitten) zur Verfügung gestellt.<sup>22</sup>

### 7.2 Bereits bekannte Untersuchungen

Neben den vom Labor Henkel im Auftrag von G. Heydenreich durchgeführten Untersuchungen (FTIR, GC-MS, Mikroskopie) wurden im Jahr 2002 im Kunsttechnologischen Labor der Hochschule der Künste in Bern durch Stefan Zumbühl auf Anfrage eines privaten Restaurators (Manuel Hebeisen, Zug) FTIR-Analysen angefertigt; weitere bereits vorliegende Untersuchungen sind uns nicht bekannt. Die FTIR-Spektren decken sich mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen.

---

<sup>20</sup> Ryf 2005, Ryf 2006

<sup>21</sup> Mit Frau Beuys konnte eine schriftliche Vereinbarung über die Verwendung der Postkarten getroffen werden, s. Anhang I

<sup>22</sup> Heydenreich 2002

### 7.3 Optische Untersuchung und allgemeine Feststellungen

Für die optische Untersuchung wurde eine der von Frau Beuys zur Verfügung gestellten Postkarten vorsichtig gereinigt, indem der ausgetretene Weichmacher mit Transparentpapier abgenommen wurde (Genauerer zur Reinigungstechnik s. *Teil IV, Kapitel 23, Empfehlungen für die Behandlung und Aufbewahrung*).

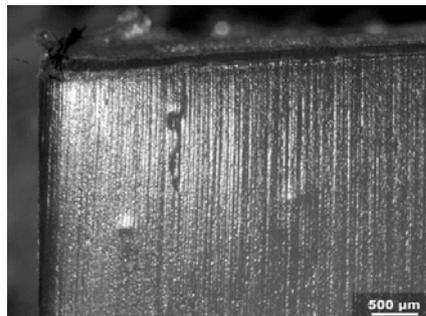
Die Oberfläche der gereinigten Platten erscheint homogen und geschlossen. Die Vorderseite weist einen deutlich stärkeren Glanz auf als die Rückseite, und es ist eine Linienstruktur zu erkennen.

Farblich kann gegenüber dem ursprünglichen Erscheinungsbild anhand von Beschreibungen und Bildern in Katalogen<sup>23</sup> keine wesentliche degradationsbedingte Veränderung festgestellt werden.

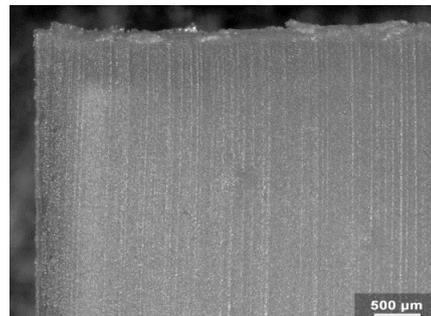
Bei den Postkarten, die uns von Eva Beuys zur Verfügung gestellt wurden, fiel beim Öffnen der Transportbox ein deutlicher Essiggeruch auf. Dies deutet auf eine Abspaltung von Essigsäure hin.

#### Mikroskopische Untersuchung<sup>24</sup>

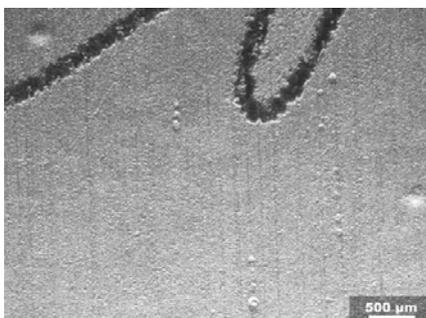
Bei lichtmikroskopischer Betrachtung ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche mit Linien reliefartig strukturiert ist; die Struktur ist auf der Vorderseite stärker ausgeprägt als auf der Rückseite. Vermutlich rührt auch der höhere Glanz der Vorderseite von dieser Reliefstruktur her, da das Licht an den Erhebungen reflektiert wird. Die Rückseite hat eine körnigere Struktur. Bei stärkerer Vergrößerung sind auf der Oberfläche beider Seiten zahlreiche halbkugelförmige Ausstülpungen und Einbuchtungen sichtbar (Abb. 9; Abb. 10).



**Abb. 9**  
**Postkarte**, Detail Vorderseite  
Lichtmikroskopische Aufnahme, Planpolarisiertes Licht (PPL)



**Abb. 10**  
**Postkarte**, Detail Rückseite  
Lichtmikroskopische Aufnahme, Planpolarisiertes Licht (PPL)



Bei der Schrift sind mit mikroskopischer Vergrößerung die für Siebdruck typischen «Sägezahn»-Linien zu erkennen, die durch die Rasterstruktur des Gewebes entstehen (Abb. 11)

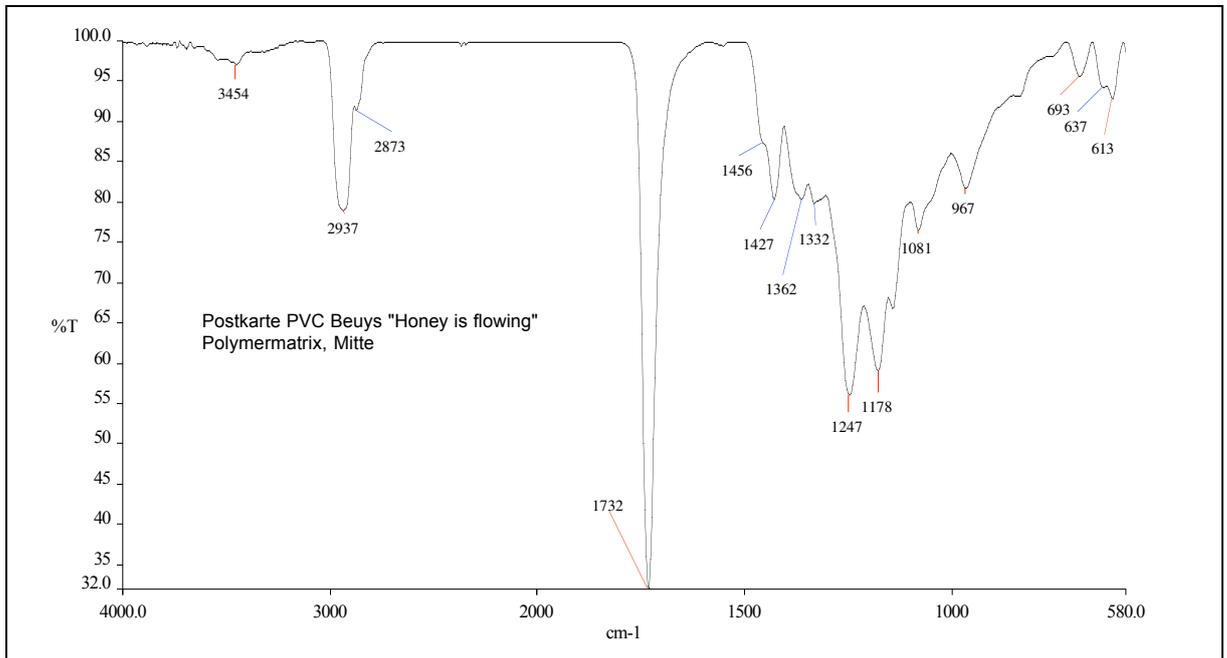
**Abb. 11**  
**Postkarte**, Detail Schrift Vorderseite. Lichtmikroskopische Aufnahme, Planpolarisiertes Licht (PPL)

<sup>23</sup> z.B. Schellmann 1997

<sup>24</sup> Mikroskop: Leica Z16 APO; Kamera: Leica DFC 320

## 7.4 Identifizierung des Polymers<sup>25</sup>

Im FTIR-Spektrum konnte zunächst der Kunststoff als ein PVC bestätigt werden (Grafik 1).



**Grafik 1** FTIR-Spektrum einer Originalprobe, Postkarte «Honey is flowing». Polymer

Eine Bande mit Peak bei 1427 cm<sup>-1</sup> weist auf die Deformationsschwingung von CH<sub>2</sub>-Gruppen hin, die benachbart zu einem Chlorsubstituenten liegen; weitere typische PVC-Absorptionsbanden werden durch die C-Cl-Streckschwingungen zwischen 600 und 700 cm<sup>-1</sup> verursacht. Eine Copolymerisation mit einem grösseren Anteil an Vinylacetat kann aufgrund der Referenzspektren ausgeschlossen werden

<sup>25</sup> FTIR-Analyse für PVC: Hinweise u.a. in Scheirs 2000, S. 185ff

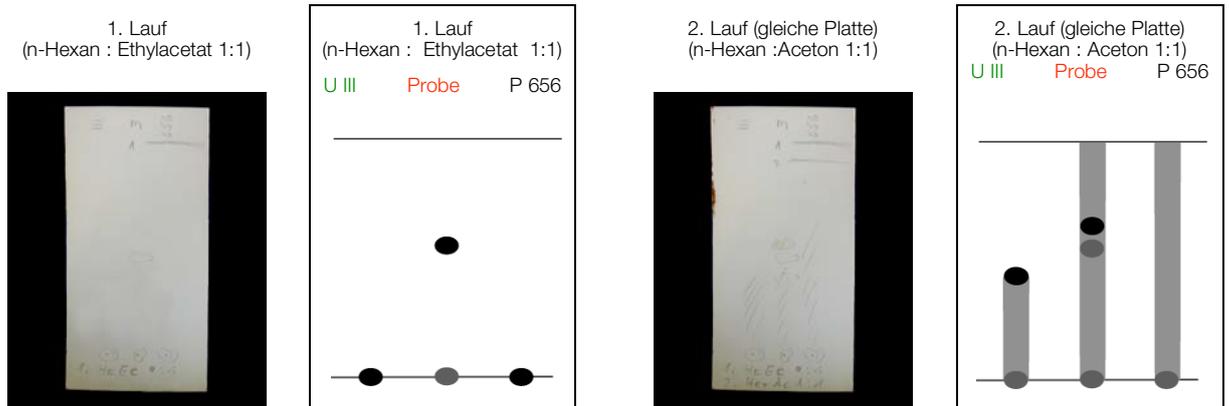
## 7.5 Identifizierung des Weichmachers

Mittels FTIR-Untersuchungen konnte der vorliegende Weichmacher dank der Referenzsammlung der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der SIKA Technology, Düdingen, als ein Adipinsäurepolyester vom Typ Palamoll (BASF) oder Ultramoll (BAYER) identifiziert werden.<sup>26</sup>

Je nach Hersteller und Produkt unterscheiden sich diese heute noch gebräuchlichen Produkte hinsichtlich des Molekulargewichts und der Verzweigungen; deshalb sind auch die IR-Spektren der verschiedenen Markenprodukte nicht exakt identisch. Mittels einer dünn-schichtchromatographischen Untersuchung, die durch Norbert Würms im Labor der SIKA, Düdingen, durchgeführt wurde, konnte das Adipat am ehesten einem «Palamoll»-Typ (Produkt von BASF) zugewiesen werden (Abb. 12, Grafik 2 und Abb. 13, Grafik 3.)

Die auf der Oberfläche des PVC-Materials entnommene hochviskose Probe wurde in Ethylacetat gelöst und 50l davon mit 1 ml Methanol verdünnt. Eine weitere Verdünnung erfolgte mit Aceton. Die Referenzproben Ultramoll III und Palamoll 656 wurden ebenfalls in Aceton gelöst. Die Lösungen wurden auf eine Kieselgelplatte (Silicagel 60 auf Aluträger, Fluoreszenz bei 254 nm) aufgetragen. Als Laufmittel wurde eine Lösung von n-Hexan : Aceton 1:1 verwendet. Die Entwicklung erfolgte in Iod-Dampf.

Die Resultate zeigten, dass die Probe ein Gemisch ist, in dem mindestens noch ein Monomer vorhanden sein muss. Um das Monomer deutlicher sichtbar zu machen, wurde eine weitere Platte in einem zweiten Versuch nacheinander zwei verschiedenen Laufmitteln ausgesetzt.



**Abb. 12**  
 DC: 1. Laufmittel  
 Probe + Referenz  
 n-Hexan : Ethylacetat 1:1  
 Foto DC-Platte

**Grafik 2**  
 DC: 1. Laufmittel Probe +  
 Referenz  
 n-Hexan : Ethylacetat 1:1  
 grafische Umsetzung

**Abb. 13**  
 DC: 2. Laufmittel  
 Probe + Referenz  
 n-Hexan : Aceton 1:1  
 Foto DC-Platte

**Grafik 3**  
 DC: 2. Laufmittel  
 Probe + Referenz  
 n-Hexan : Aceton 1:1  
 grafische Umsetzung

Das erste Laufmittel, n-Hexan : Ethylacetat 9:1, brachte nur das Monomer zu laufen, während das Polymer stationär blieb (Grafik 2). Mit dem zweiten Laufmittel, Hexan : Aceton 1:1, lief auch das Polymer (Probe und Referenzen). Grafik 3 zeigt das Resultat. Es zeigt sich in der DC, dass der Polymerweichmacher eher mit Palamoll 656 übereinstimmt als mit Ultramoll III.

Der  $R_f$ -Wert für das Monomer im 1. Lauf beträgt 0,43 (Lösungsmittel Ethylacetat / Methanol / Aceton; Kieselgelplatte Silicagel 60 auf Aluträger; Laufmittel n-Hexan : Ethylacetat 1 : 1).

<sup>26</sup> siehe auch Ryf 2005; Ryf 2006

## 7.6 Quantitative Untersuchung des Weichmachergehalts durch Extraktion

Für die Extraktion wurden 2 g des festen Kunststoffes verhäckselt und in einem Extraktionsgerät zunächst 15 Minuten lang im Lösungsmittel (Aceton bzw. Dimethylformamid/dimethylacetal) gequollen. Anschließend wurde die Probe während 90 Minuten in einem Soxhlet-Extraktor mit dem Lösungsmittel gespült. Das wiedergewonnene Lösungsmittel wurde in der Folge auf einer Heizplatte bei 100°C verdampft, wobei die extrahierte Substanz zurückblieb (Soxhlet-Extraktion). Es wurde jeweils lediglich eine Einfachbestimmung durchgeführt.

### Extraktion mit Aceton

Bei Extraktion mit Aceton wurde ein Weichmacheranteil – durch Rückwägen der festen Anteile nach Verdampfen des Lösemittels – von 50,5 Gewichtsprozenten ermittelt – ein erstaunlich hoher Anteil, wenn man bedenkt, dass bereits Auswanderung stattgefunden hat.

Auffallend war dabei, dass nicht eine hochviskose Flüssigkeit, sondern eine gelartige Haut zurückblieb, obwohl der Weichmacher eine hochviskose Konsistenz aufweist. Durch eine FTIR-Untersuchung konnte diese Feststellung erklärt werden: es war anscheinend ein kleiner Anteil von PVC-Molekülen mit ausgeschwemmt worden. In der Fachliteratur<sup>27</sup> wird bestätigt, dass der Kontakt mit gewissen Lösungsmitteln, die für das Polymer eigentlich als Nichtlöser gelten, bereits nach 15 Minuten eine partielle Entfernung von bis zu 12% des PVC bewirken kann; es werden vor allem seine niederpolymeren Anteile ausgespült.

### Extraktion mit Dimethylformamid/dimethylacetal

Da Aceton nicht ausschliesslich den Weichmacher extrahiert, erweist sich das Lösungsmittel für die quantitative Feststellung des Weichmachergehalts nicht geeignet. Durch Herrn Norbert Würms, Chemiker im Labor der Abteilung Forschung und Entwicklung der SIKA Technology, Düringen, wurde deshalb eine Extraktion mit Dimethylformamid/dimethylacetal durchgeführt. Der Weichmachergehalt beläuft sich demnach auf ca. 30%.

## 7.7 Hinweise auf Hydrolyse des Weichmachers

### Nachweis und Identifizierung saurer flüchtiger Spaltprodukte

Die Anwesenheit flüchtiger saurer Spaltprodukte aus dem Material konnte mithilfe von so genannten «Acid-Detector-Strips» detektiert werden. Eine Dräger-Chip-Messung bestätigte die Abspaltung von Essigsäure, die anhand des Geruchs bereits vermutet wurde. In einem Behälter von 35 x 35 cm, in welchem 10 Postkarten gelagert waren, wurden 2,77 ppm Essigsäure festgestellt. Die Box war nicht luftdicht, aber mit einem Deckel verschlossen.

Die Essigsäure ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Spaltprodukt des Weichmachers. In der älteren Fachliteratur<sup>28</sup> wird Essigsäure als Kettenstopper bei der Synthese von Polyesterweichmachern erwähnt (s. auch Kap. 8.2, Polyesterweichmacher, S. 21).

Chlorwasserstoff (HCl), das bei der Degradation von PVC abgespalten wird, konnte nicht nachgewiesen werden.

---

<sup>27</sup> Thinius 1963, S. 219ff

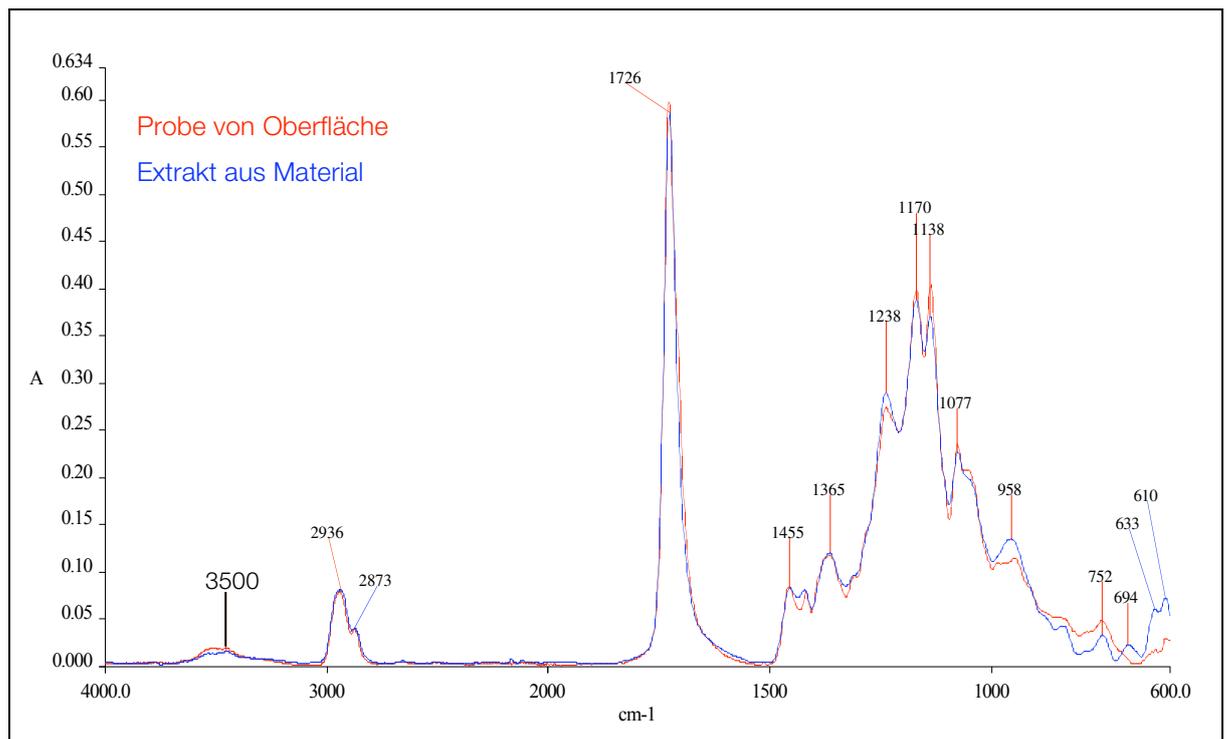
<sup>28</sup> Felger 1983, S. 633

## OH-Gruppen und Säuregruppen im FTIR-Spektrum

Die O–H-Streckschwingungen zwischen  $3600$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  können einen Hinweis geben auf Alkoholkomponenten in der Substanz; allerdings ist die vorliegende breite Bande schwierig zu deuten; sie kann auch durch Überlagerung von Obertonschwingungen der C=O-Streckschwingungen der Ester verstärkt sein.<sup>29</sup> Die Carbonylbande mit Peak bei  $1726\text{ cm}^{-1}$  scheint an ihrem Fuss in Richtung niedrigerer Frequenzen leicht verbreitert; dies könnte durch die C=O-Streckschwingungen langkettiger Fettsäuren verursacht sein, was auf eine Kettenspaltung des Polyesterweichmachers hindeuten könnte. Die Signale scheinen allerdings nicht eindeutig.

### 7.8 Vergleich der Proben von Oberfläche und Extrakt

Ein Vergleich der beiden FTIR-Spektren im Absorptionsmodus (Grafik 4) zeigt keine signifikanten Unterschiede im Bereich der in Bezug auf die Hydrolyse relevanten Gruppen (O–H- und C=O-Streckschwingungen). Daraus könnte geschlossen werden, dass die Esterspaltung bereits im Material und nicht erst auf der Oberfläche begonnen hat. Es ist allerdings möglich, dass FTIR nicht die geeignete Methode ist, um diesbezüglich eindeutige Resultate zu liefern.



**Grafik 4** Vergleich der FTIR-Spektren einer Probe von der Oberfläche der Postkarte (ausgewandelter Weichmacher) und dem Extrakt (extrahierter Weichmacher); Absorbance-Modus

<sup>29</sup> Socrates 1998, S. 11; 90

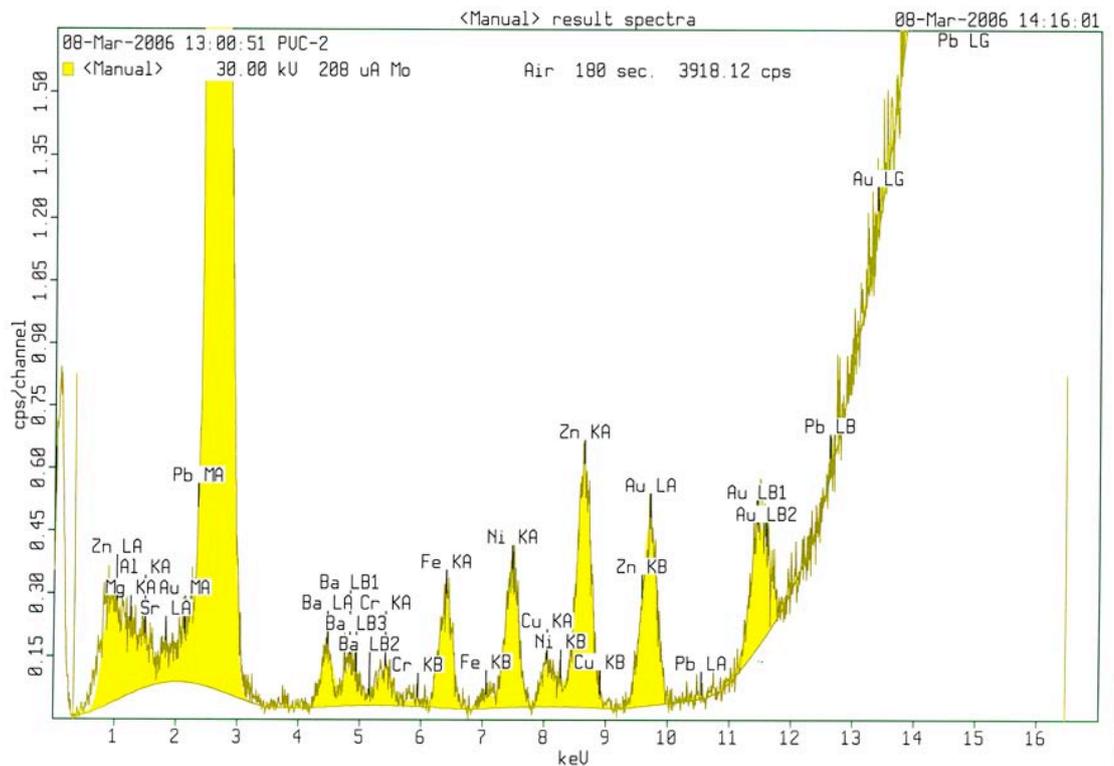
## 7.9 Identifizierung von Stabilisatoren im Originalmaterial

Für die Wahl der einzubringenden Stabilisatoren kann es wichtig sein, die im Originalmaterial verwendeten Stabilisatoren zu identifizieren, um unerwünschte Reaktionen zu vermeiden. Beispielsweise können Blei- oder Cadmiumseifen mit schwefelhaltigen Organozinnverbindungen zu farbigen Sulfiden reagieren.<sup>30</sup>

### PVC-Stabilisatoren

Sollten metallhaltige Stabilisatoren verwendet worden sein – zu erwarten wären aus jener Zeit (1972) beispielsweise Barium/Zink-, Barium/Cadmium- oder Bleiseifen, oder auch Organo-Zinnverbindungen – so sind diese beispielsweise durch Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (EDXRF) zu detektieren. Es ist aber auch eine Vielzahl anderer – auch metallfreier – Stabilisatoren und auch Costabilisatoren denkbar.<sup>31</sup>

Eine EDXRF-Messung wurde durch Nadim Scherrer am geografischen Institut der Universität Bern durchgeführt. Das verwendete Gerät war ein MiniPal2 von Panalytical. Es wurde eine Bestrahlungsenergie von 30 kV mit einem Molybdänfilter gewählt und mit 180 s in Air gemessen.



Grafik 5 Postkartenmaterial, Polymermatrix: EDXRF-Spektrum

Die erhaltenen Spektren weisen auf die Anwesenheit folgender Metalle hin: Barium, Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Gold (Grafik 5). Für die drei letzteren finden wir keine plausible Erklärung – Eisen- und Kupferionen können die Degradation von PVC beschleunigen<sup>32</sup>, Gold ist als Additiv in PVC unbekannt.

<sup>30</sup> Felger 1986, S. 529

<sup>31</sup> Krekeler/Wick 1963

<sup>32</sup> Reicherdt 1983

Hingegen weist die Anwesenheit der ersteren auf Barium/Zink-Seifen und Bleiverbindungen als PVC-Stabilisatoren hin.

Mit dem Ziel, festzustellen, ob zusammen mit dem Weichmacher auch Thermostabilisatoren ausgewandert sind, wurde auch eine Probe des mit Aceton gewonnenen Extrakts eingemessen, sowie eine Probe des extrahierten, weichmacherfreien Polymers. Es gelang jedoch nicht, die erhaltenen Spektren eindeutig zu interpretieren. Daher wurden diese Resultate nicht weiter verwendet.

### Andere Stabilisatoren

Von Herrn Gunnar Heydenreich, Restaurator im «Restaurierungszentrum der Landeshauptstadt Düsseldorf», wurden uns freundlicherweise die Resultate einer Analyse überlassen, die er Ende 2002 beim Labor Henkel in Düsseldorf in Auftrag gegeben hatte. Es wurde damals eine Analyse mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) durchgeführt, wobei die Probe vorgängig einer Esterspaltung unterzogen wurde. Der Befund zeigte neben Adipinsäure namentlich das Monomer Bisphenol A, ein für Weichmacher eingesetztes Antioxidans.

## 7.10 Zusammenfassung der Analyseergebnisse

Mithilfe der verschiedenen apparativen Untersuchungen konnte Folgendes festgestellt werden:

- ❖ Beim Polymer handelt es sich um ein reines, mit Adipinsäurepolyester weichgemachtes Polyvinylchlorid. Es wurden keine Anzeichen von Copolymerisation mit Vinylacetat festgestellt.
- ❖ Der Weichmachergehalt beträgt, gemessen durch Extraktion mit Dimethylformamid-dimethyl-acetal, ca. 30%. (Extraktion mit Aceton ergibt ca. 50,5%; dabei werden niedermolekulare Polymeranteile mit ausgeschwemmt, welche einen Anteil des Extrakts ausmachen)
- ❖ Hauptbestandteil der ausgewanderten hochviskosen Flüssigkeit ist ein Adipinsäurepolyester des Typs Palamoll (BASF); es handelt sich um den Weichmacher bzw. dessen hydrolysierte niedermolekulare Komponenten.
- ❖ Sowohl der ausgewanderte Weichmacher wie der noch im Material befindliche sind vermutlich einer Esterspaltung (Hydrolyse) unterworfen.
- ❖ In der ausgewanderten Flüssigkeit sind NebenkompONENTEN in geringer Konzentration enthalten, namentlich Bisphenol A, ein Weichmacher-Antioxidans.
- ❖ Das Material emittiert ein flüchtiges, saures Abbauprodukt, das als Essigsäure identifiziert werden konnte. Andere flüchtige Spaltprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.
- ❖ Im PVC-Substrat wurden verschiedene metallische Elemente festgestellt, die sich wohl mehrheitlich als Thermostabilisatoren zugehörig interpretieren lassen. Ob die PVC-Stabilisatoren mit dem Weichmacher ausgewandert sind, konnte nicht geklärt werden.
- ❖ Wegen der Identifizierung von bleihaltigen Verbindungen muss die Verwendung von schwefelhaltigen Organozinnstabilisatoren für eine eventuelle Nachstabilisierung ausgeschlossen werden, da durch Reaktion von Schwefelverbindungen mit Bleiseifen störende Verfärbungen auftreten könnten.



möglichen Terminator: «Wird im Überschuss mit Säure gearbeitet, so wird die Endgruppe mit Alkoholen, wird die Polykondensation mit einem Diolüberschuss durchgeführt, wird endständig mit Essigsäure oder einer längeren Monocarbonsäure abgeschlossen.»<sup>37</sup>

### Morphologie und physikalische Eigenschaften der Polyester-Weichmacher

Die Polyester werden beschreibend klassifiziert als niedrig-, mittel- oder hochviskose Produkte. Da es für sie keine einfache chemische Beschreibung gibt, werden diese Materialien als proprietäre Produkte vermarktet, oft mit einer nur allgemeinen Bezeichnung ihrer chemischen Natur; z.B. «Polymerweichmacherderivat aus Diadipinsäure und Butandiol».<sup>38</sup>

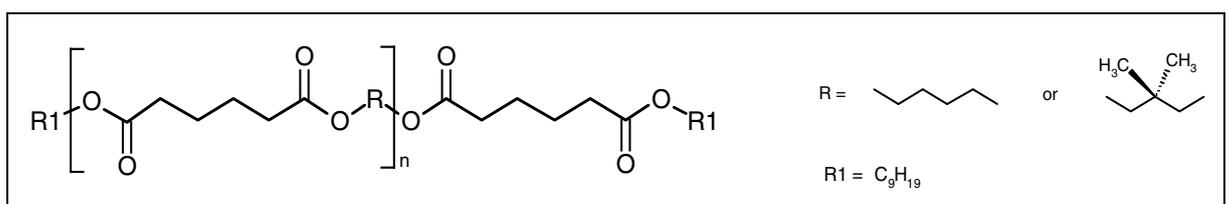
Die Variablen, mit welchen die Zusammensetzung eines Polyesterweichmachers beschrieben werden können, sind die folgenden:

- Die Art des Glycols, der Dicarbonsäure und des Kettenstoppers (Terminators)
- Der Polymerisationsgrad, also das mittlere Molekulargewicht
- Die Molekulargewichtsverteilung

Bei den Polyesterweichmachern handelt es sich immer um lineare Ester, bei denen höchstens die Terminatoren, also die Endgruppen des Kettenmoleküls, Verzweigungen aufweisen. Die Dicarbonsäure, im Monomerezustand verknäuel, ordnet sich durch die Reaktion mit dem Glycol linear an. Die Estergruppe ist starr, der Rest kann bei Verwendung von linearen Säuren nach wie vor knäueln, was die viskose Konsistenz ergibt. Polyester, die mit aromatischen Säuren synthetisiert werden, ergeben hingegen starre Feststoffe (z.B. PET).

### Palamoll 656 als Referenzprodukt für den identifizierten Originalweichmacher

Der im Multiple-Material vorgefundene Weichmacher wurde durch den Vergleich von FTIR-Spektren als ein Adipinsäure-Polyester identifiziert. Eine genauere Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie ergab im Ausschlussverfahren, dass es sich um ein *Palamoll*-ähnliches Produkt handelt. *Palamoll* wird durch BASF hergestellt und ist noch heute im Gebrauch (*Palamoll 654* und *Palamoll 656*). Die beiden *Palamoll*-Produkte werden auf dem Datenblatt als terminiert beschrieben; das heisst, dass die Kettenenden keine OH-Gruppen tragen (s. Grafik 7: R1 = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>).



Grafik 7 Palamoll-Struktur gemäss Datenblatt von BASF

Das durchschnittliche Molekulargewicht der Palamoll-Weichmacher wird mit 5274 g/mol (für *Palamoll 654*) bzw. 6396 g/mol (für *Palamoll 656*) angegeben. Dies bedeutet anhand der oben dargestellten Struktur eine durchschnittliche Anzahl von ca. **22** (*Palamoll 654*) bzw. **27** (*Palamoll 656*) repetierender Monomer-Einheiten. In der älteren Literatur werden die üblichen Molekulargewichte für „Polyester“-weichmacher eher noch tiefer angegeben (850 bis 3500 g/mol).<sup>39</sup> Die Bezeichnung „Oligoester“ wäre demnach treffender.

<sup>37</sup> Felger 1983, S. 633

<sup>38</sup> Wilson 1995, S. 165ff

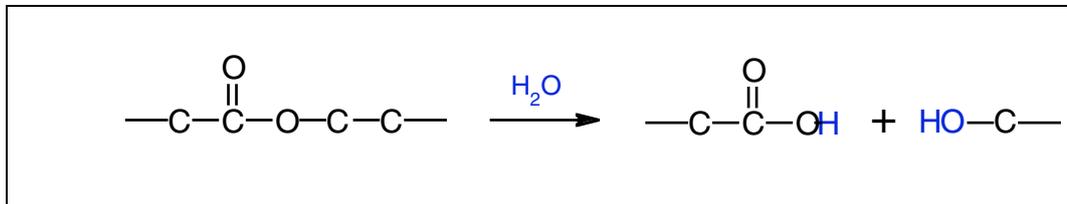
<sup>39</sup> Felger 1986

### Degradation des Polyesterweichmachers<sup>40</sup>

Der Polyesterweichmacher ist verschiedenen Angriffsmechanismen ausgesetzt. Als Hauptursache der Kettenspaltungen ist die Esterhydrolyse zu sehen, die primär durch die Reaktion mit Wassermolekülen verursacht wird und durch freie Säuren katalysiert werden kann, die zum Beispiel bei der PVC-Degradation oder auch bei der Hydrolyse des Weichmachers selbst entstehen (Autokatalyse). Unter dem Einfluss von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere UV, erfolgt ebenfalls Kettenspaltung und Säurebildung. Ferner ist der Angriff durch diffundierenden Sauerstoff von Bedeutung. All diese Prozesse können sich gegenseitig verstärken.

#### *Kettenspaltung durch Hydrolyse*

Die Umkehrreaktion der Kondensation ist die Hydrolyse; das heisst, dass Ester unter Einbau von Wassermolekülen wieder in Säuren und Alkohole gespalten werden können. Dies ist eine der möglichen Abbaureaktionen bei den linearen Polyestern (Grafik 8).

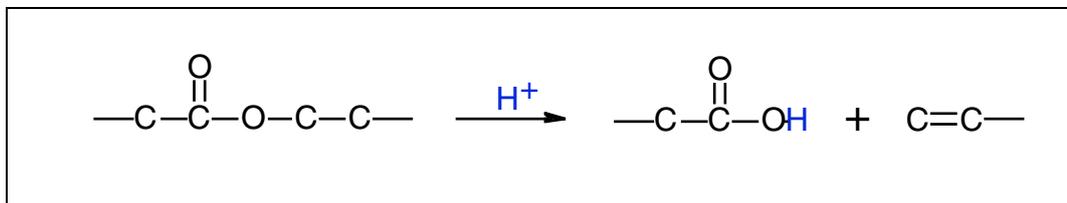


Grafik 8 Polyesterhydrolyse (Ausschnitt aus einer Kette)

Die Voraussetzung für die Diffusion von Wassermolekülen im weichgemachten PVC ist durch die erhöhte Kettenbeweglichkeit gegeben. Gerade Polyesterweichmacher bewirken beim PVC eine besonders hohe Wasseraufnahmefähigkeit. So ist auch die Extraktionsempfindlichkeit von Polyesterweichmachern durch Wasser höher als diejenige von monomeren, hydrophoben Weichmachern wie Phthalaten.<sup>41</sup>

#### *Kettenspaltung durch Saure Hydrolyse*

Bei der Sauren Hydrolyse wird die Kettenspaltung durch ein Proton bewirkt, wobei jedoch nicht Säure und Alkohol entsteht, sondern Säure und ein Molekül mit endständiger C=C-Doppelbindung, wie in Grafik 9 vereinfacht vorgeschlagen.



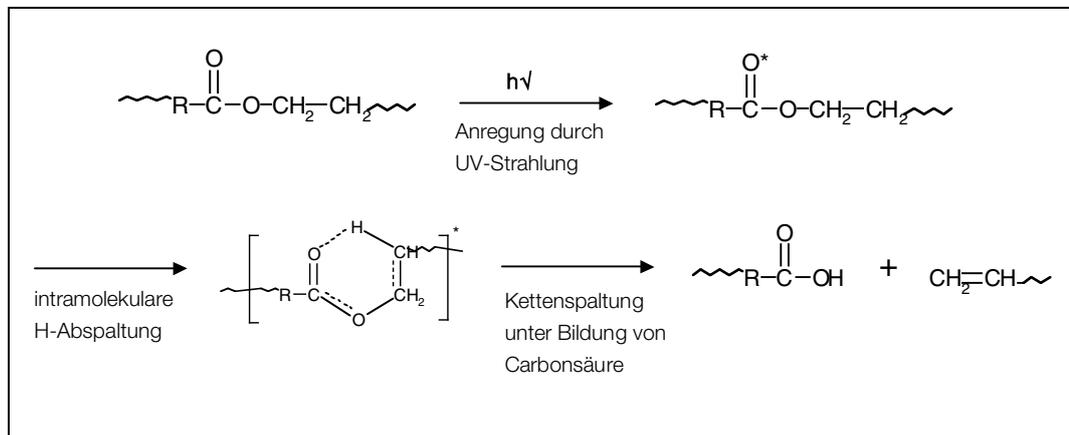
Grafik 9 Saure Polyesterhydrolyse (Ausschnitt aus einer Kette)

<sup>40</sup> Abschnitt teilweise übernommen aus Ryf 2005

<sup>41</sup> Wilson 2001, S. 163

### Kettenspaltung durch UV-Strahlung

Die Bildung von Carbonsäuren unter dem Einfluss von UV-Strahlung erfolgt, indem ein Wasserstoffatom intramolekular abgespalten wird (Grafik 10).<sup>42</sup> Diese Reaktion ist insbesondere bei transparenten Werkstoffen relevant, da hier keine Füllstoffe oder Pigmente vorhanden sind, welche die UV-Strahlung absorbieren könnten.



**Grafik 10** Photodegradation von Polyestern unter Kettenspaltung und Bildung von Carbonsäuren.<sup>43</sup>

### Weitere mögliche Reaktionen

Neben den hydrolytischen können auch Oxidationsreaktionen und die daraus folgende Bildung von Hydroperoxiden eine Rolle spielen.

<sup>42</sup> Sächting 1983, S. 130

<sup>43</sup> Abb. nach Sächting (1983, S. 130)

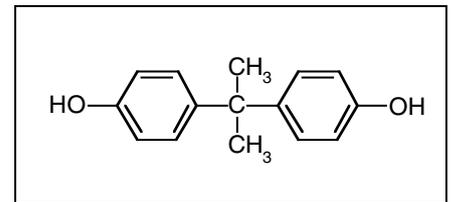
### 8.3 Stabilisatoren

#### Gemischte Metallstabilisatoren

Aus den EDXRF-Analysen kann geschlossen werden, dass in dem Material Barium- und Zink-, aber auch Bleiverbindungen als Stabilisatoren verwendet wurden. Barium/Zinkseifen sind kombinierte Produkte, ihre beiden metallischen Anteile reagieren unterschiedlich und ergänzen sich im Stabilisierungsmechanismus.<sup>44</sup> Bleiseifen gelten vor allem als Thermostabilisatoren für die Verarbeitung und sollen, im Gegensatz zu kombinierten Formulierungen oder Organozinmercaptiden, nur beschränkte Langzeitwirkung besitzen.<sup>45</sup>

#### Bisphenol A

Bisphenol A (Grafik 11) wird/wurde als Antioxidans für Weichmacher eingesetzt; mit Bisphenol bereits vorstabilisierte Weichmacher sind auch heute noch kommerziell erhältlich.<sup>46</sup> Laut Mario Slongo, Leiter der Abteilung Forschung und Entwicklung bei der SIKA, Düringen<sup>47</sup>, wirkt Bisphenol A jedoch nicht als Hydrolyseschutz, sondern ausschliesslich als Antioxidans.



**Grafik 11** Bisphenol A

Er beurteilt seine Eigenschaften ausserdem als unbefriedigend, da es nicht sterisch gehindert ist und selbst zu Vergilbung neigt, indem sich durchkonjugierte Strukturen bilden, sobald das Proton während der Stabilisierungsaktion abstrahiert wird.

---

<sup>44</sup> Zweifel 2001, S. 439ff

<sup>45</sup> Felger 1986, S. 518ff

<sup>46</sup> freundliche Mitteilung von Eva Blazso, Entwicklungsleiterin bei Gurit-Worbla, Ittigen

<sup>47</sup> SIKA Technology, Murtenstrasse, CH-3186 Düringen (FR)

## 9 INTERPRETATION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

### 9.1 Weichmacherhydrolyse als Antriebsmechanismus für die Entmischung

Die Weichmacherprobe aus dem Beuys-Multiple enthält offensichtlich OH-Gruppen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich um ein nicht-terminiertes Polyester handelt, d.h. dass bei der Veresterung keine zusätzlichen Monoalkohole oder Monosäuren als «Kettenstopper» eingesetzt wurden. In diesem Fall wären die Endgruppen der Polyestermoleküle natürlicherweise Hydroxyl- und Säuregruppen. Meistens werden die Polyesterweichmacher jedoch terminiert, um die entstehende Kettenlänge besser kontrollieren zu können.<sup>48</sup>

Der zweite Erklärungsansatz besteht darin, die Anwesenheit von OH-Gruppen als Hinweis auf eine hydrolytische Spaltung von Estergruppen zu interpretieren. Wenn dennoch nicht deutliche Säuregruppen festzustellen sind, so könnte dies damit zu erklären sein, dass ein Teil der abgespaltenen Säuren flüchtig und somit in der Substanz nicht mehr nachweisbar ist.

Der Nachweis von flüchtiger Essigsäure (und der Ausschluss von Vinylacetat als Copolymer) führt jedoch zu Annahme, dass der verwendete Polyesteradipat-Weichmacher Essigsäure abspaltet. In Felger<sup>49</sup> wird erwähnt, dass Polyester manchmal mit dieser monofunktionellen Säure terminiert werden. Eine solch kurzkettige Säure, einmal durch Hydrolyse wieder abgespalten, ist reaktiver und korrosiver als die in heute üblichen Produkten verwendeten, länger-kettigen Terminierungen wie sie beispielsweise in Palamoll vorliegen (s. *Struktur Palamoll, Grafik 7, S. 22*).

Wenn sich die Spektren von ausgewandertem und extrahiertem Weichmacher in Bezug auf Abbauprodukte nicht wesentlich voneinander unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass die Abbauprozesse des Weichmachers nicht erst auf der Oberfläche, sondern bereits im Innern des Materials stattfinden. Die Hydrolyse des Weichmachers kann damit als Antriebsmechanismus für die Entmischung des Systems und die Auswanderung des Weichmachers gewertet werden.

Die PVC-Degradation scheint im Moment für die Entmischungsprozesse weniger relevant zu sein, denn es konnte kein durch Degradationsprozesse des PVC abgespaltenen Chlorwasserstoff (HCl) nachgewiesen werden, und die Objekte weisen (im Moment noch) keine auffällige Verfärbung gegenüber dem Originalzustand auf.

Das Mitauswandern von thermischen oder UV-Stabilisatoren könnte jedoch zur Folge haben, dass das verbleibende Material weniger gut vor oxidativen oder strahlungsschemischen Angriffen geschützt wird und somit in Zukunft schneller degradieren wird.

Als letzte Konsequenz des Weichmacherverlusts ist nicht ein „Davonfließen“ oder „sich Auflösen“ der Objekte zu erwarten, wie von manchen EigentümerInnen befürchtet, sondern immer schwierigeres Handling durch die schmierige Weichmacherschicht und eine zunehmende Versprödung des Materials. Langfristig muss auch mit fortschreitender Dehydrochlorierung des PVC gerechnet werden, was einerseits in einer Dunkelfärbung resultieren wird, andererseits auch eine Gefährdung umliegender Objekte und Materialien mit sich bringt.

Diese Befunde motivieren Versuche zur kurativen Konservierung des Materials.

---

<sup>48</sup> Wilson 1995, S. 161f

<sup>49</sup> Felger 1986, S. 633ff

Das Ziel des experimentellen Teils dieser Arbeit soll es sein, aufgrund der These der Hydrolyse als Antriebsmechanismus einige Methoden zur Hemmung der Weichmacherauswanderung an dem zur Verfügung stehenden Material zu testen. Im Folgenden werden einige literaturbekannte Methoden vorgestellt, die in Bezug auf Weich-PVC-Werkstoffe erforscht und/oder angewendet werden.

## 10 LITERATURBEKANNTE METHODEN ZUR HEMMUNG DER WEICHMACHERMIGRATION

In der industriellen Forschung sind in den letzten Jahrzehnten verschiedenste Methoden und Systeme vorgeschlagen worden, um die Weichmacherauswanderung bei PVC zu unterbinden. Diese Projekte bezogen sich hauptsächlich auf den Bereich der medizinischen und verpackungstechnischen Anwendungen, da der Weichmachertransfer hier als problematisch für die Kontaktmaterialien erkannt wurde. Im medizinischen Bereich geht es dabei um die Kontaminierung von Flüssigkeiten wie Blut oder Serum, die in Beuteln aus Weich-PVC aufbewahrt werden. Bei Verpackungsmaterialien ging es in erster Linie um die Verhinderung des Weichmachertransfers in fetthaltige Lebensmittel.

Die Forschungsansätze sind breit gefächert und handeln sowohl von physikalischen wie chemischen Eingriffen in das Material. Sie werden im Folgenden kurz vorgestellt und teilweise kommentiert. Eine Sammlung von Abstracts einiger Fachartikel zu den verschiedenen Methoden ist im Anhang zusammengestellt.

### 10.1 Erzeugen einer weichmacherfreien Schicht

Seit 20 Jahren ist eine Forschergruppe um J.-L. Tavernet mit dieser Methode beschäftigt.<sup>50</sup> Durch Eintauchen der Folie in ein Lösemittel und anschliessendes Trocknen bei einer definierten Temperatur wird die Weichmacherkonzentration in der obersten Folienschicht verringert. Die Autoren stellen fest, dass sich dadurch die Migration des Weichmachers in Kontaktmedien stark verzögert und formulieren mathematische Modelle der Weichmacherdiffusion.<sup>51</sup> Die Wirksamkeit der Methode wird von der Aktivität des Lösemittels und durch die Zeitdauer der Immersion bestimmt. Die Autoren haben zudem einen Einfluss der Trocknungstemperatur festgestellt.

Im Querschnitt einer solchermassen behandelten Folie ein Konzentrationsgefälle des Weichmachers von innen nach aussen stattfinden. Es ist anzunehmen, dass die äusserste Schicht praktisch weichmacherfrei ist. Da Hart-PVC bei Raumtemperatur kaum zu Sorption von Weichmacher fähig ist, sondern sogar ein gutes Sperrmaterial gegen Weichmacherwanderung gilt,<sup>52</sup> erstaunt das Funktionieren der Methode nicht. Inwieweit das starke Gefälle von weicher nach harter Schicht in einem Material Spannungen zur Folge hat, soll hier als Fragezeichen in den Raum gestellt werden – zumal der Effekt der «Antiplastifizierung» ebenfalls mitbedacht werden muss: Bei einem Weichmacheranteil von unter 10% wird das Material nicht weicher als Hart-PVC, sondern im Gegenteil spröder und härter. Dies erklärt sich dadurch, dass die Polymerketten dank dem Restweichmacher lokal genügend beweglich bleiben, um sich vermehrt in kristallinen Strukturen anordnen zu können; gleichzeitig ist nicht genug Weichmacher vorhanden, um die physikalischen Bindungen zwischen den Polymerketten so stark zu schwächen, dass das System flexibilisiert würde.<sup>53</sup> Bei einer Weichmacherzugabe von 4% wird die maximale Kristallinität erreicht.<sup>54</sup> Durch den höheren Anteil an kristallinen Bereichen wird das Material härter und spröder als es ohne Weichmacherzusatz wäre.

Ob diese Behandlungen bei dem PVC-Material weitere Nebenwirkungen zur Folge haben, können wir nicht beurteilen. Laut den Ergebnissen von Reicherdt<sup>55</sup> nehmen gewisse Weichmacher eine Schutzfunktion gegen die Dehydrochlorierung des PVC-Polymers wahr, indem sie die PVC-Ketten gegen den Angriff von freien Radikalen und anderen Degradationsfaktoren abschirmen. Somit wäre durch einen Weichmacherverlust eventuell auch mit einer beschleunigten Degradation zu rechnen.

---

<sup>50</sup> Taverdet u.a. 1986; Bichara, Taverdet u.a. 1999; Fugit, Taverdet u.a. 2001; Fugit, Taverdet u.a. 2003; Place, Taverdet u.a. 2003

<sup>51</sup> Bichara, Taverdet, Fugit 1999

<sup>52</sup> Thinius 1963, S. 173

<sup>53</sup> Sears, Darby 1982, S. 54/55

<sup>54</sup> Wilson 1995, S. 14 und S. 58

<sup>55</sup> Reicherdt 1983

## 10.2 Überzug (physikalisch gebundene Schutzschicht)

Überzugssysteme sollen zwei Funktionen erfüllen: Einerseits soll die Weichmachermigration durch die Sperrschicht verzögert, andererseits das Substrat vor degradationsfördernden Faktoren wie Feuchtigkeit geschützt werden. Ob die Überzugssysteme gelegentlich auch mit UV-Schutzmittel oder anderen Stabilisatoren ausgerüstet werden, ist uns nicht bekannt.

Die ersten Materialien, die als migrationshemmende Beschichtungen getestet und teilweise angewendet wurden, waren Lacke auf Polyamid-, Acrylat- und Polyesterbasis.<sup>56</sup>, später kamen Polyurethanlacke hinzu. Bis heute haben sich vor allem die 2-Komponenten-Polyurethane und Acrylate gehalten.<sup>57</sup>

In den letzten Jahren wurden differenziertere und neue Systeme entwickelt. Heute sind an erster Stelle organisch-anorganische Hybride zu nennen, welche gut anhaften und in nanoskopischer Schicht aufgebracht werden können. Sie enthalten Strukturelemente sowohl von anorganischen Stoffen (Gläsern, Keramiken, Siliconen) wie organischen Polymeren. Das Fraunhofer Institut für Silikatforschung hat ein solches Beschichtungssystem unter dem Namen «Ormocer®» («*organically modified ceramics*») patentiert;<sup>58</sup> es werden aber laufend weitere organisch-inorganische Hybrid-Beschichtungen entwickelt.<sup>59</sup>

Die Funktion solcher Beschichtungen beschränkt sich nicht auf die Barrierewirkung gegen Weichmacher, sondern kann durch die Auswahl der Strukturelemente und benötigter funktioneller Gruppen in hohem Mass beeinflusst werden. Anwendungen sind beispielsweise der mechanische Schutz (Kratzfestigkeit), Anti-reflexschichten, elektrische Isolation, Antistatik-, oder Antihafschichten und Sensorschichten für Gase.<sup>60</sup>

Die Schichtsysteme können mit üblichen Beschichtungsverfahren wie z.B. Tauch-, Schleuder- oder Sprühbeschichtungen auf die Substrate (Kunststoffe, Metalle, Keramik oder Glas) aufgebracht und thermisch oder mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet werden.

## 10.3 Chemische oder strahlungsinduzierte Modifizierung der Oberfläche

Eine grundsätzlich andere Methode besteht darin, eine chemische Verbindung der Sperrschicht mit dem Substrat durch Modifizieren der Oberfläche und Anbinden der Sperrschichtmoleküle an funktionelle Gruppen der PVC-Oberfläche herzustellen.

Dies kann durch die Substitution funktioneller Gruppen der Oberflächenmoleküle oder durch Aufpfropfen («Grafting») von funktionellen Gruppen mit nachfolgender Vernetzung geschehen. Die Vernetzung wird mittels UV- oder Gammastrahlen, oder durch die Behandlung mit ionisiertem Gas (Plasma- oder Coronabehandlung) induziert.

Da all diese Methoden mit einem Eingriff in die Oberflächenmorphologie und extreme Behandlungsbedingungen verbunden sind, werden sie hier nicht näher verfolgt. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden mit den Abstracts bzw. Literaturtiteln entsprechender Veröffentlichungen in Fachzeitschriften findet sich im Anhang.

---

<sup>56</sup> Frey 1959

<sup>57</sup> freundliche Mitteilung von Peter Gujer, Forschung und Entwicklung, SIKA Technology, Düringen

<sup>58</sup> ISC 2003

<sup>59</sup> z.B. Messori u.a. 2004

<sup>60</sup> ISC 2004

## TEIL III EXPERIMENTELLER TEIL: KURATIVE UND KONSERVATORISCHE EINGRIFFE

Durch die theoretische Auseinandersetzung zeichnete sich bereits ab, dass die Entwicklung einer erfolgreichen Behandlungsmethode aufgrund der grossen Komplexität und Empfindlichkeit des Materials eher unwahrscheinlich sein könnte. Deshalb wurden für den experimentellen Teil verschiedene Strategien gewählt, die mindestens einige neue Erkenntnisse bringen und weitere Forschungsfelder aufzeigen sollten.

### 11 WAHL DER BEHANDLUNGSMETHODEN

Die meisten der in der Forschung und Industrie diskutierten und/oder praktizierten Methoden zur Hemmung der Weichmacherauswanderung sind für die Anwendung an Kunstobjekten nicht geeignet. Einerseits gehen sie von undegradierendem Material aus, andererseits verändern sie oft durch physikalische, chemische oder strahlungschemische Behandlungen die Oberflächenstruktur oder sonstige Integrität des Materials.

Für den experimentellen Teil sollen drei verschiedene Methoden geprüft werden, die mehr oder weniger weit reichende Eingriffe am Objekt beinhalten.

#### 11.1 Chemische Nachstabilisierung

Aus der Interpretation der Analyseergebnisse folgt die These, dass die Hydrolyse des Weichmachers zu Inkompatibilität führt und somit als Antriebsmechanismus der Auswanderung zu werten ist. Ein Projekt des experimentellen Teils wird deshalb dem Versuch gewidmet sein, das Material chemisch zu stabilisieren, indem Hydrolyseschutzmittel eingebracht werden. Diese sollen die chemischen Prozesse, die zur Spaltung der Esterketten führen, umwandeln.

Unseres Wissens ist die Methode der chemischen Nachstabilisierung im konservierungstechnischen Bereich bisher erst an Latexmaterial erfolgreich versucht worden;<sup>62</sup> weiter gibt es einige Erfahrungen in Bezug auf Filmträger (Celluloseacetat)<sup>63</sup>. An Weich-PVC wurde die Methode bisher auch ausserhalb des Bereichs der Konservierung nach unserer Kenntnis noch nie ausprobiert; sie fehlt denn auch bei der Methodenübersicht, und muss ausserdem mit vielen Fragezeichen versehen werden. Es soll immerhin versucht werden, einige dieser offenen Fragen zu beantworten.

#### 11.2 Beschichtung

Die Strategie, das Material mit einer physikalisch oder chemisch gebundenen Schutzschicht zu versehen, um den Weichmacher am Austreten zu hindern, wird das Problem vermutlich nicht lösen, da ja der Weichmacher im Innern hydrolysiert und deshalb das System inkompatibel wird. Vielmehr ist im Gegenteil sogar zu befürchten, dass eine undurchlässige Beschichtung die Degradation bei bereits gealterten Materialien nicht aufhalten, sondern im Gegenteil beschleunigen wird. Wenn saure Spaltprodukte, wie sie bei der Hydrolyse des Weichmachers wie auch bei der Dehydrochlorierung des PVC entstehen, aus dem Material nicht einmal mehr wegflüchten können sondern im Material «eingesperrt» bleiben, so könnten sie die Degradationsprozesse von innen her katalysieren und beschleunigen.

---

<sup>62</sup> Pfenninger 2004

<sup>63</sup> Allen u.a. 1990; Allen u.a. 1992

Dies ist jedoch nur eine Vermutung, und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Beschichtung dennoch eine schützende Wirkung ausüben kann, indem sie die äusseren Faktoren, die zur Hydrolyse führen – in erster Linie Feuchtigkeit aus der Luft – vor dem Eindringen in das Material hindert. Deshalb soll ein solches Beschichtungssystem getestet werden. Da es vor allem um die oben aufgeworfenen Fragen (katalysierte Degradation oder Schutzwirkung) gehen wird, soll nicht ein eigenes Überzugssystem entwickelt werden, sondern ein von der PVC-Industrie zu diesem Zweck verwendeter Lack.

### 11.3 Reinigung

Parallel wird als dritter Untersuchungsstrang die Fragestellung verfolgt, ob und inwiefern eine Reinigung der Objekte negative Nebenwirkungen zur Folge hat. Diese Versuchsreihe ist vor allem auf den praktischen Nutzen für SammlerInnen, GaleristInnen und Museen ausgerichtet, die ihre Beuys-Multiples in gereinigtem Zustand ausstellen möchten.

### 11.4 Exkurs: Präventive versus kurative Stabilisierungsmassnahmen

Im experimentellen Teil wird also unter anderem versucht werden, das Material durch kurative Eingriffe zu stabilisieren. Selbstverständlich stehen auch präventive Massnahmen zur Verfügung, die aber nicht Gegenstand dieser Diplomarbeit sind. Dennoch soll dieser Aspekt kurz andiskutiert werden.

Wenn davon ausgegangen wird, dass der Antriebsmechanismus für die Auswanderung des Weichmachers in der Hydrolyse zu suchen ist, so würde eine präventive Stabilisierungsmassnahme in der Verhinderung des Zutritts von  $H_2O$  bestehen. Die Voraussetzung für die Diffusion von Wassermolekülen im weichgemachten PVC ist durch die erhöhte Kettenbeweglichkeit gegeben. Gerade Polyester-weichmacher bewirken beim PVC eine besonders hohe Wasseraufnahmefähigkeit.<sup>64</sup> Eine Möglichkeit der präventiven Konservierung würde also in der Aufbewahrung in sehr trockenem Klima bestehen. Ein solches könnte zum Beispiel durch Absorbermaterialien (Aktivkohle oder Zeolithe) herbeigeführt werden. Es gibt Zeolithe, die sowohl als  $H_2O$ - wie auch als  $HCl$ -Fänger fungieren, so dass etwaig abgespaltener Chlorwasserstoff aus dem PVC ebenfalls aufgefangen werden könnte. Dieses System der präventiven Konservierung hat allerdings verschiedene Nachteile: Die Objekte müssten in einem dicht abgeschlossenen Behältnis gelagert bzw. präsentiert werden. Dies müsste durch eine entsprechende Vitrine gewährleistet werden. Zudem sind diese Systeme sehr wartungsintensiv: Die Aufnahmekapazität der Absorber ist nicht unbegrenzt; wenn sie aber einmal erreicht ist, werden die Schadstoffe wieder an die Umgebung abgegeben. Dadurch kann es sogar zu erhöhten Konzentrationen der Schadstoffe im abgeschlossenen Raum führen, was die Degradation des Materials von diesem Moment an wiederum beschleunigt. Eine Arbeit von Yvonne Shashoua befasst sich umfassend mit den Vor- und Nachteilen solcher präventiver Konservierungssysteme.<sup>65</sup>

Hier soll der Schwerpunkt auf eine kurative Stabilisierung im Innern des Materials gesetzt werden. Grundsätzlich kann aber sicher gesagt werden, dass das Material bei einem möglichst konstanten Klima mit niedrigen Feuchtigkeitswerten präsentiert und aufbewahrt werden soll.

---

<sup>64</sup> Wilson 2001, S. 163

<sup>65</sup> Shashoua 2001

## 12 WAHL DER ANALYSEMETHODEN

### 12.1 Weichmachergehalt: Massebestimmungen und Extraktion

Eine einfache Möglichkeit, die Veränderung des Weichmachergehalts quantitativ festzustellen, wurde zuerst in der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) vermutet. Bei dieser Methode wird die Probe einem definierten Temperaturprogramm unterworfen (z.B. einer kontinuierlichen Erwärmung bis zum Zersetzungspunkt) und die dabei auftretende Masseveränderung grafisch aufgezeichnet. In einer solchen Kurve wäre der durch die Verdampfung des Weichmachers entstehende Masseverlust als sinkende Linie festzustellen. Es stellte sich jedoch heraus, dass sich diese Methode für das vorliegende Material nicht eignet, da sich in der Kurve die HCl-Abspaltung (ab 240°C) und die Verdampfung von Weichmacher (ab ca. 260°C) überlagern.

Für das Monitoring von Veränderungen des Weichmachergehalts während einer Behandlung wurde deshalb auf einfache Massebestimmung mit einer Analysewaage in normaler Umgebungstemperatur zurückgegriffen. Pro Behandlung wurde jeweils eine statistisch auswertbare Anzahl Proben (5 - 6) in regelmässigen Abständen während der jeweils relevanten Zeitdauer mit der Genauigkeit von  $\pm 0,1\text{mg}$  (0.0001g) gewogen.

Um den Weichmachergehalt direkt zu bestimmen bzw. unter unterschiedlich behandelten Proben zu vergleichen, wurde bei spezifischen Versuchen auch die Methode der Extraktion durchgeführt; aus pragmatischen und Zeitgründen wurde sie während dem experimentellen Teil nur mit dem Lösemittel Aceton ausgeführt, welches einen beträchtlichen Anteil an niedermolekularem PVC mit herauslöst (*s. Teil II, Kap. 7.6, Quantitative Untersuchung des Weichmachergehalts durch Aceton*). Dies war bei den Resultaten zu berücksichtigen; für Vergleichsbestimmungen reichte diese Methode jedoch aus.

### 12.2 Veränderungen von Zusammensetzung und Struktur der behandelten Proben: FTIR

Das behandelte PVC-Material ergibt ein charakteristisches FTIR-Spektrum, bei dem der Weichmacher die auffälligsten Banden bestimmt. Die Polymeranteile werden jedoch durch die Bande mit Peak bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  (Deformationsschwingungen von  $\text{CH}_2$ -Gruppen, welche benachbart zu einem Chlorsubstituenten liegen) und die C-Cl-Streckschwingungen zwischen  $600$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls deutlich definiert; nach Bedarf können die Spektren auf die «1430er-Bande» normiert werden, um z.B. Veränderungen des Weichmachergehalts festzustellen.

Ebenso können mittels FTIR Esterspaltungen nachgewiesen werden, insofern sie zur Bildung von im Material verbleibenden (und nicht flüchtigen) Säure- und Alkoholmolekülen führen. Die Säuregruppen von langkettigen Fettsäuren lassen sich möglicherweise in einer Verbreiterung der Carbonylbande um  $1710\text{ cm}^{-1}$  nachweisen, die OH-Gruppen der Alkohole bei  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ .<sup>66</sup> Allerdings sind die Signale der Säuregruppen schwach und werden wahrscheinlich durch die Carbonyl-Streckschwingungen der Ester überlagert.<sup>67</sup>

---

<sup>66</sup> Socrates 1998, S. 90

<sup>67</sup> ebda

In Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass die gewählten Hydrolyseschutzmittel im FTIR-Spektrum starke charakteristische Banden erzeugen, die im FTIR-Spektrum des Probenmaterials nicht vorkommen; es sind dies die  $\text{-N=C=N-}$ -Schwingungen der Carbodiimide (s. Grafik 13, S. 45). Bei den ausgewählten Stabilisatoren liegen die Peaks bei  $2116\text{ cm}^{-1}$  (Stabilisator 2000) und  $2171\text{ cm}^{-1}$  (Stabilisator 7000). Das Vorhandensein der Stabilisatoren im Querschnitt eines PVC-Probekörpers kann also nachgewiesen und somit das Eindringen des Stabilisator in den Probekörper mittels FTIR überwacht werden.

Für genauere Analysen von Strukturveränderungen oder Änderungen der Zusammensetzung müssten Methoden wie NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry) oder GC/MS (Gaschromatographie/-Massenspektrometrie) angewendet werden. Für die durchgeführten Versuche war FTIR jedoch ausreichend.

### 12.3 Auswandern des Weichmachers im zeitlichen Verlauf: Mikrofotografie

Um das Auftreten von Weichmacher auf der Oberfläche von behandelten Probekörpern im zeitlichen Verlauf zu dokumentieren, wurden die Proben lichtmikroskopisch untersucht und mit der Mikroskopkamera fotografiert. Anhand der Aufnahmen konnten auch Vergleiche zwischen unterschiedlich behandelten Proben gezogen werden.

## 13 TECHNISCHE ANGABEN ZU DEN APPARATIVEN UNTERSUCHUNGEN

In verschiedenen weiteren Vorversuchen hatte sich herausgestellt, dass das Monitoring für die geplanten experimentellen Untersuchungen durch apparative Untersuchungsmethoden zu bewältigen war, die im Kunsttechnologischen Labor der HKB zur Verfügung standen; es sind dies mikroskopische und infrarotspektrometrische Methoden, sowie Massebestimmungen. Im Folgenden werden zunächst die grundsätzlichen Verfahrensweisen bei diesen Analysemethoden und die allgemeine Vorbereitung der Proben beschrieben.

### 13.1 Vorbereitung der Proben

Die zu verwendenden Probenstücke wurden aus einer Postkarte mit der Pappschere zugeschnitten. Die Ränder der Postkarte wurden vorgängig abgeschnitten, das Material wurde beim Schneiden mit einem Stück kupferfreier Aluminiumfolie geschützt, um eine Kontamination mit autokatalytisch wirkenden Metallionen aus dem gusseisernen Pressbalken zu minimieren. Mit einer geringen Kontamination durch das Messer muss dennoch gerechnet werden. Dies ist aber unserer Einschätzung nach gegenüber den treibenden Faktoren der Hydrolyse als vernachlässigbar einzustufen, zumal alle Proben gleich behandelt wurden.

### 13.2 Massebestimmungen

Die Massebestimmungen wurden auf einer Analysenwaage (Mettler AE 163) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\text{ mg}$  ( $0.0001\text{g}$ ) durchgeführt.

### Statistische Behandlung der Resultate

Für die relevanten Versuchsreihen – nicht für alle Vorversuche, da diese nur zur Feststellung von Tendenzen dienten – wurden 5 bzw. 6 Proben pro Reihe gleich behandelt und die Ergebnisse in Exceldateien statistisch ausgewertet. Es wurden jeweils Mittelwert und Standardabweichung berechnet und mittels dem t-Faktor für 95% Konfidenz die Fehlerindikatoren angefügt. Der t-Faktor betrug, 2.776 für 5 Proben (4 Freiheitsgrade) und 2.571 für 6 Proben (5 Freiheitsgrade) pro Reihe.<sup>68</sup>

---

<sup>68</sup> nach Skoog Leary 1996, S. 763f

### 13.3 Mikroskopie, Mikroskopfotografie

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Stereomikroskop (Leica Z16 APO) verwendet; die Fotos wurden mit einer direkt angeschlossenen und mit einem Computer verbundenen Digitalkamera (Leica DFC 320) aufgenommen.

Zu beachten: Die Farben der Proben auf den Mikroskopfotos werden durch die starke Vergrösserung jeweils nicht echt dargestellt.

### 13.4 Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)

Die FTIR-Spektrometrie kann detaillierte Informationen bezüglich der kovalenten Bindungsverhältnisse in Molekülen und damit differenzierte Aussagen über funktionelle Gruppen in Probematerialien liefern.

#### Geräte

Die Messungen wurden auf einem Perkin Elmer System 2000-Interferometer mit IR/VIS-Spiegelmikroskop durchgeführt. Der mit dem Gerät erfasste Bereich reichte von 600 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die vorbereiteten Proben wurden auf einer Diamantscheibe in den Strahlengang des Mikroskops geführt.

#### Probenentnahme und –behandlung

Aus den Probekörpern wurde mit einer Handstanz-Zange<sup>69</sup> (Abb. 14) ein Zylinder des Durchmessers von  $\frac{3}{32}$  inch (2.4 mm) ausgestanzt. Dieser wurde unter dem Mikroskop mit dem Skalpell weiter bearbeitet; je nach Bedarf wurde aus einer bestimmten Tiefe des Querschnitts eine Scheibe ausgeschnitten<sup>70</sup> und diese weiter bis zur benötigten Probengrösse zerkleinert.



Abb. 14 Handstanze ROPER WHITNEY

Die Mikroproben wurden anschliessend auf eine Diamantscheibe platziert und mit einer Edelstahlwalze auf eine für IR durchstrahlbare Schichtdicke (ca. 0.5  $\mu\text{m}$ ) planiert. Die Diamantscheibe diente während der Messung als Probenträger.

#### Behandlung der Spektren

Die Auswertung und Behandlung der Spektren erfolgte mit der Software Spectralite® von Perkin Elmer.

Der Transmissionsmodus wurde, wie dies normalerweise der Fall ist, für die qualitative Auswertung der Infrarot-Spektren verwendet.

Im Gegensatz zur Transmission steht die Extinktion (Absorbance), der negative Logarithmus der Transmission, in direkter Beziehung mit der Konzentration der Stoffkonzentration in der Probe (oder zur

<sup>69</sup> Marke ROPER WHITNEY, Nr. 5, Junior, bezogen bei Kiener & Wittlin, Münchenbuchsee

<sup>70</sup> Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich bei den im Folgenden abgebildeten Spektren um solche, die mit Proben aus der Mitte des Probekörpers genommen wurden.

Dicke der Probe).<sup>71</sup> Für semiquantitative Aussagen wurden die Spektren deshalb im Absorbance-Modus ausgewertet. Um die Spektren für die semiquantitativen Auswertungen untereinander vergleichbar zu machen, wurde jeweils die Basislinie leicht geglättet und begradigt. Die Null-Linie wurde angepasst (absorbance expansion) und die Spektren je nach Bedarf nach einer bestimmten Bande normiert.

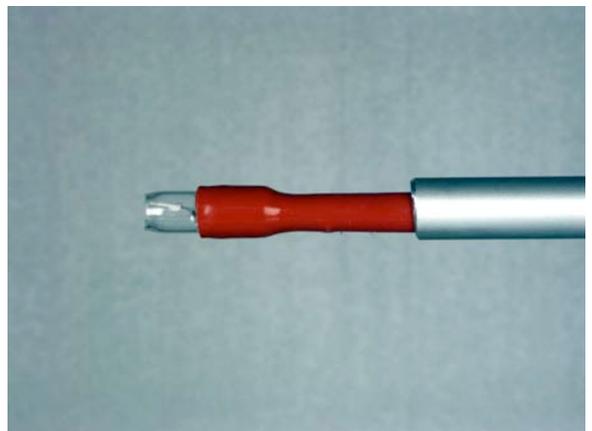
### 13.5 Klimaöfen zur beschleunigten Hydrolyse

Mangels ausreichender Alternativen wurden im Vorfeld des experimentellen Teils marktübliche Umluftöfen zu Klimaöfen umfunktioniert<sup>72</sup>, indem ein externer elektronischer Hochpräzisions-Temperaturregler (KT4, NAIS, Matsushita Electric Works, Ltd.) angeschlossen und ein Sensor (PT100) in den Probenraum geführt wurde,<sup>73</sup> die relative Luftfeuchtigkeit (rF) wurde mit einer gesättigten Natriumchloridlösung nach DIN 50 008 (Teil 1)<sup>74</sup> geregelt. Eine Pyrexschüssel mit der Kochsalzlösung wurde in den Ofen gestellt, das Wasser verdampfte direkt in den Probenraum und stellte dort die entsprechende rF von 75% ein.



**Abb. 15**

Selbst umgebauter «Klimaofen». Die Gitter sind mit Polyester-gewebe bespannt, so dass die Proben eine möglichst kleine und regelmässige Auflagefläche haben.



**Abb. 16**

Der PT100-Temperaturfühler ist in einem kleinen Galskolben geschützt und kann im Probenraum an die gewünschte Stelle bewegt werden.

Das Klima in den Öfen wurde jeweils 2 Stunden lang konditioniert, bevor die mit Polyestergewebe bespannten Gitter mit den Proben hinein geschoben wurden. Es wurde mit einem elektronischen Thermohygrographen überwacht. Dabei wurde festgestellt, dass die Temperatur im hier interessierenden Bereich von 25°C - 60°C auf  $\pm 0.1$ °C stabil blieb, während die relative Feuchtigkeit tendenziell um bis zu 4% zu hoch war; vermutlich weil das System nicht ganz dicht ist.

Ein weiterer Nachteil dieser selbst gebastelten Öfen ist die Tendenz, dass sich an den Ofentüren Kondenswasser niederschlägt, weil sie nicht genügend temperaturisoliert sind: Die Glastüren bleiben durch den Kontakt mit der Aussenluft kühler als die Luft im Innenraum. Die Kondensation ist umso stärker, je höher die Differenz zwischen der Aussen- und der Innenluft ist (s. auch Abb. 34, S. 84).

Die Öfen erwiesen sich aber für die benötigten Zwecke als brauchbar.

<sup>71</sup> [www.emt.ei.tum.de/lehre/praktikum\\_oms/FTIR-Spektroskopie.pdf](http://www.emt.ei.tum.de/lehre/praktikum_oms/FTIR-Spektroskopie.pdf)

<sup>72</sup> mit engagierter Unterstützung von Johannes Gfeller, Dozent Moderne Materialien und Medien, HKB

<sup>73</sup> Eine Anleitung, Schaltpläne, Bilder vom Umbau etc. können bei der Autorin per e-mail bestellt werden.

<sup>74</sup> DIN 1981

## 14 ALLGEMEINE VORVERSUCHE

### 14.1 Versuch zur These der Hydrolyse als Antriebsmechanismus

Um die These der Hydrolyse als Antriebsmechanismus zu überprüfen, wurden die Proben erhöhter Feuchtigkeit und verschiedenen Temperaturen ausgesetzt.

#### Versuchsaufbau

Es wurden Versuche bei 25°C, 35°C, 45°C und 55°C durchgeführt, bei einer Feuchtigkeit von jeweils ca. 75-79% rF. Diese Bedingungen genügten, um die nötigen Erkenntnisse für diesen ersten Vorversuch zu gewinnen.

Anschliessend wurden die Versuche bei den gleichen Temperaturen und trockenen Bedingungen (10 - 40% rF) durchgeführt.

Die Proben wurden nach jeweils 12, 24 und 48 Stunden optisch (makro- und mikroskopisch) geprüft.

#### Resultat

Es zeigte sich, dass mit 75-79% rF schon bei einer Temperatur von 25°C bereits nach 12 Stunden Weichmachertröpfchen auf der Oberfläche der Proben auftraten. Nach 24 Stunden waren diese bereits von blossem Auge deutlich sichtbar. Gegenüber den höheren Temperaturen (bis 55°C) war zumindest in der Anfangsphase kein relevanter Unterschied im Ausmass der Auswanderung festzustellen.

Bei den Proben, die den erhöhten Temperaturen unter trockenen Bedingungen ausgesetzt waren, trat keine Weichmacherauswanderung, sondern lediglich eine mit zunehmender Temperatur und Zeit dunkler werdende Verfärbung ein, welche von der Dehydrochlorierung herrührt, dem bekannten, primär temperaturinduzierten Degradationsprozess des Polyvinylchlorids.<sup>75</sup>

#### Interpretation

Damit scheint sich zu bestätigen, dass die Weichmachermigration im vorliegenden Fall in erster Linie durch die Hydrolyse des Weichmachers ausgelöst wird; die Temperatur spielt eine untergeordnete Rolle. Somit war eine gute Methode gefunden, um die Proben beschleunigten Degradationsbedingungen auszusetzen und die Wirksamkeit entsprechender Gegenmassnahmen zu prüfen.

---

<sup>75</sup> z.B. Felger 1983, S. 300ff; Reicherdt 1983; Shashoua 2001

## 15 VERSUCH DER CHEMISCHEN NACHSTABILISIERUNG: VORAUSSETZUNGEN UND VORVERSUCHE

Bei der Stabilisierung werden wir uns auf den Weichmacher konzentrieren, da die Degradation des PVC-Polymers bezüglich ihrer Rate sowie ihren optischen und chemischen Auswirkungen als vernachlässigbar eingestuft wird. Das entscheidende zu behandelnde Problem ist unserer Einschätzung nach die Hydrolyse des Weichmachers. Dennoch soll die Stabilisierung des PVC-Polymers nicht ganz vernachlässigt werden, da zu befürchten ist, dass die Originalstabilisatoren für das Polymer inzwischen entweder auch verbraucht sind, oder aber eventuell mit dem Weichmacher an die Oberfläche migriert sind. Es werden also neben Hydrolyseschutzmitteln auch PVC-Stabilisatoren einbezogen werden.

Der Versuch der Nachstabilisierung wird sich in zwei Phasen gliedern:

Phase I: Einbringen von Stabilisatoren, Überprüfen ihrer Diffusion in der Polymermatrix

Phase II: Überprüfen der Wirksamkeit der Stabilisatoren

In beiden Phasen ist ein Misserfolg möglich. Es kann sein, dass bereits Phase I scheitert, also das Einbringen der Stabilisatoren nicht möglich ist. Im Folgenden sollen einige der kritischen Faktoren erwähnt werden, die bei den Versuchen einbezogen werden müssen.

### 15.1 Fragestellung

Es soll die Frage beantwortet werden, ob ein nachträgliches Einbringen von Stabilisatoren in das Weich-PVC-Material gelingen kann (Phase I), und ob die eventuell eingebrachten Stabilisatoren tatsächlich eine Schutzwirkung ausüben (Phase II).

### 15.2 Vorbereitung

In diesem Kapitel soll der Entscheidungsprozess für den Versuchsaufbau dargestellt und die Resultate erster Vorversuche präsentiert werden.

#### Grundsätzliche Vorüberlegungen zum Einbringen der Stabilisatoren

Alle Flüssigkeiten, die für den Weichmacher als Lösemittel geeignet sind, wirken bei Weich-PVC als Extraktionsmittel. Gerade wegen der notwendigen Eigenschaft der Weichmacher, gleichzeitig polare und apolare, sowie oft auch polarisierbare Stellen aufzuweisen, ist das Spektrum möglicher Extraktionsmittel sehr breit und umfasst praktisch sämtliche organischen Lösemittel. Dies muss auch bei allfälligen Reinigungsmaßnahmen beachtet werden, wenn Leaching vermieden werden soll, also das unkontrollierte Herauslösen von niedermolekularen Bestandteilen, z.B. Stabilisatoren, verzögertes Herauslösen von Weichmacher durch Restbestände von Lösemitteln im Material, sowie eine Veränderung der makromolekularen Ordnung.

In einem Artikel von Karl Figge<sup>76</sup> wird eindrücklich gezeigt, wie eine umgebende Flüssigkeit in Weich-PVC eindringen und gleichzeitig in gleichem Masse den Weichmacher herauslösen kann. Sowohl das Extraktionsmittel, ein spezielles Öl, wie der Weichmacher der Weich-PVC-Folien waren radioaktiv markiert; so konnten Konzentrationsprofile erstellt und das Eindringen respektive Herauslösen der Substanzen sichtbar gemacht werden. Bei den von Figge gewählten Komponenten und Versuchsbedingungen war der Weichmacher nach 35 Tagen bis auf ca. 10% des ursprünglichen Gehalts ausgeschwemmt worden.

---

<sup>76</sup> Figge 1979

Selbst sehr polare Lösemittel wie Wasser können Weichmacher herauslösen, obwohl es sich bei diesen im Allgemeinen um hydrophobe Substanzen handelt. Das Herauslösen geschieht hier durch Adsorption der kleinen, polaren Wassermoleküle an die Dipole der PVC-Ketten und eine daraus folgende Verdrängung der Weichmachermoleküle aus dem Verbund. Die Zugabe von Alkoholen oder Tensiden zum Wasser fördert diesen Prozess.<sup>77</sup> Bei Polyesterweichmachern kommt hinzu, dass Wasser oder Luftfeuchtigkeit eine Hydrolyse (Spaltung des Moleküls unter Einbau eines Wassermoleküls und Zerlegung in Säure und Alkohol) bewirken kann, wobei die entstandenen freien Säuren den weiteren Abbau katalytisch beschleunigen.<sup>78</sup> Dies ist, wie gezeigt wurde, vermutlich auch bei dem Polyesteradipat der Beuys-Multiples ein wesentlicher Faktor. Für das Einbringen der Stabilisatoren ist ein Einsatz von Lösemitteln dennoch unvermeidlich, da die ausgewählten Stabilisatoren entweder selbst flüssig sind, oder aber gelöst werden müssen, um in das Weich-PVC-System diffundieren zu können.

Es ist schwierig abzuschätzen, ob das Einbringen von Stabilisatoren gelingen kann, ohne gleichzeitig einen wesentlichen Weichmacheranteil herauszulösen oder das Material zu stark zu quellen. Es wird experimentiert werden müssen mit unterschiedlichen Transportmitteln (verschiedene Lösemittel/Weichmacher/Stabilisator-Mischungen) und unterschiedlichen Behandlungsarten bei verschiedenen Temperaturen. Die verwendeten Proben sollen auf morphologische und andere (optische) Veränderungen geprüft werden. Solche sollten nicht auftreten, wenn die Nachstabilisierung von praktischem Nutzen für den Erhalt der Objekte sein soll. Eine weitere Problematik ist bei der Beuys-Postkarte mit der Druckfarbe gegeben. Sie ist empfindlich auf die Behandlungen, da die als Transportmittel für die Stabilisatoren in Frage kommenden Flüssigkeiten für sie als Löse- oder Quellmittel wirken. Aus Zeitgründen wird diese Schwierigkeit im Rahmen dieser Diplomarbeit vernachlässigt werden müssen.

## Wahl der Stabilisatoren

### *Hydrolyseschutzmittel*

Da die Hydrolyse des Weichmachers als primäre Ursache von dessen Auswanderung erachtet wird, sollen spezifische Hydrolyseschutzmittel eingebracht werden. Von der Firma SIKA (Düdingen) wurden uns freundlicherweise zwei Hydrolyseschutzmittel für den Polymerbereich zur Verfügung gestellt. Sie werden von der RASCHIG GmbH in Ludwigshafen produziert und vertrieben.

Es handelt sich um folgende Produkte:

- |                    |   |
|--------------------|---|
| Stabilisator 2000: | Carbodiimid, sterisch gehindert, oligomer, ca. 3000 g/mol, viskose Flüssigkeit, löslich in Polyestern, den meisten Polyolen und anderen organischen Lösemitteln sowie in Wasser |
| Stabilisator 7000: | Carbodiimid, sterisch gehindert, dimer, 362 g/mol, kristallines Pulver, löslich in Polyestern und den meisten organischen Lösemitteln, praktisch unlöslich in Wasser            |

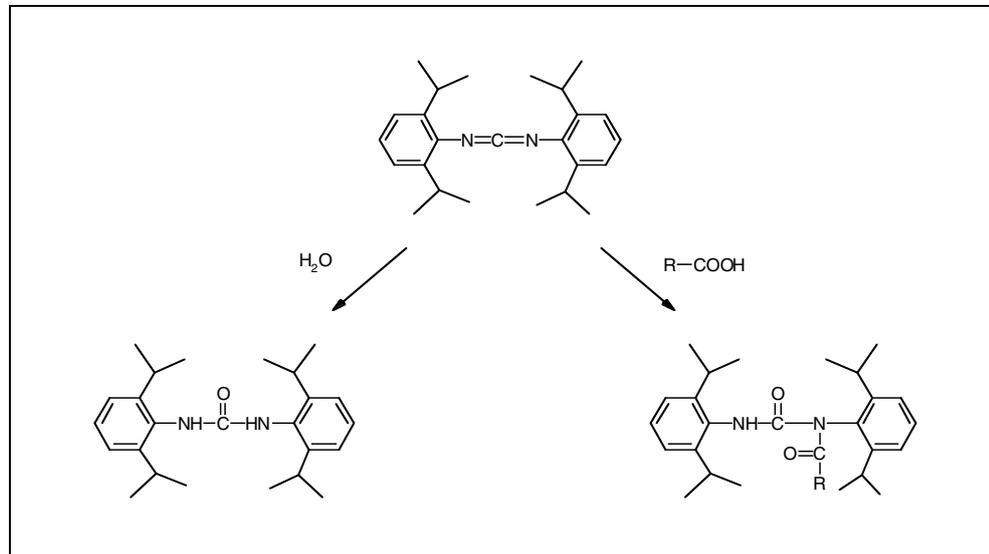
Der in dieser Reihe ebenfalls erhältliche Stabilisator 9000 ist mit einem Molekulargewicht von 20'000-30'000 g/mol zu hochmolekular, als dass eine Migration in das PVC-Material zu erwarten wäre; er wird deshalb ausgeschlossen.

---

<sup>77</sup> Thinius 1963, S. 218

<sup>78</sup> Thinius 1963, S. 202ff

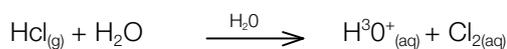
Die Wirkung der dimeren und oligomeren Carbodiimide ist vor allem auf Kurzfristigkeit (während der Verarbeitung von Polymeren) ausgerichtet; dieser Nachteil muss mangels Alternativen für diesen Versuch in Kauf genommen werden. Als Hydrolyseschutzmittel wirken sie, indem sie Wasser und Carbonsäuren abfangen, an die Carbodiimidgruppe addieren und zu stabilen Harnstoffderivaten umlagern (Grafik 12).<sup>79</sup>



**Grafik 12** Funktionsweise der Carbodiimide in Gegenwart von H<sub>2</sub>O (unten links) oder Carbonsäuren (u. rechts).

#### *Thermische Stabilisatoren für PVC*

Es konnte kein durch Degradationsprozesse des PVCs abgespaltener Chlorwasserstoff (HCl) nachgewiesen werden, und die Objekte weisen (im Moment noch) keine auffällige Verfärbung gegenüber dem Originalzustand auf. Die Degradation des PVC kann also im jetzigen Stadium als vernachlässigbar eingestuft werden. Dennoch ist diese Seite auf lange Sicht nicht zu unterschätzen, denn durch die Auswanderung des Weichmachers werden auch Stabilisatoren mit ausgeschwemmt, und langfristig kann die Degradation des PVC wegen HCl-Abspaltung bei feuchten Umgebungsbedingungen auch katalytisch auf die Weichmacherhydrolyse wirken, da HCl in feuchter Umgebung gemäss folgender Gleichung zu flüssiger Salzsäure reagiert:



Deshalb sollen bei einigen Versuchsreihen auch thermische Stabilisatoren eingebracht werden. Der Schwerpunkt wird aber nicht darauf gelegt, und auf aufwändige Untersuchungen zur Diffusion und Wirksamkeit muss verzichtet werden.

Bei den Analysen des Originalmaterials wurde festgestellt, dass wahrscheinlich unter anderem ein Barium-Zink-Stabilisator eingesetzt wurde. Für den Versuch der Nachstabilisierung wird ebenfalls ein Barium-Zink-Stabilisator gewählt. Es handelt sich um das Produkt Lastab DC 261 NF von CIBA-GEIGY, Basel.

Die Metallstabilisatoren wirken, indem sie vom PVC abgespaltenen Chlorwasserstoff durch Substitution binden.<sup>80</sup>

<sup>79</sup> Raschig 2006

<sup>80</sup> Literatur: Felger 1986, S. 518ff; Zweifel 2001, S. 437ff u.a.

### Wahl der Behandlungsart

In ersten Vorversuchen wurden Proben mit verschiedenen Lösemittel/Stabilisator-Gemischen mit dem Pinsel bestrichen, so dass ein geschlossener Feuchtigkeitsfilm auf der Oberfläche zurückblieb. In andere Vorversuchen wurden die Proben in den Behandlungslösungen immerniert. Dabei wurden die Quellung, die Veränderung der Oberflächenmorphologie und das Verhalten der Druckfarbe beobachtet. Es zeigte sich, dass ein einseitiges Bestreichen der Behandlungslösungen keine Ergebnisse bringen kann, da das Lösungsmittel entweder zu schnell verdunstet oder zu wenig Material aufgebracht werden kann.

Die Druckfarbe auf den Postkarten reagiert empfindlich auf alle Behandlungen, da fast alle verwendeten Flüssigkeiten als Löse- oder Quellmittel wirken; allerdings wurde eine etwas verminderte Empfindlichkeit gegenüber polaren (Wasser, Alkohole) und schwächeren polarisierbaren Lösemitteln (Xylen) festgestellt; starke Ketone wie Aceton wiederum lösen die Druckfarbe sofort auf. Das Auftragen des reinen Stabilisators 2000 (viskose Flüssigkeit) bewirkt ebenfalls eine Quellung der Druckfarbe.

### Wahl der Transportmedien für das Einbringen der Stabilisatoren

Bei der Wahl der Transportmittel für das Einbringen der Stabilisatoren wurden folgende Erfahrungen aus Vorversuchen und theoretischen Überlegungen einbezogen:

- Bei Vorversuchen hat sich gezeigt, dass beim Auftragen des reinen flüssigen Stabilisators 2000 selbst bei hohen Temperaturen (die Versuche wurden bei 25°C, 45°C und 65°C durchgeführt) kein Eindringen in das PVC-Substrat erfolgt; der Stabilisator ist offenbar zu hochviskos bzw. zu langkettig und in sich mit zu starken Wechselwirkungen gebunden, um die Oberflächenenergie des PVCs überwinden zu können.
- Ebenso wenig war es möglich, mit einer Mischung von Weichmacher (Palamoll 656) und Stabilisator 2000 ein Eindringen des Stabilisators 2000 zu erreichen.
- Daraus wird geschlossen, dass ein Transportmittel benötigt wird, welches das PVC-Substrat leicht anquillt, um die Energie herabzusetzen, die vom Stabilisator benötigt wird, um sich zwischen die Polymerketten platzieren zu können.
- Der Stabilisator 7000 kann ohnehin nur in Lösung angewendet werden, da er in Form eines kristallinen Pulvers vorliegt.
- Es wird davon ausgegangen, dass als optimales Transportmedium ein Lösemittel gewählt werden muss, in welchem die einzubringenden Stabilisatoren löslich sind, welches das PVC-Substrat schwach und reversibel anquillt, und in dem der Originalweichmacher nur schlecht löslich ist, damit davon möglichst wenig herausgelöst wird.
- Bei der näheren Auswahl müssten die Eigenschaften der Penetration und Retention einbezogen werden. Das Transportmedium sollte relativ rasch penetrieren, jedoch nicht allzu rasch, um dem Stabilisator genügend Zeit zu geben, nachzukommen. Es sollte jedoch möglichst rasch aus dem Substrat wieder abdampfen, also eine niedrige Retention aufweisen. Diese steht (beschränkt) mit dem Dampfdruck des Mediums in Zusammenhang, jedoch vor allem mit der Stärke der Wechselwirkungen, die es mit dem Substrat ausbildet.<sup>81</sup>

---

<sup>81</sup> Masschelein-Kleiner 1981

### Vorversuch Löslichkeit

Um ein geeignetes Transportmedium zu finden, wurden Vorversuche zur Löslichkeit der Stabilisatoren und zum Quellverhalten des Substrates durchgeführt.

### Fragestellung

Es soll ein oder mehrere Lösemittel gefunden werden, welche die einzubringenden Stabilisatoren lösen, den Weichmacher möglichst schlecht lösen und das PVC-Substrat (Originalprobe) leicht anquellen.

### Materialien

Es werden aus verschiedenen Lösemittelgruppen ein oder mehrere Medien ausgewählt. Auf die apolaren Lösemittel (Benzine) wurde verzichtet, da von diesen kein Quellvermögen für das PVC erwartet wurde. Bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen und beim Ethylenglycolmonoethylether wurde die Prüfung wegen zu starker Giftigkeit abgebrochen, nachdem sich herausgestellt hatte, dass sie bezüglich der zu starken PVC-Quellung ohnehin ungeeignet waren.

Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 ersichtlich.

### Versuchsaufbau und Durchführung

Die Löslichkeit der Stabilisatoren wurde unter dem Mikroskop geprüft, indem ein Tropfen des Lösemittels auf einen Tropfen bzw. eine kleine Menge Stabilisator-Pulver gegeben wurde und das Löslichkeitsverhalten beobachtet wurde. Das Quellvermögen für das PVC wurde geprüft, indem kleine Stücke von Originalproben während 2 Stunden im Lösemittel immerniert (eingetaucht) wurden.

### Resultate: Löslichkeiten Stabilisatoren und Quellung PVC

Lösungsmittel			Stabi 2000	Stabi 7000	Lastab	Palamoll 656	PVC (Quellung nach 2 Std)
ohne H-Brücken	Aromaten	Xylen	ja	ja	ja	eher langsam	leicht
		Toluen	ja	ja	ja	eher langsam	leicht
	chlor. KWSt.	Dichlorethan		ja			stark
mit H-Brücken	Alkohole	Ethanol	ja	ja	nein	schlecht löslich	kaum
		Isopropanol	ja	ja	nein	schlecht löslich	kaum
	Ester	Ethylacetat	ja	ja	ja	eher langsam	sehr stark
		Propylacetat	ja	ja	ja	eher langsam	ziemlich stark
	Ketone	Aceton	ja	ja	ja	schnell	sehr stark! stärkstes
		Methyl-Ethyl-Keton	ja	ja	ja	ja	sehr stark
		Isobutylmethylketon	ja	ja	ja	ja	ziemlich stark
Diacetonalkohol		ja	nein	schlecht	ja	sehr leicht	
polar und H-Brücken		Ethylenglycol-monoethylether		nein			kaum

Tabelle 1 Lösemitteltests: Löslichkeit Stabilisatoren und Quellung PVC

### *Schlussfolgerungen, Wahl der Transportmedien*

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass nur die Aromaten (Xylen und Toluol) die oben festgelegten Kriterien des guten Lösevermögens für die Stabilisatoren, der eher schlechten Löslichkeit für den Weichmacher und des geringen Quellvermögens für das PVC-Polymer erfüllen. Die Alkohole Ethanol und Isopropanol quellen die Originalprobe kaum; da sie die anderen Eigenschaften aber erfüllen, wird zumindest eines davon trotzdem in die Vorversuche einbezogen. Es wird für Isopropanol entschieden, da dessen Aktivität gegenüber dem Weichmacher wegen seiner verzweigten Struktur und Längerkettigkeit etwas geringer eingeschätzt wird als die des Ethanols. Zudem greift es die Druckfarbe weniger an.

Die beiden aromatischen Lösemittel sollen bei einem Vorversuch verglichen werden; beide erfüllen die gewählten Kriterien. Das Toluol wird als aktiver eingeschätzt, da es noch kompakter ist als das Xylen, welches einen zusätzlichen  $\text{CH}_3$ -Substituenten am aromatischen Ring aufweist.

### **Wahl der Versuchsbedingungen (Temperatur, rF, Dauer der Behandlung)**

Für die Vorversuche sollen die Behandlungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden ( $25^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  und  $65^\circ\text{C}$ ). Eine Untersuchung von Figge<sup>82</sup> zeigt, dass die Migration von Additiven aus PVC in benachbarte Medien ab einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  signifikant ansteigt. Es ist anzunehmen, dass im umgekehrten Fall (Migration von Additiven in das PVC hinein) dasselbe gilt. Allerdings war in der Untersuchung von Figge nicht weichgemachtes, sondern Hart-PVC Gegenstand des Interesses; da die Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  nahe an den Glasübergangsbereich von Hart-PVC reicht, ist ein signifikanter Anstieg in diesem Bereich nicht erstaunlich. Bei Weich-PVC, dessen Glasübergangstemperatur weit unterhalb der Raumtemperatur liegt, ist kein so deutlicher, abrupter Anstieg der Diffusionsrate zu erwarten. Dennoch vergrössert jede Temperaturerhöhung die Kettenbeweglichkeit der Moleküle und damit die Diffusionsgeschwindigkeit. Bei zu hohen Temperaturen muss aber, insbesondere bei längerer Behandlungsdauer, mit einer zu starken Belastung der Probe bis hin zu Dehydrochlorierungsreaktionen gerechnet werden. Für die eigentlichen Versuche (s. Kap. 16) wird deshalb vorsichtigerweise eine Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  gewählt, lediglich um die Temperatur im Ofen stabil halten zu können.

Die relative Feuchtigkeit (rF) wird für die Vorversuche nicht speziell definiert; sie wird sich je nach Temperatur in den Klimaöfen leicht unterschiedlich einstellen. In einigen Vorversuchen wurde die rF mittels gesättigter Salzlösung auf 75% eingestellt; dies erwies sich aber als wesentlich zu hoch, handelt es sich doch hier um Hydrolysebedingungen, durch welche Prozesse ausgelöst werden, die einen grossen Einfluss auf die Resultate ausüben.

Mit der Behandlungsdauer wird während der Vorversuche experimentiert werden: nach definierten Zeitabständen werden die Proben aus dem Ofen genommen, abgetrocknet und untersucht.

Bei den gültigen Versuchen (s. Kapitel 16) richtet sich die Immersionsdauer nach der Geschwindigkeit der Stabilisator-Diffusion.

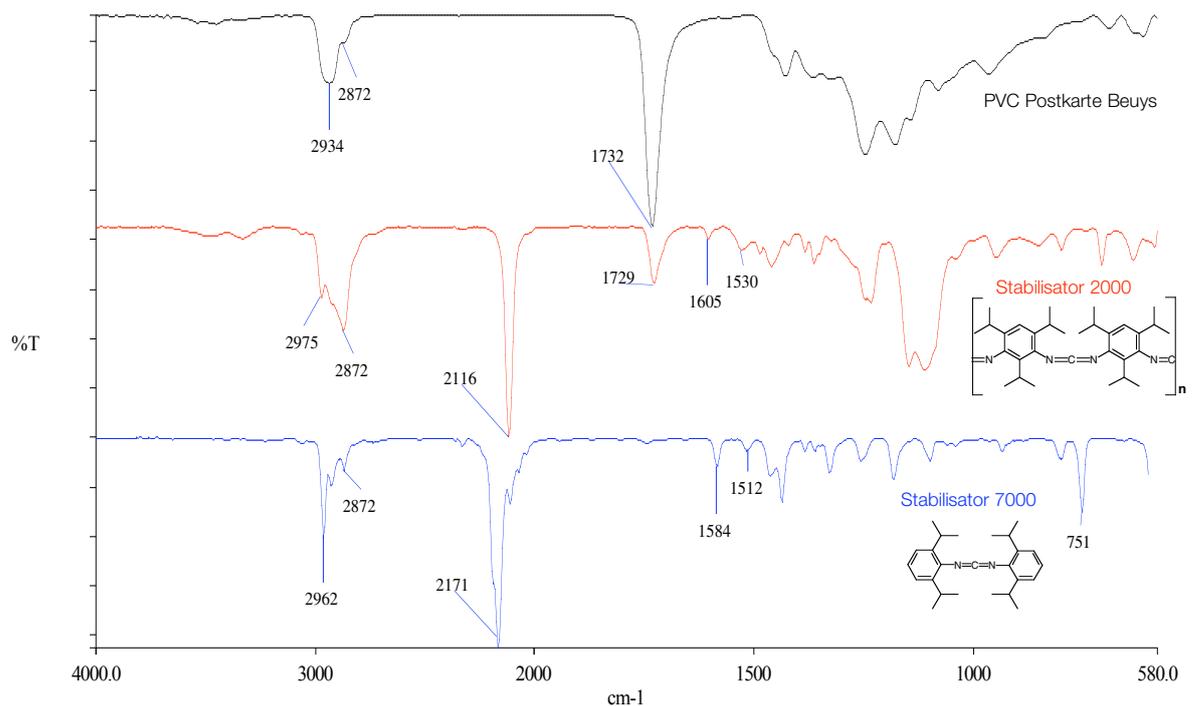
---

<sup>82</sup> Figge 1988, S. 33ff

## Überprüfen der Diffusion der Stabilisatoren

Nach dem Einbringen der Stabilisatoren sollte idealerweise ihre Diffusion im Probenquerschnitt nachgewiesen werden können.

Die verwendeten Stabilisatoren sind dimere bzw. oligomere Carbodiimide, deren N=C=N-Schwingung im FTIR-Spektrum eine scharfe Bande bei ca. 2100 cm<sup>-1</sup> erzeugt, die weder im Spektrum des PVCs noch des Weichmachers vorhanden ist (Grafik 13). An einem Querschnitt-Profil wird es somit möglich sein zu sehen, ob und wie weit die Stabilisatoren eingedrungen sind.



**Grafik 13**

FTIR-Spektren PVC Postkarte Beuys (oben), mit Weichmacher Polyesterdiat (wie Palamoll 656)  
Stabilisator 2000, Hydrolyseschutzmittel, oligomeres Carbodiimid (Mitte)  
Stabilisator 7000, Hydrolyseschutzmittel, dimeres Carbodiimid (unten)

## Überprüfen der Wirksamkeit der Stabilisatoren

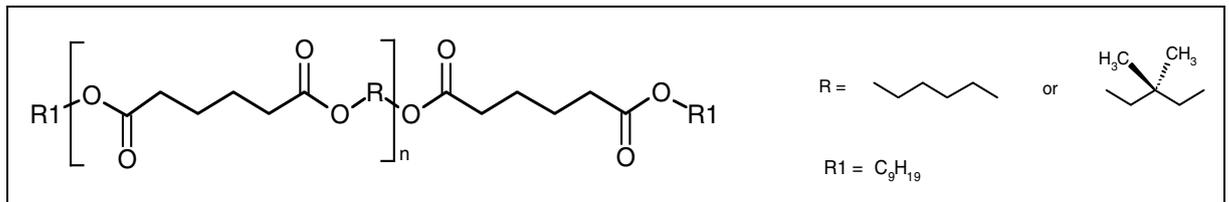
Nach der Behandlung mit der Stabilisatorlösung (Immersion) werden die Proben bis zur Gewichtskonstanz in einem auf 30°C temperierten Ofen gelagert, um das Lösungsmittel abdampfen zu lassen. Anschliessend werden sie in den mit gesättigten Natriumchloridlösungen auf 75% rF eingestellten Öfen bei 45°C Hydrolysebedingungen ausgesetzt.

Die Überprüfung der Wirksamkeit der Stabilisierung erfolgt einerseits optisch/mikroskopisch durch Beobachten und Fotografieren der Entwicklung von Weichmachertropfchen auf der Oberfläche, andererseits durch Massebestimmungen und FTIR.

### 15.3 Angaben zu den verwendeten Materialien für die Versuchsreihe Nachstabilisierung

#### Palamoll 656

Bei Palamoll 656 handelt es sich um ein Polyesteradipat, welches dem Originalweichmacher der Beuys-Multiples sehr ähnlich ist.<sup>83</sup> Es hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 6396 g/mol und ist mit aliphatischen Endgruppen mit 9 C-Atomen terminiert. Die Struktur wird in Grafik 14 noch einmal dargestellt.



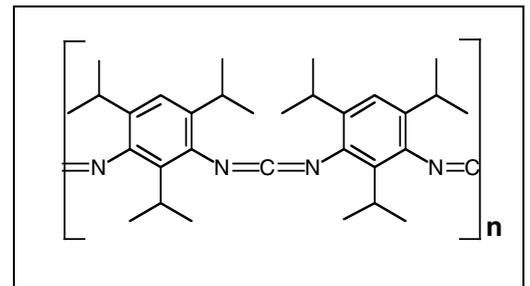
Grafik 14 Palamoll-Struktur gemäss Datenblatt von BASF

#### Stabilisator 2000

Hydrolyseschutzmittel, Carbodiimid, sterisch gehindert, oligomer, viskose Flüssigkeit, Hersteller: Raschig GmbH.

Die hochviskose Flüssigkeit ist gut löslich in Polyester, den meisten Polyolen und anderen organischen Lösemitteln, sowie in Wasser. Das Molekulargewicht beträgt ca. 3'000 g/mol. Als Hydrolyseschutzmittel wirkt er laut Herstellerangaben vor allem kurzzeitig während der Verarbeitung.<sup>84</sup>

Die genaue Strukturformel war beim Hersteller nicht erhältlich; Grafik 15 zeigt die Strukturformel eines hochmolekularen Carbodiimids der gleichen Gruppe.



Grafik 15  
Stabilisator 9000, polymeres Carbodiimid  
Struktur gemäss Datenblatt von Raschig GmbH

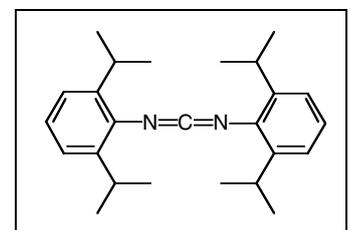
#### Stabilisator 7000

Hydrolyseschutzmittel, Carbodiimid, sterisch gehindert, dimer, kristallines Pulver, Hersteller: Raschig GmbH.<sup>85</sup>

Das kristalline Pulver ist gut löslich in Polyester und den meisten organischen Lösemitteln, in Wasser praktisch unlöslich. Das Molekulargewicht beträgt 362 g/mol, der Schmelzpunkt liegt bei ca. 50°C. Die Hydrolyseschutzwirkung von Stabilisator 7000 ist ebenfalls auf Kurzzeitwirkung während der Verarbeitung ausgerichtet. Laut Herstellerangaben kann es mit der Zeit zu Ausblühungen aus dem Polymer kommen.

Die Strukturformel ist in Grafik 16 dargestellt.

Für Angaben zur Funktionsweise der Carbodiimide im Hydrolyseschutz s. Grafik 12, S. 39.



Grafik 16  
Stabilisator 7000, dimeres Carbodiimid, Struktur gemäss Datenblatt von Raschig GmbH

<sup>83</sup> Ryf 2005; Ryf 2006

<sup>84</sup> Raschig 2006

<sup>85</sup> ebda

### Lastab

Barium-Zink-Stabilisator, Fettsäurebasis (Metallcarboxylat), CIBA GEIGY, Basel

Gelbliche, viskose Flüssigkeit

Gehalt an Ba:  $7.2 \pm 0.5\%$

Gehalt an Zn:  $2.0 \pm 0.3\%$

Phosphit: ca. 25%

Antioxidantien: ca. 5%

### Lösemittel (Transportmedien)

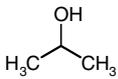
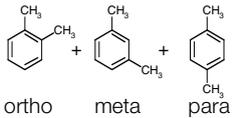
	Struktur	Qualität	CAS-Nr..	R-Sätze S-Sätze
Isopropanol (2-Propanol) Alkohol		purum, 99.9% Fluka Chemie	67-63-0	11-36-67 7-16-24/25-26
Toluen (Toluol) aromatischer Kohlenwasserstoff		zur Analyse $\geq 99.0\%$	108-88-3	11-20 16-25-29-33
Xylen (Xylo) aromatischer Kohlenwasserstoff		zur Analyse, $\geq 97.0\%$ Isomerengemisch Fluka Chemie	1330-20-7	10-20/21-38 25

Tabelle 2 Verwendete Lösemittel für Vorversuche und Versuche

## 15.4 Vorversuche zur Versuchsreihe Nachstabilisierung

Aus den zahlreichen Vorversuchen werden hier die auswertbaren und relevant erscheinenden Resultate einer Auswahl derjenigen Versuche präsentiert, die für das weitere Vorgehen von Bedeutung waren.

### Vorversuch 5: Isopropanol, alle Stabilisatoren, 50°C, 20% rF

Zum einen ist dies der Vorversuch Nr. 5, der mit reinem Stabilisator 2000 sowie mit allen Stabilisatoren und dem Transportmedium Isopropanol durchgeführt wurde.

Die Proben von ca. 2,2 x 2.8 cm wurden während 30 Tagen bei 50°C und ca. 20% rF in den unterschiedlichen Behandlungslösungen immigiert.

Bei diesem Versuch zeigte sich, dass eine Immersion mit dem reinen flüssigen Stabilisator 2000 zu keiner Diffusion des Stabilisators in nützlicher Frist führt. Das zweite wichtige Resultat war, dass selbst der reine Stabilisator 2000, ohne einzudringen, Weichmacher aus dem Substrat löst, und dass der Stabilisator 7000, gelöst in Isopropanol, bis in die Mitte des Probekörpers diffundieren kann. Allerdings sind die Proben nach 30 Tagen Immersion bei 50°C irreversibel gelblich weiss opak verfärbt. Diese Resultate führten zum Schluss, Isopropanol als Transportmedium für die weiteren Versuche auszuschliessen.

### *Fragestellung*

- Ist die Diffusion von Stabilisator 2000 (viskose Flüssigkeit) ohne Transportmedium möglich?
- Ist die Diffusion der Stabilisatoren mit dem Transportmedium Isopropanol möglich?
- Wird durch die Behandlung Weichmacher aus den Probekörpern herausgelöst?

### *Verwendete Materialien, Behandlung*

Probe 0: ohne nichts

Probe 1: Stabi 2000, Lastab

Probe 2: Stabi 2000, Isopropanol

Probe 3: Stabi 2000, Lastab, Isopropanol

Probe 4: Stabi 2000, Stabi 7000, Isopropanol

- Probengrösse: ca. 2.2 x 2.8 cm, ca. 2g
- Immersion in Gläschen
- 50°C, 20% rF
- Dauer bis 30 Tage Immersion, FTIR-Messungen nach 18 und 30 Tagen

### *Vorbereitung*

- Vor und nach Immersion: Trockenreinigung mit Transparentpapier, am Schluss kurz mit Isopropanol
- Akklimatisation 30 Minuten 50°C (Proben und Flüssigkeiten)
- Immersion in Gläschen (50 ml) mit Schraubdeckel

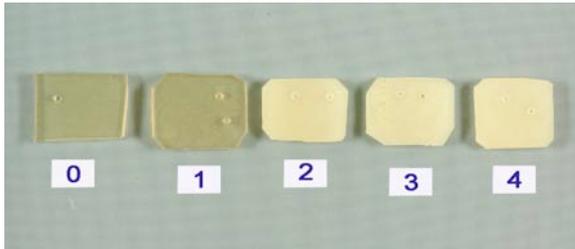
### *Untersuchungen*

- optische Veränderungen
- FTIR Proben
- FTIR Rückstand Immersionslösungen

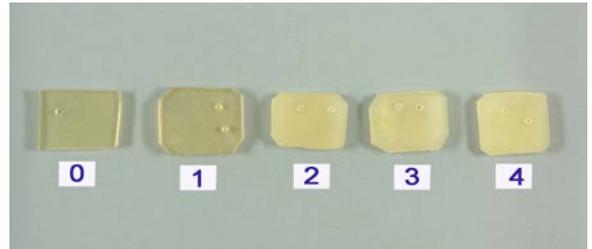
## Resultate

### Optisch

- Nach 18 Tagen sind die in Isopropanollösungen immmergierten Proben opak und gelblichweiss. Diese starke Trübung ist auch nach einem Monat noch nicht verschwunden, schwächt sich nur leicht ab (Abb. 17 und Abb. 18).
- Die Druckfarbe löst sich nicht.



**Abb. 17**  
 Vorversuch 5, alle Proben, nach 30d Immersion (50°C, 20% rRF)



**Abb. 18**  
 Vorversuch 5, alle Proben, nach 30d Immersion (50°C, 20% rF) und nach 30d im Trockenschrank (30°C, 20% rF)

### Resultate, Überblick

Probe	Immersion in	Masse (g)	Masse Probe (g)	Besonderes	FTIR: Diffusion nach 18d? <sup>86</sup>	FTIR: Diffusion nach 30? <sup>87</sup>
0	Blind, ohne nichts		2.5g	Am 17.5.06: feucht bei Kontaktstelle mit Glas		
1	Stabi 2000 + Lastab	6.0 1.0	2.5090g	Flüssigkeit hochviskos, homogen Schrift noch da Probe hell	-	(-)
2	Stabi 2000 + Isopropanol	3.0 9.0	2.1897g	Flüssigkeit homogen Probe gelblichweiss, opak Schrift noch da	-	(-)
3	Stabi 2000 + Lastab + Isopropanol	3.0 0.500 6.0	2.1487g	Fettsäuren sind am Glas hochgeklebter Probe gelblichweiss, opak Schrift noch da	-	(-)
4	Stabi 2000 + Stabi 7000 + Isopropanol	6.0 1.0 12.0	2.2369g	Flüssigkeit homogen Probe gelblichweiss, opak Schrift noch da	ja	ja

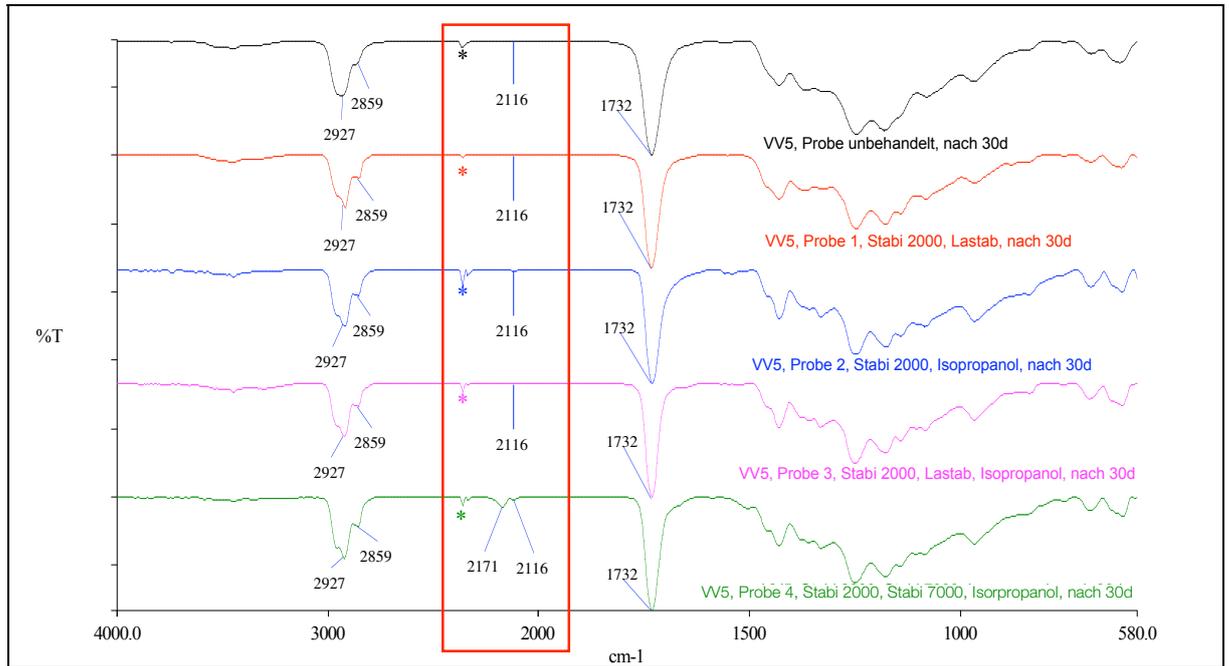
Tabelle 3 Überblick der Resultate von Versuchsreihe 5: optische Beobachtungen, Nachweis von Stabilisator durch FTIR

<sup>86</sup> Die Diffusion der Stabilisatoren wurde durch FTIR-Untersuchungen überprüft. In der zusammenfassenden Tabelle wird aufgeführt, ob in den jeweiligen Spektren die Bande der Carbodiimide nachweisbar ist oder nicht. Die Spektren werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

<sup>87</sup> dito oben

**FTIR**

**Alle Proben, nach 30 Tagen Immersion**



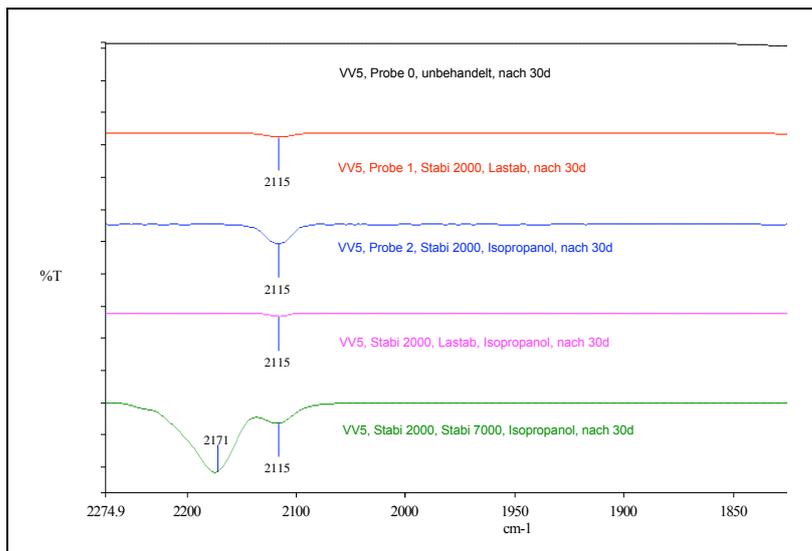
**Grafik 17**

FTIR-Spektren, von oben nach unten: s. Beschriftungen in der Grafik.

Der interessierende Bereich, in welchem sich die Diffusion der Stabilisatoren zeigt, ist mit dem roten Rahmen gekennzeichnet. Für Stabilisator 2000: Bande mit Peak bei 2116 cm<sup>-1</sup>, für Stabilisator 7000: Bande mit Peak bei 2171 cm<sup>-1</sup>.

Der mit \* gekennzeichnete Peak bezeichnet die CO<sub>2</sub>-Bande, die sich aus der Umgebungsluft im Probenraum ergibt und für die Probenspektren von keiner Bedeutung ist.

**Alle Proben Detail, nach 30d Immersion**



**Grafik 18**

FTIR-Spektren: gleiche Proben wie Grafik 17 Detailsicht Stabilisator 2000- und Stabilisator 7000-Bereich

**Ergebnis:**

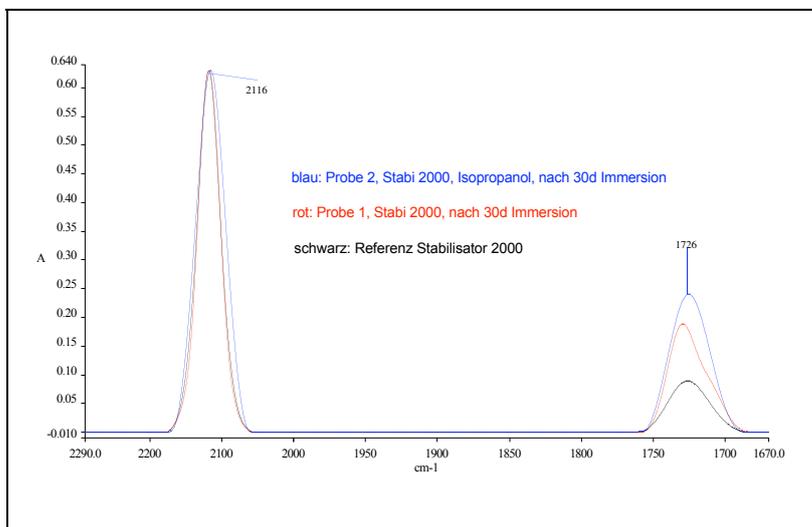
In der Detailansicht des interessierenden Bereichs der N=C=N-Schwingung der Carbodiimide zwischen 2200 und 2100 cm<sup>-1</sup> (Grafik 18) wird besonders deutlich, dass nur der Stabilisator 7000, gelöst in Iso- propanol, messbar eindiffundieren konnte. Bei Probe 2 (Stabilisator 2000 + Isopropanol) ist ebenfalls eine

minimale Carbodiimid-Bande feststellbar, bei den beiden anderen Proben geht diese kaum über das Rauschen des Spektrums hinaus. Der Barium-Zink-Stabilisator scheint die Diffusion des Stabilisators etwas 2000 zu behindern.

#### *FTIR-Spektren der Immersionslösungen nach 30d Immersion (Rückstand)*

Die folgenden Grafiken beantworten die Frage, ob durch die Immersion in den reinen Stabilisator 2000 (Probe 1) bzw. in den Stabilisator 2000, gelöst in Isopropanol (Probe 2) ein gewisser Anteil Weichmacher aus den Probekörpern herausgelöst wird. Die Spektren wurden im Absorbance-Modus auf die Bande des reinen Stabilisators, zwischen 2200 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  normiert. Dadurch konnte die Veränderung der «Esterbande» (Carbonyl-Streckschwingungen zwischen 1650 und 1670  $\text{cm}^{-1}$ ) zwischen der ursprünglichen Immersionslösung und dem Rückstand nach 30 Tagen Immersion verglichen werden. Eine Intensivierung der «Esterbande» bedeutet, dass Weichmacher herausgelöst worden sein muss, da diese Zunahme durch das Polyadipat verursacht sein muss.

#### **Rückstand Immersionslösungen von Probe 2 (Stabilisator 2000, Isopropanol), Probe 1 (Stabilisator 2000), nach 30 Tagen Immersion, Referenz Stabilisator 2000**



**Grafik 19**

FTIR-Spektren des Rückstands der Immersionslösungen von Probe 1 und Probe 2 nach 30d Immersion, verglichen mit der ursprünglichen Immersionslösung (Stabilisator 2000)

In Grafik 19 zeigt sich deutlich, dass bereits die Immersion im reinen Stabilisator 2000 (Probe 1, mittlere Kurve der rechten Bande, rot) ein Herauslösen von Weichmacher aus dem Probekörper zur Folge hat – ohne dass ein signifikanter Anteil an Stabilisator in den Probekörper diffundiert wäre, wie im obigen Abschnitt dargestellt wurde. Ebenfalls ist abzulesen, dass durch das Isopropanol eine noch grössere Menge Weichmacher herausgelöst wird (Probe 2, obere Kurve der rechten Bande, blau). Der Anteil müsste real noch höher sein, da mit dem Isopropanol bei der Immersion doch ein gewisser Anteil Stabilisator 2000 in den Probekörper diffundiert ist, wie sich im obigen Abschnitt zeigte. Durch die Normierung auf die Stabilisatorbande wird das Resultat demnach leicht verschoben.

#### *Schlussfolgerung aus Vorversuch 5*

Isopropanol als Transportmedium wird wegen der optischen Beeinträchtigungen und mangelnden Effizienz nicht mehr verwendet. Ebenso wenig kann reiner Stabilisator 2000 verwendet werden.

## Vorversuch 9: Toluol und Xylen

In Vorversuch 9 werden die beiden Lösemittel Xylen und Toluol als Transportmedien verglichen.

Die Proben von einer Grösse von ca. 2 x 2 cm wurden während 40.5 Stunden bei 30°C und ca. 20% rF in den unterschiedlichen Behandlungslösungen immigriert.

Die Überprüfung der Behandlung erfolgte durch optische Untersuchungen und FTIR-Spektrometrie, sowie Massebestimmungen vor und nach der Immersion.

Die Resultate führen zum Schluss, Toluol als Transportmedium für die weiteren Versuche auszuschliessen und die Immersionslösungen mit Weichmacher (Palamoll 656) anzureichern.

### *Fragestellung*

- Ist von den beiden möglichen Transportmedien Toluol und Xylen eines geeigneter?
- Wie viel Weichmacher wird durch die Behandlung Weichmacher aus den Probekörpern herausgelöst?
- Gibt es optische oder andere Beeinträchtigungen der Proben?

### *verwendete Materialien, Behandlung*

Probe 1: Stabi 2000 + Xylen

Probe 2: Stabi 7000 + Xylen

Probe 3: Xylen

Probe 4: Stabi 2000 + Toluol

Probe 5: Stabi 7000 + Toluol

Probe 6: Toluol

- Probengrösse: ca. 2 x 2 cm, ca. 2 g
- ProbenMasse: ca. 1.5 g
- Stabilisator-Masseanteil: ca. 20 GT; 0.4 g
- Lösemittel (Toluol, Xylen): 400 GT; 8 g
- Immersion in Gläschen
- 30°C, 20% rF
- Dauer der Immersion: 40.5 Stunden
- Dauer der Massebestimmungen nach der Immersion, während Abdampfen der Lösemittel: 28 Tage

### *Vorbereitung*

- Vor und nach Immersion: Trockenreinigung mit Transparentpapier, am Schluss kurz mit Isopropanol
- Immersion in Gläschen (50 ml) mit Schraubdeckel

### *Untersuchungen*

- optische Veränderungen
- FTIR Proben
- FTIR Rückstand Immersionslösungen
- Massebestimmungen während Immersion
- Massebestimmungen nach Immersion, während Abdampfen Lösemittel

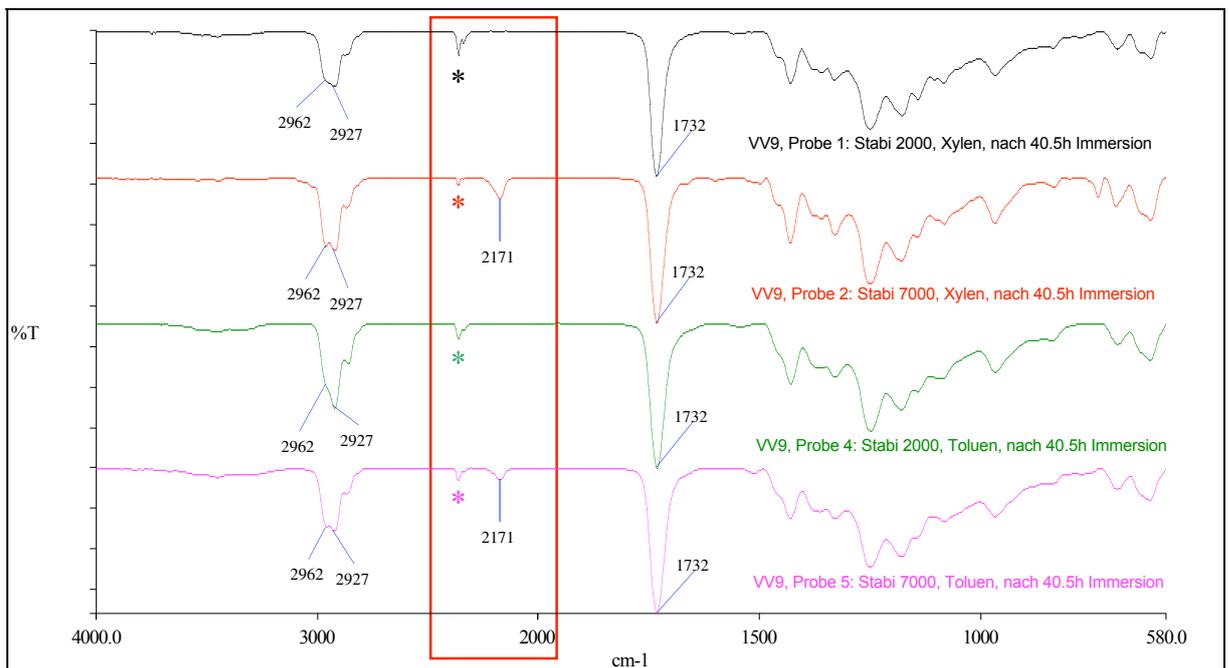
## Resultate

### Optisch

- Die Proben, die in Toluol immigriert waren, sind etwas deformiert, indem sich die Kanten zusammenziehen.
- Die Druckfarbe löst sich bei Toluol relativ schnell ab, Xylen quillt sie und löst sie leicht an.
- Die Farbe der Proben bleibt unverändert

### FTIR

#### Alle Proben mit Stabilisator, nach 40.5 Stunden Immersion



**Grafik 20**

FTIR-Spektren, von oben nach unten: s. Beschriftungen in der Grafik

Der interessierende Bereich, in welchem sich die Diffusion der Stabilisatoren zeigt, ist mit dem roten Rahmen gekennzeichnet. Für Stabilisator 2000: Bande mit Peak bei  $2116\text{ cm}^{-1}$ , für Stabilisator 7000: Bande mit Peak bei  $2171\text{ cm}^{-1}$ .

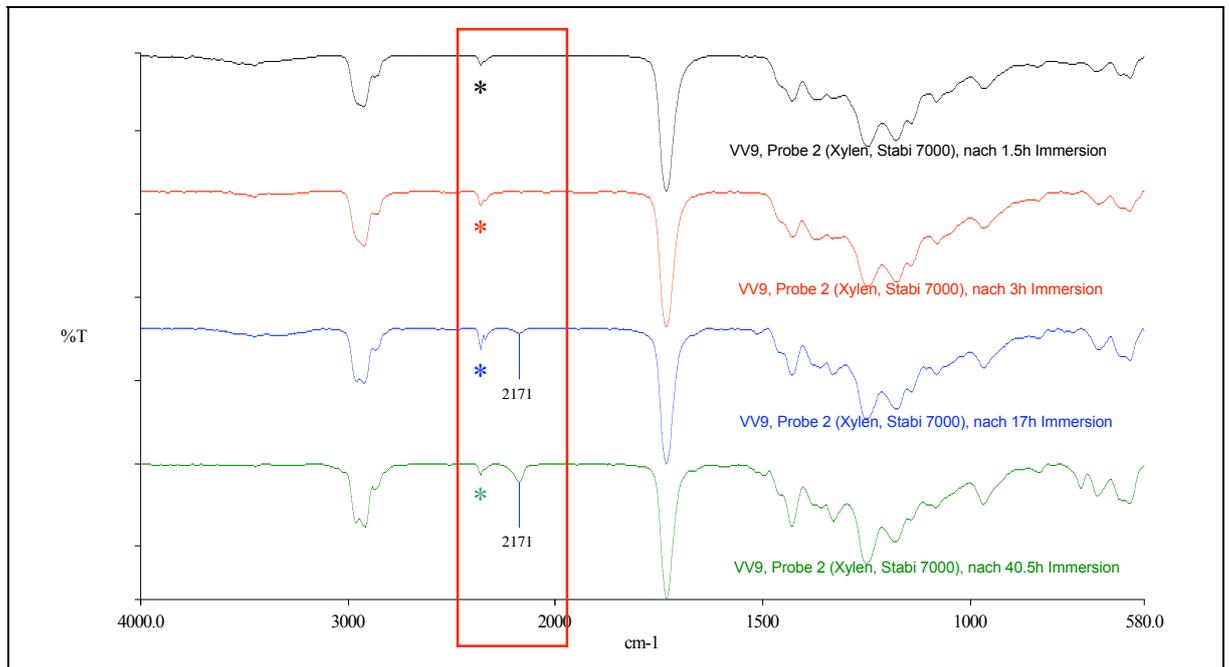
Der mit \* gekennzeichnete Peak bezeichnet die  $\text{CO}_2$ -Bande, die sich aus der Umgebungsluft im Probenraum ergibt und für die Probenspektren von keiner Bedeutung ist.

### Ergebnis:

Grafik 20 zeigt anhand der N=C=N-Schwingung der Carbodiimide zwischen  $2200$  und  $2100\text{ cm}^{-1}$ , dass innerhalb der 40.5 Stunden Immersion nur der Stabilisator 7000, gelöst in Xylen oder Toluol, eindiffundieren konnte. Toluol scheint die Diffusion gegenüber Xylen nicht signifikant zu erleichtern, so weit dies im Transmittance-Modus, der nur für qualitative Beurteilungen der Spektren geeignet ist, gesehen werden kann (die Spektren wurden allerdings vorgängig im Absorbance-Modus auf die PVC-Bande zwischen  $1450$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  normiert). Da Toluol weitere Nachteile zeigt (Auflösen der Druckfarbe; höherer Masseverlust nach Immersion, (S. 53/54) wird es für weitere Versuche ausgeschlossen.

Ein weiterer Vergleich soll das Eindiffundieren des Stabilisators im zeitlichen Verlauf exemplarisch am Beispiel der Probe 2 (Stabilisator 7000, Xylen) zeigen.

**Probe 2 (Stabilisator 7000, Xylen), Diffusion im zeitlichen Verlauf**



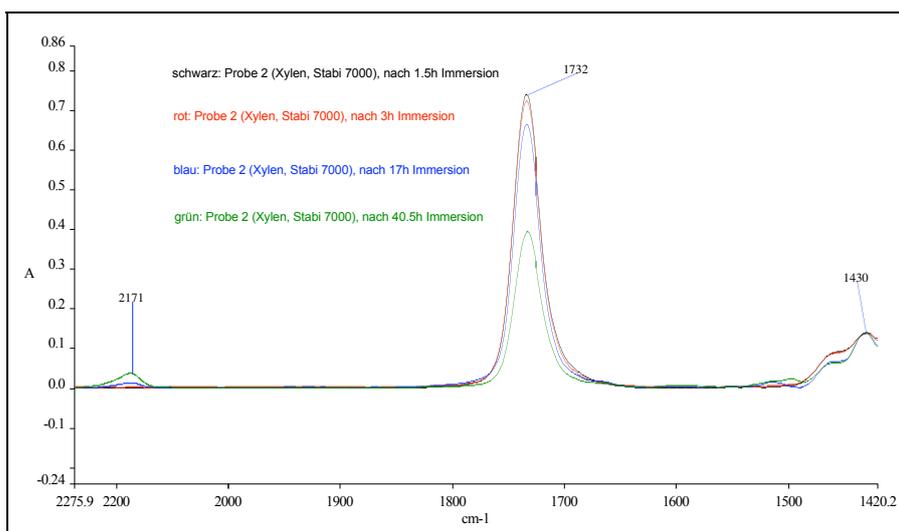
**Grafik 21**

FTIR-Spektren, von oben nach unten: Probe 2, unterschiedliche Dauer der Immersion, s. Beschriftungen in der Grafik.

Der interessierende Bereich, in welchem sich die Diffusion der Stabilisatoren zeigt, ist mit dem roten Rahmen gekennzeichnet. Für Stabilisator 2000: Bande mit Peak bei  $2116\text{ cm}^{-1}$ , für Stabilisator 7000: Bande mit Peak bei  $2171\text{ cm}^{-1}$ .

Der mit \* gekennzeichnete Peak bezeichnet die  $\text{CO}_2$ -Bande, die sich aus der Umgebungsluft im Probenraum ergibt und für die Probenspektren von keiner Bedeutung ist.

**Probe 2 (Stabilisator 7000, Xylen), Diffusion im zeitlichen Verlauf, Detail**



**Grafik 22**

Absorbance-Modus, gleiche Spektren wie Grafik 21: semiquantitativer Vergleich der Stabilisator-Diffusion (Bande bei  $2171\text{ cm}^{-1}$ ) und des Herauslösens von Weichmacher (Bande bei  $1732\text{ cm}^{-1}$ ) im zeitlichen Verlauf

Besonders in der Detailansicht im Absorbance-Modus kann die Zunahme des Stabilisator-Gehalts (Bande bei  $2171\text{ cm}^{-1}$ ) und die gleichzeitige Abnahme der Carbonylgruppen durch Herauslösen des Weichmachers (Bande bei  $1732\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Die Spektren wurden auf die «PVC-Bande» mit Peak bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  (CH-Streckschwingungen benachbart zu einem Chlor-Substituenten) normiert.

## Massebestimmungen

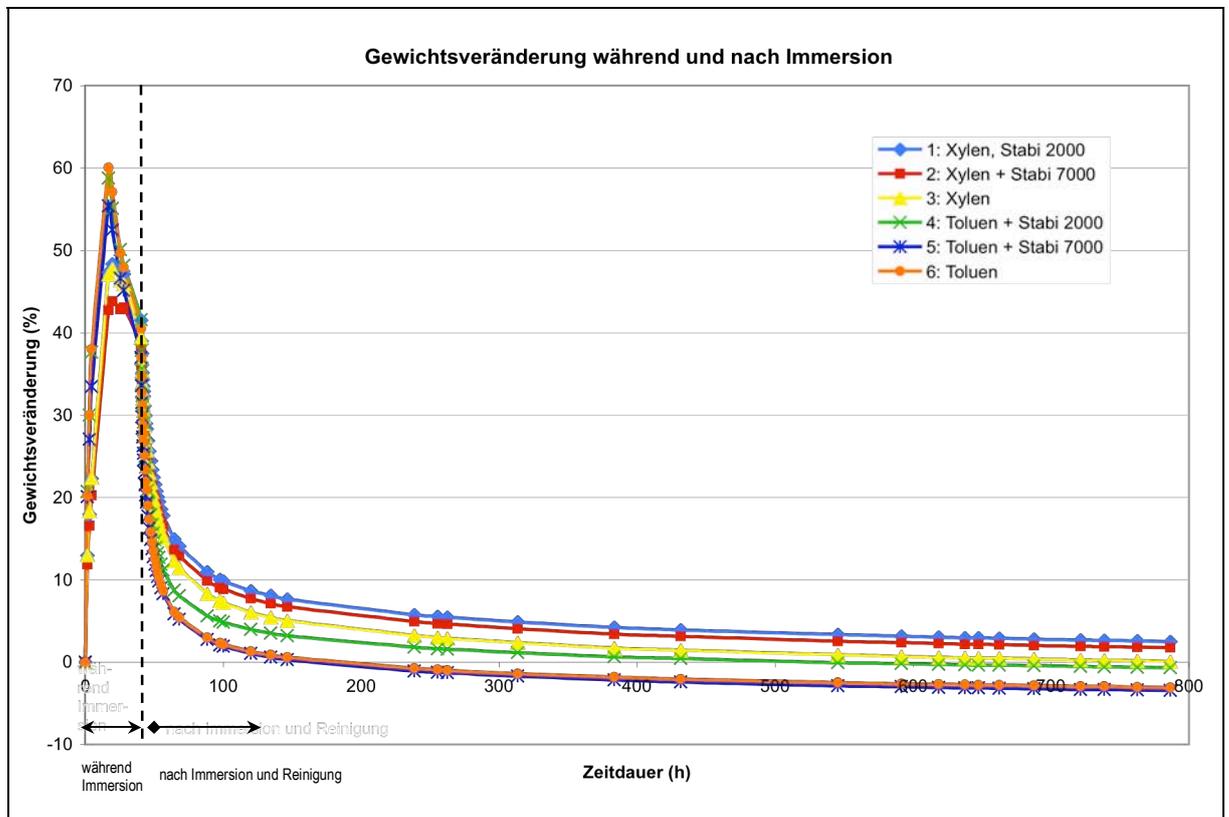
In definierten Zeitabständen (häufiger in der Anfangsphase der Immersion und in der Anfangsphase während des Abdampfens der Lösemittel) wurden die Proben aus der Immersionsflüssigkeit genommen, kurz mit einem Cellulosetuch abgetrocknet und auf der Analysewaage gewogen.

Dadurch wird der Vergleich der Masseveränderungen aller Proben im zeitlichen Verlauf während und nach der Immersion möglich (Grafik 23).

Es kann angenommen werden, dass die Masseveränderung der Probekörper ein zuverlässiger Indikator für den Weichmacherverlust ist.

*Bemerkung:* Für die Vorversuche wurden jeweils nur Einfachbestimmungen vorgenommen (1 Probe pro Behandlungslösung).

*Übersicht, alle Proben während und nach Immersion (nach Immersion ≈ Abdampfen Lösemittel)*



**Grafik 23**

Masseveränderung in Prozent während und nach Immersion, alle Proben (s. Bezeichnungen in der Grafik).

Links der gestrichelten Linie ist die Zeitdauer der Immersion (40.5 Stunden), rechts die Zeitdauer nach der Immersion (ca. 750 Stunden, 31 Tage) dargestellt. Die Gewichtskonstanz der Proben ist nach 31 Tagen noch nicht ganz erreicht.

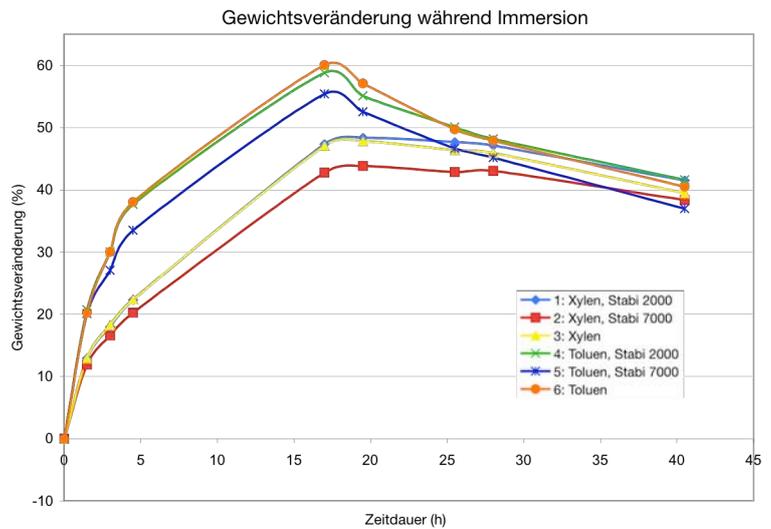
## ***Ergebnis:***

Während der ersten ca. 20 Stunden während der Immersion nehmen die Probekörper bis zu 60% (Probe 6: Toluene) an Masse zu; anschliessend erfolgt noch während der Immersion ein Masseverlust.

Nach der Immersion, während dem Abdampfen der Lösemittel, verlieren alle Proben, die mit Toluenehaltiger Immersionslösung behandelt waren, am meisten Masse. Am wenigsten Masse verlieren relativ gesehen diejenigen Proben, die in Immersionslösungen mit Stabilisator 2000 behandelt wurden.

Detail: Gegenüberstellung **während Immersion** (Grafik 24) und **nach Immersion, während Abdampfen**, (Grafik 25), alle Proben

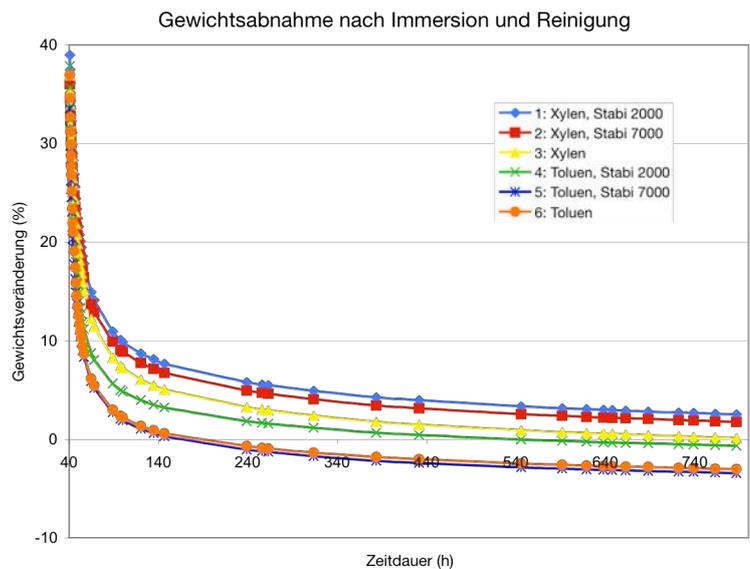
Um die Entwicklung der verschiedenen Proben besser sichtbar zu machen, werden in Grafik 24 und Grafik 25 die Masseveränderung während der Immersion und die Masseabnahme nach der Immersion, während dem Abdampfen der Lösemittel, getrennt dargestellt. Die Skalierung der Achsen ist dadurch unterschiedlich.



**Grafik 24** Masseveränderung während Immersion, Zeitdauer 40.5 h.  
 Alle Proben (s. Beschriftungen in der Grafik)

Aus Grafik 24 wird ersichtlich, dass die Probekörper, die in Toluol-haltigen Immersionslösungen behandelt wurden, während der ersten ca. 17 Stunden Immersion zuerst eine stärkere Massezunahme als die anderen erfahren, um dann wiederum, noch während der Immersion, stark an Masse zu verlieren.

Nach der Immersion sind es ebenfalls die in Toluol-immernierten Proben, die den grössten Masseverlust verzeichnen (Grafik 25).



**Grafik 25** Masseveränderung nach Immersion, während Abdampfen der Lösemittel; Zeitdauer ca. 750 Stunden (ca. 31 Tage).  
 Alle Proben (s. Beschriftungen in der Grafik)

#### Schlussfolgerung aus Vorversuch 9

Toluol scheidet aus verschiedenen Gründen als mögliches Transportmedium aus:

- Die Druckfarbe löst sich darin
- Die Probekörper sind nach der Immersion leicht deformiert, indem sich durch den Substanzverlust die Kanten zusammenziehen
- Das Herauslösen von Weichmacher ist ausgeprägter als bei Xylen
- Gleichzeitig kann nicht eine grössere Menge Stabilisator eingebracht werden.
- Da bereits während der Immersion ein beträchtlicher Masseverlust eintritt, werden die Immersionslösungen für die weiteren Versuche mit Weichmacher (Palamol 656) angereichert.

## 16 VERSUCH DER CHEMISCHEN NACHSTABILISIERUNG: DURCHFÜHRUNG UND RESULTATE

### 16.1 Verwendete Materialien im Überblick

(s. auch Kap. 15.3, Angaben zu den verwendeten Materialien, S. 44)

Aufgrund der Erfahrungen in den Vorversuchen, bei denen ein beträchtlicher Masseverlust während der Immersion festgestellt worden war, wurde entschieden, die Behandlungslösung mit 50 Gewichtsteilen Palamoll 656 (Weichmacher) anzureichern.

Xylen	aromatisches Lösungsmittel
Palamoll 656	Weichmacher, Polyesteradipat, BASF
Stabilisator 2000	Hydrolyseschutzmittel, Carbodiimid, oligomer, flüssig, Raschig GmbH
Stabilisator 7000	Hydrolyseschutzmittel, Carbodiimid, dimer, kristallines Pulver, Raschig GmbH
Lastab	Barium/Zink-Stabilisator, CIBA-GEIGY

### 16.2 Vorbereitung der Proben

Es wurden 6 Probenreihen vorbereitet. Zwecks statistischer Auswertung wurden pro Probenreihe je sechs Proben gleich behandelt; insgesamt wurden also 36 Probekörper zugeschnitten. Die Anzahl der Probenreihen erklärt sich aus den verschiedenen Behandlungen:

Reihe 0(a):	Behandlung mit Xylen und Palamoll 656
Reihe 1:	Behandlung mit Xylen, Palamoll 656, Stabilisator 2000
Reihe 2:	Behandlung mit Xylen, Palamoll 656, Stabilisator 2000, Lastab
Reihe 0(b)	Behandlung mit Xylen und Palamoll 656
Reihe 3:	Behandlung mit Xylen, Palamoll 656, Stabilisator 7000
Reihe 4:	Behandlung mit Xylen, Palamoll 656, Stabilisator 7000, Lastab

Die Proben, aus Postkartenmaterial geschnitten wie unter *Kapitel 13.1, S. 33* beschrieben, hatten eine Grösse von 2 x 2 cm, die durchschnittliche Anfangsmasse betrug ca. 1.5 g. Die Probekörper wurden gereinigt (trocken und durch kurzes Abspülen mit Isopropanol); dabei wurde die Druckfarbe absichtlich entfernt. Ihr Verbleiben hätte die Messresultate verfälscht, da sie sich während der Behandlung mit Lösemittel ohnehin sukzessive abgelöst hätte.

### 16.3 Phase I: Einbringen der Stabilisatoren

#### Vorbereiten der Immersionslösungen

Die Immersionslösungen wurden in Gläschen (50 ml Volumen) mit Schraubdeckel vorbereitet. Die Menge der eingebrachten Stabilisatoren, Weichmacher und des Lösemittels wurde anhand von Erfahrungen aus den Vorversuchen wie folgt festgelegt (GT = Gewichtsteile):

Probe	100 GT
Palamoll 656	50 GT
Stabilisator 2000	20 GT
Stabilisator 7000	20 GT
Lastab	20 GT
Xylen	600 GT

Für jede Probe wurde der genaue Masseanteil für jeden Bestandteil der Lösung ermittelt, abgewogen und in ein Gläschen gefüllt. Es wurden also für jede der 6 Versuchsreihen 6 Gläschen vorbereitet, insgesamt 36.

*Komponenten der Immersionslösungen für die 6 Versuchsreihen*

- Reihe 0(a): Xylen und Palamoll 656
- Reihe 1: Xylen, Palamoll 656, Stabilisator 2000
- Reihe 2: Xylen, Palamoll 656, Stabilisator 2000, Lastab
- Reihe 0(b) Xylen und Palamoll 656
- Reihe 3: Xylen, Palamoll 656, Stabiilisator 7000
- Reihe 4: Xylen, Palamoll 656, Stabilisator 7000, Lastab

Die Probenreihen 0(a) und 0(b) dienten als Referenzen, indem sie keinem Stabilisator, sondern nur Lösungsmittel und Weichmacher ausgesetzt waren.

*Genaue Masseangaben der einzelnen Proben und Komponenten (Mittelwerte aus jeweils 6 Proben)*

Probe Nr.	Anfangsmasse Probe 100 GT (g)	Palamoll 656 50 GT (g)	Stabilisator 2000 20 GT (g)	Stabilisator 7000 20 GT (g)	Lastab 20 GT (g)	Xylen 600 GT (g)
0(a)	1.5181 (±0.0204)	0.760				9.110
1	1.5171 (±0.0172)	0.759	0.303			9.103
2	1.5192 (±0.0141)	0.760	0.304		0.304	9.115
0(b)	1.5143 (±0.0093)	0.757				9.086
3	1.5056 (±0.0140)	0.753		0.301		9.034
4	1.5245 (±0.0202)	0.762		0.305	0.305	9.147

Tabelle 4 □ Übersicht Mittelwerte der Massen aller Proben und der Komponenten der Behandlungslösungen

**Immersion**

Die Immersion erfolgte in den Gläschen mit geschlossenem Deckel und im Klimaofen bei 30°C. Diese leicht erhöhte Temperatur wurde gewählt, um sie während der ganzen Dauer stabil halten zu können (die Öfen sind auf Kühlung nicht ausgerichtet). Auf eine höhere Temperatur wurde verzichtet, da sie zwar zu einer schnelleren Diffusion der Stabilisatoren geführt hätte, jedoch ebenfalls zu einem schnelleren Herauslösen des Weichmachers und zu einer ungewollten Belastung des Probenmaterials.

**Regelmässiges Überprüfen der Diffusion der Stabilisatoren**

Jeweils ein Probekörper jeder Reihe wurde in definierten Zeitabständen, gleichzeitig mit den Massebestimmungen der übrigen Proben, einer FTIR-Untersuchung unterzogen, um zu überprüfen, ob und wie tief der Stabilisator im Querschnitt der Probe diffundiert war. Zu diesem Zweck wurde mit der Handstanze (s. S. 34) ein Zylinder aus dem Probekörper gestanzt und jeweils in 4 verschiedenen Tiefen (Oberfläche, unter Oberfläche, zwischen Oberfläche und Mitte, Mitte) mit dem Skalpell eine Mikroprobe ausgeschnitten, um ein FTIR-Spektrum einzumessen. Die Messtiefen im Querschnitt betrug ca. 0 mm (Oberfläche), 0,5 mm, 1mm, 1,5 mm (Mitte).

### Dauer der Immersion

Sobald im FTIR-Spektrum festgestellt werden konnte, dass der Stabilisator bis in die Mitte der Probe diffundiert war, wurden die Probenkörper aus der Immersionslösung genommen, kurz abgetrocknet und auf einen mit Polyestergerewebe bespannten Rahmen gelegt. Die Dauer der Immersion richtete sich also danach, wie lange die Stabilisatoren brauchten, um bis in die Mitte des Probekörpers zu diffundieren; sie betrug für die Versuchsreihen mit dem höhermolekularen Stabilisator 2000 (Reihe 1, Reihe 2) 93 Stunden, für diejenigen mit dem Stabilisator 7000 (Reihe 3, Reihe 4) lediglich 18 Stunden. Die jeweiligen Referenzproben, die nur mit Xylen und Weichmacher behandelt worden waren, wurden jeweils gleich lang in der Lösung belassen, um sie in der Auswertung vergleichen zu können.

### Massebestimmung

In definierten Zeitabständen wurden die Proben während der Immersion jeweils aus der Lösung genommen, kurz auf ein Cellulosepapier gelegt, um das oberflächliche Lösemittel abdampfen zu lassen, und auf einer Analysewaage<sup>86</sup> die Masse bestimmt (Genauigkeit +/- 0.1 mg). Die Zeitabstände waren die folgenden: 0.5; 1.5; 3; 6; 12; 18; 24; 48; 66; 78; 93 Stunden. Bei den Versuchsreihen mit dem Stabilisator 7000 (und der entsprechenden Referenzreihe) konnte die Immersion bereits nach 18 Stunden beendet werden, da im FTIR-Spektrum bis in die Mitte des Querschnitts Stabilisator festgestellt wurde. Nach der Immersion wurde die Massebestimmung während dem Abdampfen des Lösemittels aus dem Probekörper fortgesetzt.

### Abdampfen des Lösungsmittels

Bevor die Proben den Hydrolysebedingungen in den Öfen ausgesetzt wurden, wurden sie so lange auf mit Polyestergerewebe bespannten Rahmen im 30°C warmen Ofen gelagert, bis sie praktisch keine Masse mehr verloren. Aus Zeitgründen standen jedoch für die Versuchsreihen mit Stabilisator 2000 maximal 3 Wochen dafür zur Verfügung. Bei den Versuchsreihen mit Stabilisator 7000 war etwas mehr Zeit vorhanden gewesen, da sie bereits nach 18 und nicht erst nach 93 Stunden aus der Immersionslösung genommen worden waren. Bei ihnen war eine gute Gewichtskonstanz erreicht; bei den Versuchsreihen mit Stabilisator 2000 leider noch nicht eine vollständige. Dadurch könnte eventuell die Vergleichbarkeit etwas in Frage gestellt sein.

Während der ganzen Zeitdauer des Abdampfens wurden ebenfalls wieder nach definierten Zeitabständen Massebestimmungen durchgeführt.

Vor Beginn der Hydrolyse (Phase II) wurde zum Schluss von jeder Probenreihe erneut je ein FTIR-Spektrum eingemessen.

---

<sup>86</sup> Mettler AE 163

## 16.4 Phase II: Überprüfen der Wirksamkeit der Behandlung

Behandelte und unbehandelte Proben werden den in den Vorversuchen definierten Hydrolysebedingungen ausgesetzt, um die Wirksamkeit der Stabilisierung zu überprüfen.

Die relative Feuchtigkeit wurde mittels gesättigten Natriumchloridlösungen nach DIN 50 008 auf 75% eingestellt, die Temperatur wurde auf 45°C geregelt.

Während der Dauer der Hydrolyse wurden in definierten Zeitabständen Massebestimmungen durchgeführt, sowie FTIR-Spektren eingemessen.

## 16.5 Auswertung Phase I: Einbringen von Stabilisatoren

### Optisch: Veränderung von Morphologie und Geometrie der Proben

Während der ganzen Dauer der Behandlung konnte optisch und mikroskopisch keine Veränderung der Probekörper festgestellt werden.

Eine haptische Überprüfung der Elastizität ergab allerdings, dass die Probekörper nach der Immersionsbehandlung weniger flexibel schienen als die unbehandelten Proben.

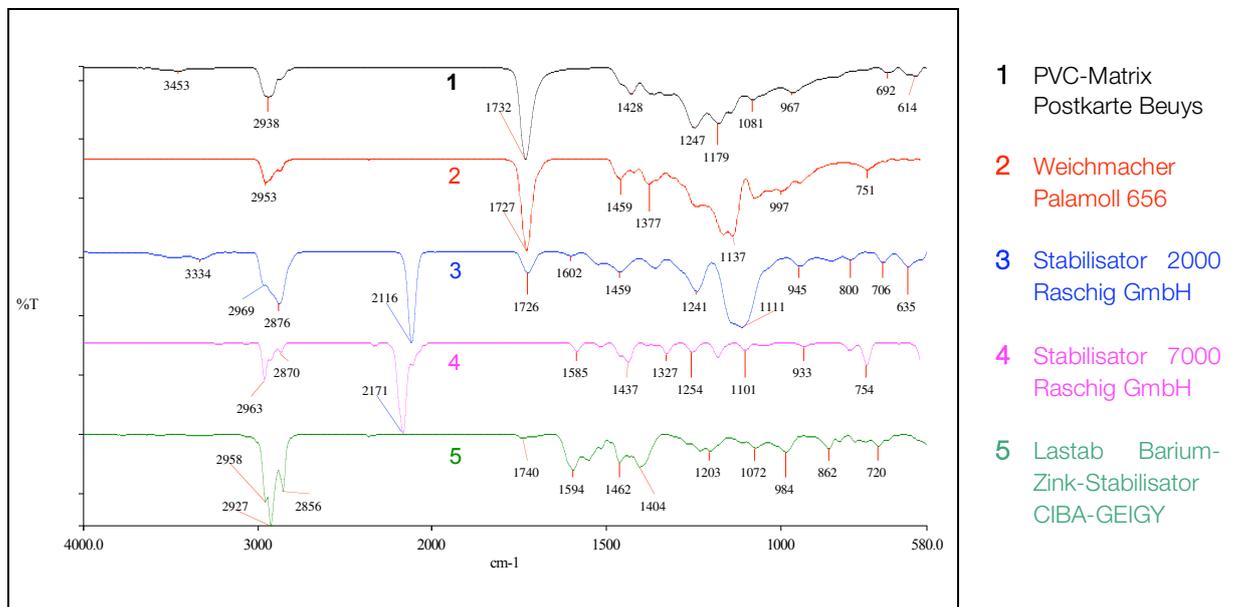
### FTIR: Überprüfen des Eindringens der Stabilisatoren, Veränderungen durch Weichmacherverlust

Aufgrund der Vorversuche, bei denen sich gezeigt hatte, dass die Massverlust bereits während der Immersion nach ca. 20 Stunden begann, wurde entschieden, die Proben aus der Immersionslösung zu nehmen, sobald der Stabilisator bis in die Mitte der Probe diffundiert war. Dies war bei den Proben, die mit Stabilisator 7000 behandelt wurden, nach 18 Stunden der Fall; bei den Proben mit Stabilisator 2000 war selbst nach 93 Stunden nur ein sehr geringer Gehalt an Stabilisator in der Probenmitte nachweisbar (Grafik 26 und Grafik 27, nächste Seite).

#### FTIR, verwendete Materialien

Zunächst sollen die Spektren der Materialien, die in der Versuchsreihe Nachstabilisierung verwendet wurden, in einer Übersicht dargestellt werden. Es fehlen die Spektren der Lösemittel.

#### Alle Materialien und Referenzen



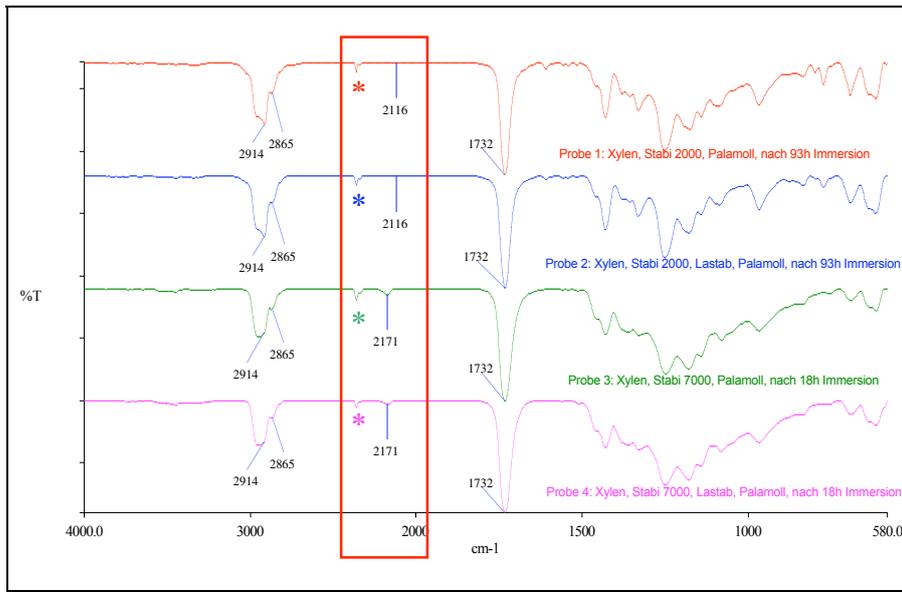
Grafik 26 FTIR-Spektren von allen verwendeten Materialien

Besonders zu beachten sind die Carbodiimid-Banden mit Peak bei  $2116\text{ cm}^{-1}$  (Nr. 3, Stabilisator 2000) bzw. bei  $2171\text{ cm}^{-1}$  (Nr. 4, Stabilisator 7000), die in den anderen Spektren nicht vorkommen. Dieser Bereich wird wesentlich sein für das Überprüfen der Diffusion der Stabilisatoren.

### FTIR nach Ende der Immersion

Während der Immersion wurden in bestimmten Zeitabständen FTIR-Spektren eingemessen, um die Diffusion der Stabilisatoren zu überprüfen. Es wurde beabsichtigt, die Proben aus den Immersionslösungen zu entfernen, sobald die Stabilisatoren in der Mitte des Probenquerschnitts nachweisbar waren. Grafik 27 zeigt die Spektren der Proben mit Stabilisator 2000 nach 93 Stunden, und diejenigen der Proben mit Stabilisator 700 nach 18 Stunden.

#### Alle Proben



**Grafik 27**

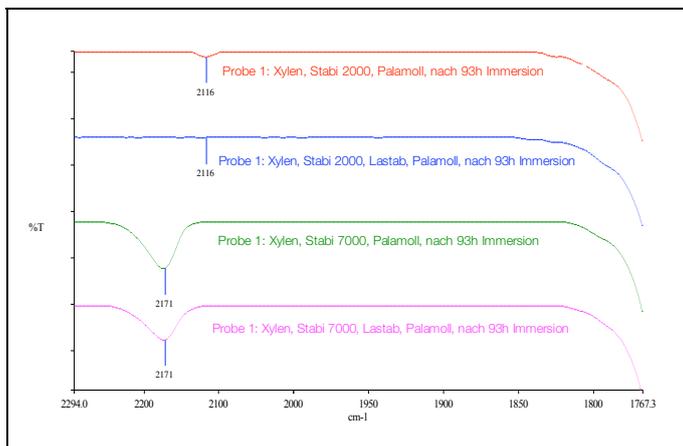
FTIR-Spektren, von oben nach unten: alle Proben mit Stabilisator, s. Beschriftungen in der Grafik.

Der interessierende Bereich, in welchem FTIR sich die Diffusion der Stabilisatoren zeigt, ist mit dem roten Rahmen gekennzeichnet: Für Stabilisator 2000: Bande mit Peak bei  $2116\text{ cm}^{-1}$ , für Stabilisator 7000: Bande mit Peak bei  $2171\text{ cm}^{-1}$ .

Der mit \* gekennzeichnete Peak bezeichnet die  $\text{CO}_2$ -Bande, die sich aus der Umgebungsluft im Probenraum ergibt und für die Probenspektren von keiner Bedeutung ist.

In der Detailansicht des interessierenden Bereichs wird die unterschiedliche Diffusion deutlicher sichtbar:<sup>87</sup>

#### Alle Proben, nach Ende Immersion, Detail



**Grafik 28**

Gleiche Spektren wie in Grafik 27; Detailansicht.

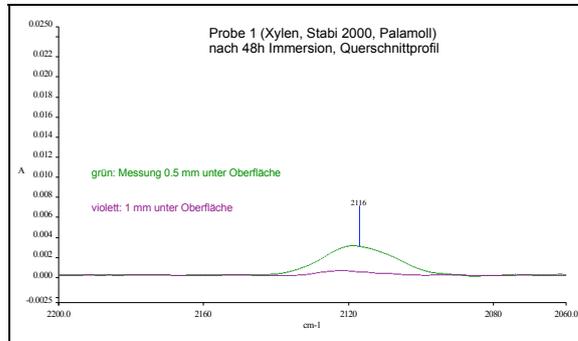
Der Stabilisator 2000 ist auch nach 93 Stunden nur in kleiner Menge bis in die Mitte des Probenkörpers diffundiert. Mit der Immersionslösung, die zusätzlich Barium-Zink-Stabilisator (Lastab) enthält, ist auch nach 93 Stunden kein Stabilisator 2000 nachweisbar (es scheint, entsprechend zum Vorversuch 5 (Kap. 15.4, Vorversuche, S. 46ff), dass der Barium-Zink-Stabilisator die Diffusion der Carbodiimide etwas behindert). Trotzdem wurden die Proben zu diesem Zeitpunkt aus den Immersionslösungen entfernt, da bereits ein Masseverlust festgestellt worden war.

<sup>87</sup> Die Proben wurden auf die «PVC-Bande» bei  $1430\text{ cm}^{-1}$  normiert (im Absorbance-Modus), um die Vergleichbarkeit zu verbessern.

*FTIR Querschnittprofile, Probe 1*

Von allen Proben wurde gemäss der Beschreibung auf Seite 56 (unten) in verschiedenen Tiefen des Querschnitts Proben entnommen und eingemessen (Oberfläche; 0.5 mm unter Oberfläche; 1 mm unter Oberfläche; 1.5 mm unter Oberfläche/Probenmitte).

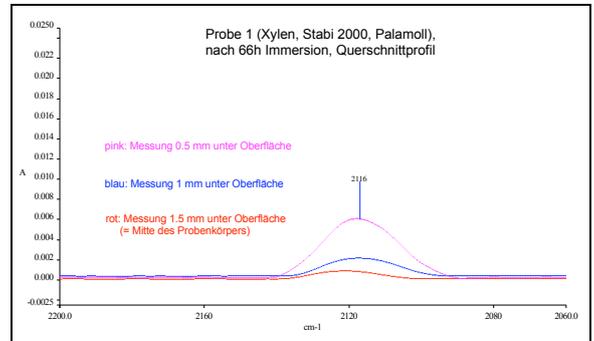
**Probe 1, nach 48h Immersion**



**Grafik 29**

Probe 1, (Xylen, Stabi 2000, Palamoll) Messung in unterschiedlicher Querschnitt-Tiefe, nach 48 Stunden Immersion

**Probe 1, nach 66h Immersion**



**Grafik 30**

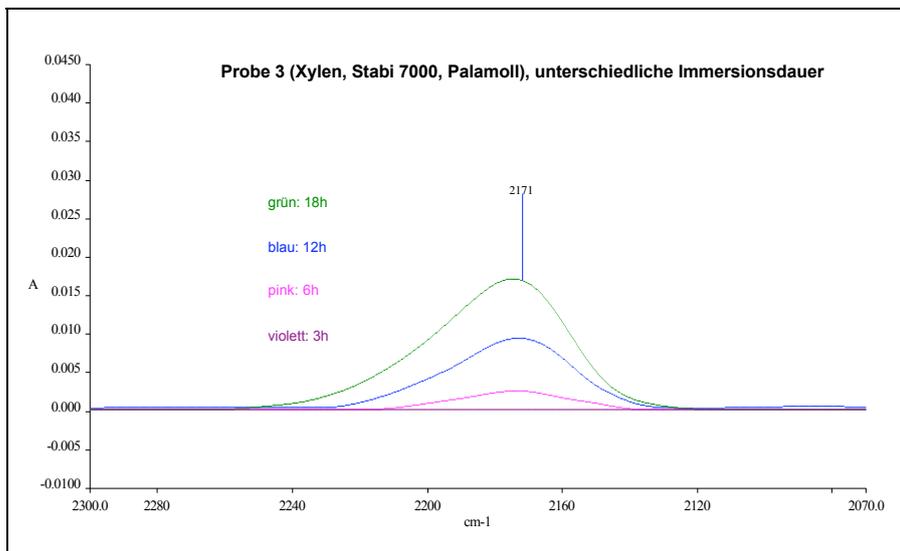
Probe 1, (Xylen, Stabi 2000, Palamoll) Messung in unterschiedlicher Querschnitt-Tiefe, nach 66 Stunden Immersion

In der Probe 1 (Stabilisator 2000, Palamoll) ist bis zu einer Querschnitt-Tiefe von 1 mm ( $\frac{1}{3}$  des Probenquerschnitts) der Stabilisator bereits nach 66 Stunden nachweisbar; allerdings dringt er nicht bis in die Mitte vor (Grafik 30). Nach 48 Stunden ist der Stabilisator bis 0.5 mm unter der Oberfläche eindiffundiert (Grafik 29).

*FTIR, unterschiedliche Immersionsdauer*

Grafik 31 zeigt die Diffusion des Stabilisators 7000 im zeitlichen Verlauf, indem die Spektren von Proben aus der Querschnittsmitte des Probenkörpers verglichen werden.

**Probe 3, unterschiedliche Dauer der Immersion, Detail**



**Grafik 31**

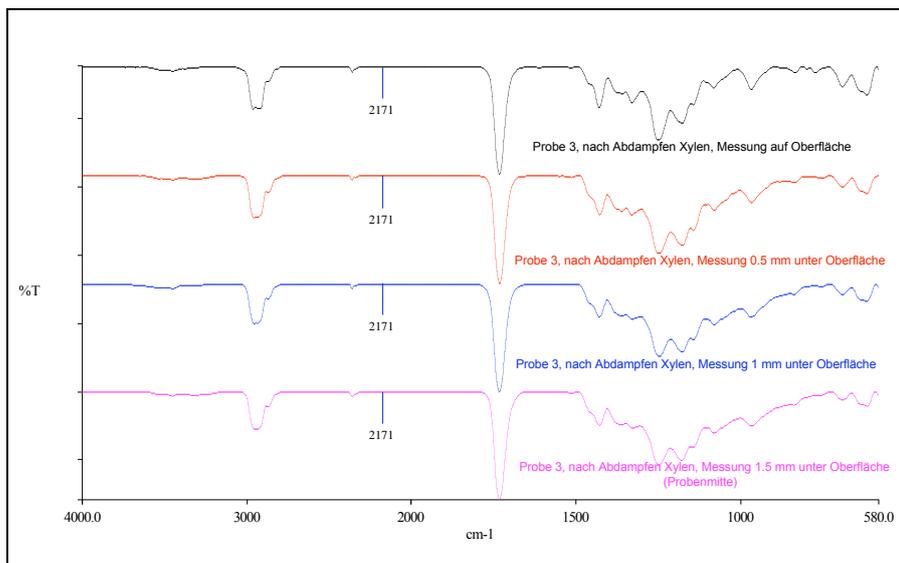
Probe 3, unterschiedliche Immersionsdauer zwischen 3 und 18 Stunden

Die kontinuierliche Anreicherung von Stabilisator 7000 in der Probenmitte während der zunehmenden Immersionsdauer ist hier abzulesen.

### FTIR nach Immersion, nach Abdampfen des Lösemittels, vor Hydrolyse

Bevor die Proben den Hydrolysebedingungen ausgesetzt wurden, also nachdem sie zum Abdampfen des Lösemittels während ca. 415 Stunden (Proben mit Stabilisator 2000) bzw. ca. 490 Stunden (Proben mit Stabilisator 7000) in einem auf 30°C temperierten Ofen gelagert worden waren, wurden erneut von allen Proben FTIR-Spektren eingemessen.

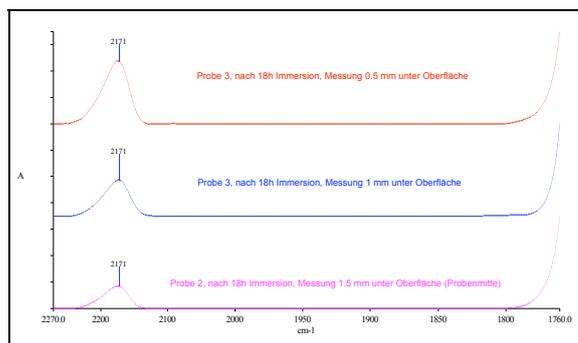
Dabei zeigte sich das unerwartete Resultat, dass die Carbodiimid-Banden aus den Spektren verschwunden waren. Exemplarisch werden in Grafik 32 die Spektren der Profilmessungen (Querschnitt) der Probe 3 (Xylen, Stabi 7000, Palamoll) gezeigt, bei der direkt nach der Immersion am meisten Stabilisator 7000 eindiffundiert war.



**Grafik 32**  
Probe 3, nach Abdampfen Xylen, unterschiedliche Querschnitt-Tiefen.

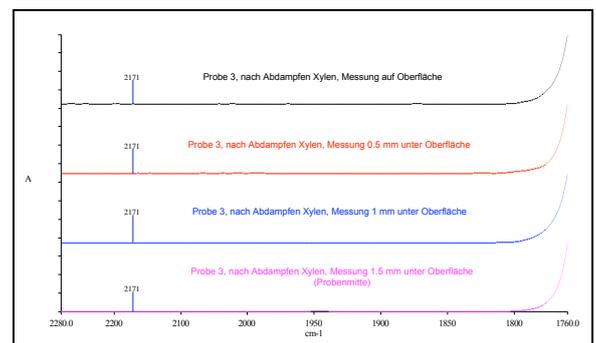
Zum Vergleich noch einmal die Detailansicht der Spektren unterschiedlicher Querschnitt-Tiefen von Probe 3 direkt nach der Immersion (Grafik 33) und 25 Tage später, nach Abdampfen des Xylens (34).

#### Probe 3, nach 18h Immersion



**Grafik 33**  
Probe 3, direkt nach 18h Immersion, Querschnittmessungen.

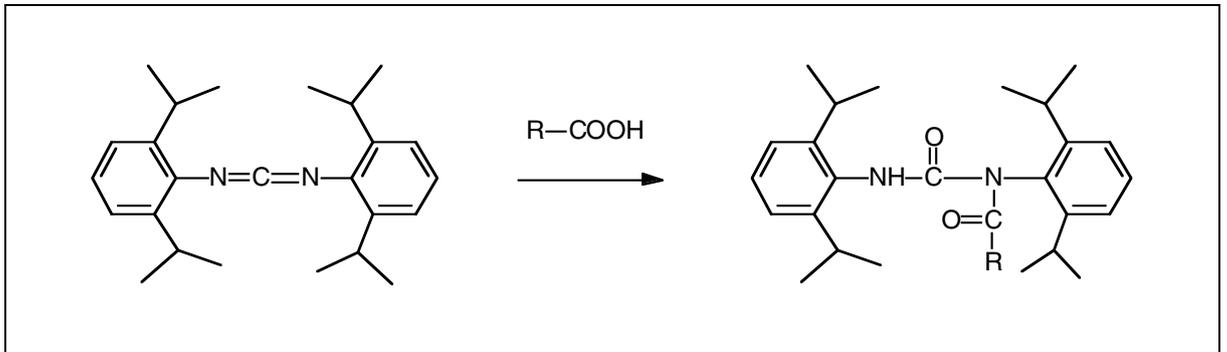
#### Probe 3, 25 Tage später, nach Abdampfen Xylen



**Grafik 34**  
Probe 3, nach Abdampfen des Lösemittels (490 Stunden nach Immersion, Lagerung bei 30°C).

Dass die Stabilisatoren aus dem Probekörper entwichen und verdampft sind, ist unwahrscheinlich, denn keiner der beiden Stabilisatoren ist flüchtig, und es waren auf der Probenoberfläche keinerlei Rückstände festzustellen. Auch eine Verwechslung der Proben kann nach bestem Wissen ausgeschlossen werden.

Damit bietet sich als einzige Erklärung an, dass die Carbodiimide ihre Hydrolyseschutzfunktion bereits wahrgenommen haben und mit freien Carbonsäuren in den Proben reagiert haben.<sup>88</sup> Das entsprechende Reaktionsschema ist in *Grafik 12, Seite 39* dargestellt und wird hier noch einmal wiederholt (*Grafik 35*).



**Grafik 35** Reaktion von Stabilisator 7000 mit einer Carbonsäure: Umsetzung in ein Harnstoffderivat.

Leider sind die Umsetzungsprodukte, die sich bei der Reaktion ergeben, in den FTIR-Spektren nicht zu erkennen: Die Schwingungen N-H-R erzeugen zu schwache Signale bzw. werden von anderen Banden des Weichmachers überlagert.<sup>89</sup> Des Weiteren werden bei der Umsetzung C=O-Verbindungen gebildet, die jedoch ebenfalls durch die Carbonylgruppen des Weichmachers überlagert werden.

#### *Schlussfolgerungen aus den FTIR-Untersuchungen*

- □ Das Einbringen des dimeren Stabilisator 7000 mit seinen kleinen, kompakten Molekülen ist mit dem Transportmedium Xylen innerhalb nützlicher Frist möglich; das heisst, bevor das Lösemittel so viel Weichmacher herauslöst, dass noch während der Immersion ein Masseverlust eintritt.
- □ Im Gegensatz dazu diffundiert der oligomere Stabilisator 2000 erst nach über 90 Stunden bis in die Probenmitte; zu diesem Zeitpunkt ist bereits ein beträchtlicher Weichmacheranteil aus den Proben ausgeschwemmt.
- □ Der Barium-Zink-Stabilisator auf Carboxylatbasis scheint die Diffusion der Hydrolyseschutzmittel zu verzögern
- □ Nach Abdampfen des Lösemittels (17.5 bzw. 20.5 Tage bei 30°C, 20% rF) ist kein Hydrolyseschutzmittel mehr in den Proben nachweisbar; eventuell haben die Carbodiimide bereits in dieser Phase mit Carbonsäuren in den Proben reagiert.

Während der Phase der Hydrolyse soll überprüft werden, ob das Einbringen der Stabilisatoren doch eine Wirkung gezeigt hat.

<sup>88</sup> Die Angaben der Hersteller, wonach es sich bei beiden Stabilisatoren um Produkte handelt, die vorwiegend auf Kurzzeitwirkung ausgerichtet sind, verdient durch diese Erfahrung eine besondere Aufmerksamkeit

<sup>89</sup> Socrates 1998, S. 74ff

## 16.6 Auswertung Phase II: Überprüfen der Wirksamkeit

### Optisch und mikroskopisch: Auftreten von Weichmacher auf der Oberfläche

Die Proben wurden jeweils alle vier Tage, zum Zeitpunkt der Massebestimmungen, optisch und mikroskopisch untersucht. Exemplarisch werden zunächst von den Proben 1 (Abb. 19 - Abb. 21) und 3 (Abb. 22 - Abb. 24) die Mikroskopaufnahmen vor der Hydrolyse, nach 8 sowie 28 Tagen abgebildet.



**Abb. 19**  
Probe 1 (Xylen, Stabi 2000, Palamoll) vor Hydrolyse



**Abb. 20**  
Probe 1 (Xylen, Stabi 2000, Palamoll) nach 8d Hydrolyse



**Abb. 21**  
Probe 1 (Xylen, Stabi 2000, Palamoll) nach 28d Hydrolyse



**Abb. 22**  
Probe 3 (Xylen, Stabi 2000, Lastab, Palamoll) vor Hydrolyse



**Abb. 23**  
Probe 3 (Xylen, Stabi 2000, Lastab, Palamoll) nach 8d Hydrolyse



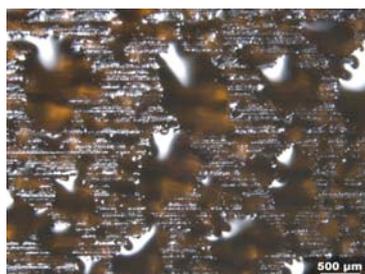
**Abb. 24**  
Probe 3 (Xylen, Stabi 2000, Lastab, Palamoll) nach 28d Hydrolyse

Offensichtlich sind auch nach 28 Tagen Hydrolyse optisch keine Veränderungen feststellbar; es ist kein Weichmacher auf der Oberfläche sichtbar.

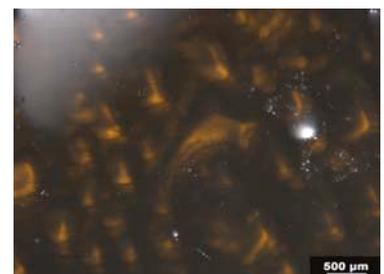
Zum Vergleich werden die Mikroskopaufnahmen von unbehandelten Proben abgebildet, die den gleichen Hydrolysebedingungen ausgesetzt waren und die bereits nach kurzer Zeit Weichmacherauswanderungen zeigten und nach 28 Tagen einen eigentlichen Flüssigkeitsfilm auf der gesamten Oberfläche aufwiesen (Abb. 25 - Abb. 27).



**Abb. 25**  
Unbehandelte Probe, vor Hydrolyse



**Abb. 26**  
Unbehandelte Probe, nach 8d Hydrolyse



**Abb. 27**  
Unbehandelte Probe, nach 28d Hydrolyse

Dies hätte eigentlich Anlass zur Vermutung geben können, dass die Stabilisierung erfolgreich war und die Hydrolyseschutzmittel ihre Wirkung wahrnehmen.

Diese Annahme wurde jedoch durch die Tatsache in Frage gestellt, dass diejenigen Proben, deren Behandlungslösungen nur Xylen und Palamoll, aber keinen Stabilisator enthielten, ebenfalls keine Weichmacherauswanderung zeigten (Probe 0(a), Abb. 28 - Abb. 30):



**Abb. 28**  
Probe 0(a) (Xylen, Palamoll)  
vor Hydrolyse



**Abb. 29**  
Probe 0(a) (Xylen, Palamoll)  
nach 8d Hydrolyse



**Abb. 30**  
Probe 0(a) (Xylen, Palamoll)  
nach 28d Hydrolyse

### *Schlussfolgerung*

Offensichtlich hat nicht der Stabilisator, sondern eher das Lösemittel und die damit verbundene Verringerung des Weichmachergehalts dazu geführt, dass die Auswanderung ausblieb. Die Tatsache, dass die Proben sich nach der Phase der Immersion bei der haptischen Prüfung weniger flexibel anfühlten, sowie die Massebestimmungen während und nach der Immersion, bestätigen den geringeren Weichmachergehalt in den Proben.

In den folgenden Untersuchungen (FTIR und Massebestimmungen) soll sich zeigen, ob zwischen den Proben, die mit bzw. ohne Stabilisator behandelt wurden, wirklich keine Stabilitätsunterschiede vorhanden sind.

## FTIR: Verminderung der Esterbande durch Hydrolyse

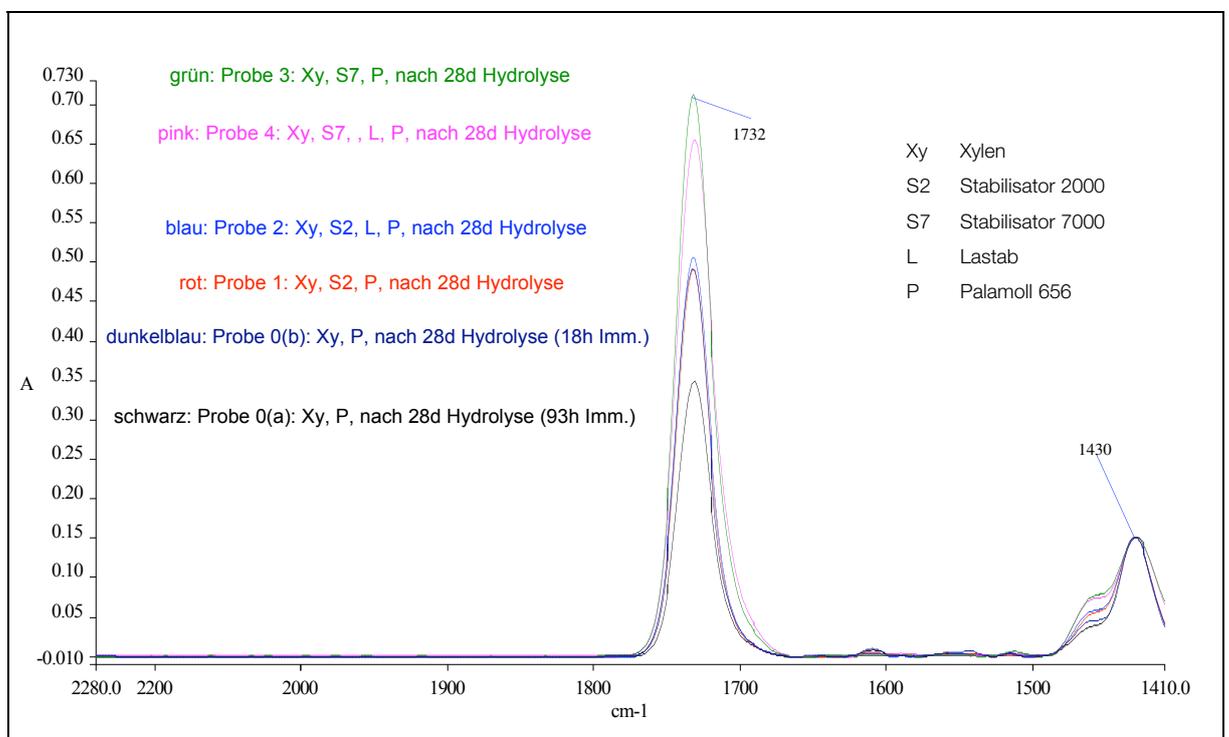
In den FTIR-Spektren ist der Weichmacherverlust grundsätzlich am besten durch die Verminderung der Carbonylbande nachweisbar.

Da auf den Proben kein ausgewandertes Weichmacher zu sehen ist, sollten sich eigentlich auch die FTIR-Spektren der behandelten Proben in Bezug auf die Intensität der Esterbande nicht unterscheiden.

Um den Carbonylgehalt der unterschiedlich behandelten Proben nach der Hydrolyse semiquantitativ vergleichen zu können, wurden die Spektren im Absorbance-Modus auf eine «PVC»-Bande (mit Peak bei  $1430\text{ cm}^{-1}$ ) normiert.

Es zeigten sich wider Erwarten deutliche Unterschiede im Carbonylgehalt (s. Grafik 36).

### Übersicht, alle Proben, nach 28 Tagen Hydrolyse; Detailansicht der «Esterbande»

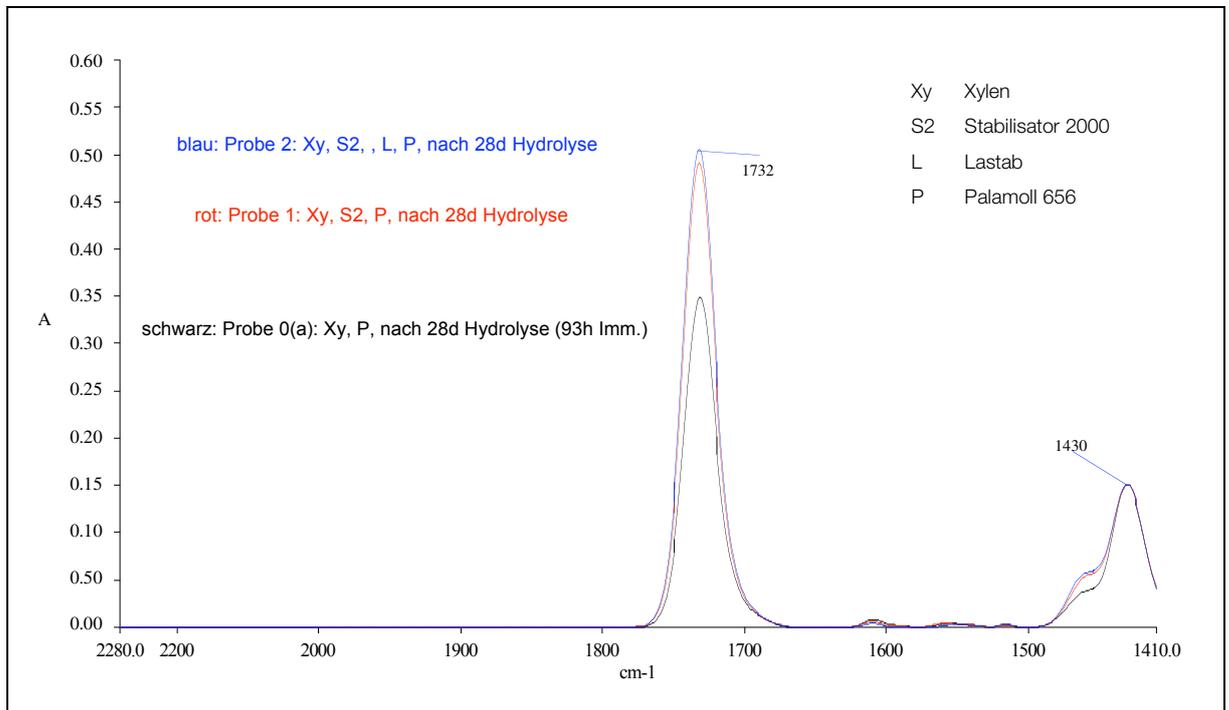


**Grafik 36**

Semiquantitativer Vergleich des Carbonylgehalts bei den unterschiedlich behandelten Proben nach 28 Tagen Hydrolyse (s. Beschriftungen in der Grafik). Der Weichmachergehalt ist demnach bei den mit Stabilisator 7000 behandelten Proben am höchsten, bei der Probe, die nur mit Xylen (und Palamoll) behandelt wurde, am niedrigsten.

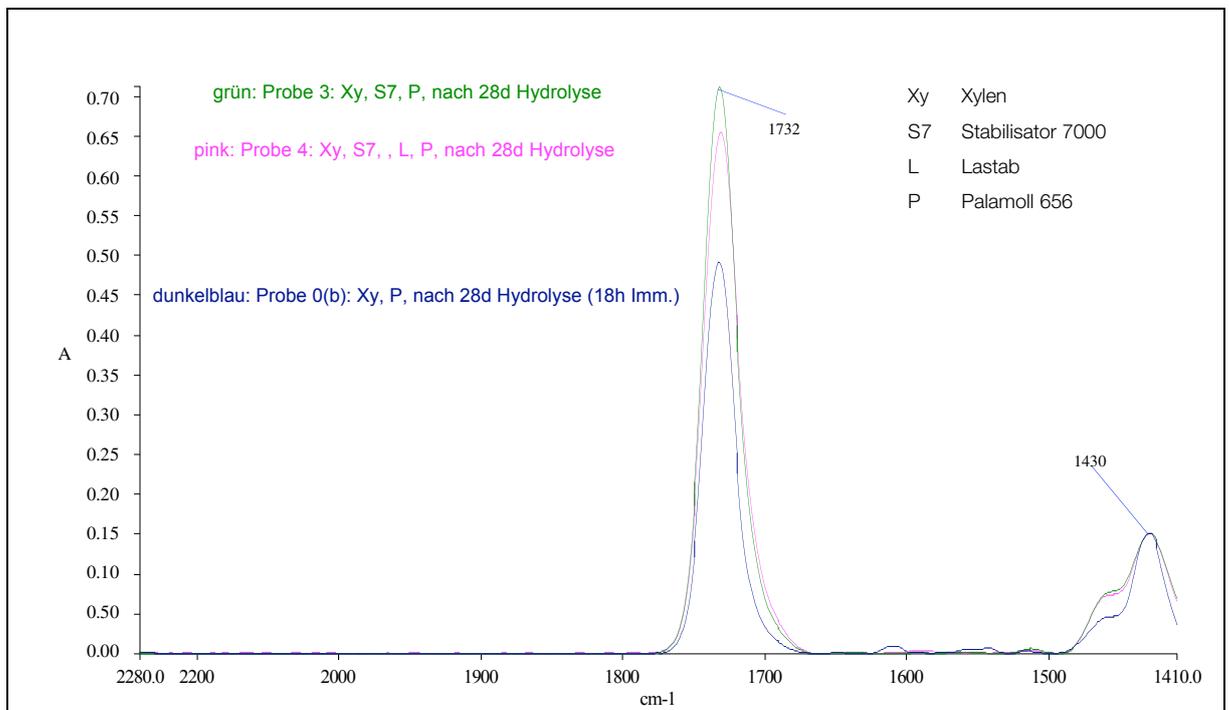
Die Kurvenpaare, die auf den höchsten Carbonylgehalt verweisen (grüne und pink Kurve) sind von den Spektren derjenigen Proben, deren Immersionslösungen Stabilisator 7000 enthielten. Die schwarze und die dunkelblaue Kurve stammen von Proben, die – unterschiedlich lange wegen der Zugehörigkeit zu verschiedenen Versuchsreihen – nur in Xylen (und Palamoll, immigiert) waren: Die Probe, die während 93 Stunden in der Behandlungslösung ohne Stabilisator blieb (Probe 0{a}), weist offenbar weitaus am wenigsten Estergruppen, also den geringsten Weichmachergehalt auf. Bei der Probe, die nur 18 Stunden in der Behandlungslösung ohne Stabilisator blieb (Probe 0{b}), ist der Carbonylgehalt nach der Hydrolyse offenbar (zufällig) etwa gleich hoch wie der einer mit Stabilisator 2000 behandelten und während 93 Stunden immigierten und hydrolysierten Probe (Probe 1).

Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die Spektren von Grafik 36 noch nach den beiden verschiedenen Versuchsreihen (mit Stabilisator 2000 bzw. Stabilisator 7000) getrennt dargestellt (Grafik 37 und Grafik 38). Der höhere Carbonylgehalt bei den «stabilisierten» Proben wird deutlich.



**Grafik 37**

Versuchsreihe mit Stabilisator 2000 nach 28 Tagen Hydrolyse. Für alle Proben der Versuchsreihe gelten folgende Behandlungszeiten:  
 Immersion: 93h; Abdampfen des Lösemittels: ca. 415h (17.5 Tage); Hydrolyse: 28 Tage



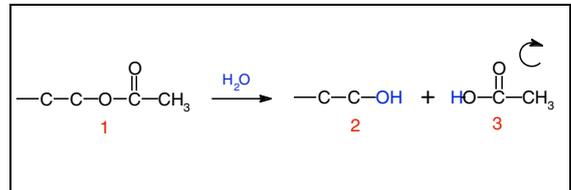
**Grafik 38**

Versuchsreihe mit Stabilisator 7000 nach 28 Tagen Hydrolyse. Für alle Proben der Versuchsreihe gelten folgende Behandlungszeiten:  
 Immersion: 18h; Abdampfen des Lösemittels: ca. 490h (20.5 Tage); Hydrolyse: 28 Tage

### Interpretation

Da auf der Oberfläche der Proben kein Weichmacher feststellbar war, könnte der zusätzliche Verlust eventuell mit dem Entweichen von flüchtigen Komponenten, welche Carbonylgruppen enthalten, im Zusammenhang stehen. Dies könnte zum Beispiel durch die Abspaltung von Essigsäuren, die als Acetatgruppen den Originalweichmacher im PVC-Material der Beuys-Multiples terminieren, der Fall sein.

Es soll hier noch einmal das Schema der Hydrolyse von linearen Polyestern dargestellt werden. Ester spalten sich unter Einbau von Wassermolekülen in Säure und Alkohole. Wenn der betroffene Ester eine Acetat-Endgruppe aufweist, wie das in Grafik 39 dargestellte Beispiel zeigt, spaltet sich Essigsäure ab, welche flüchtig ist und in die Umgebung entweicht.



**Grafik 39** Hydrolyse des Weichmachers (Ende einer Kette)

1: Kettenende des Polyester-Weichmachers

2: nach Hydrolyse: Alkohol-Ende

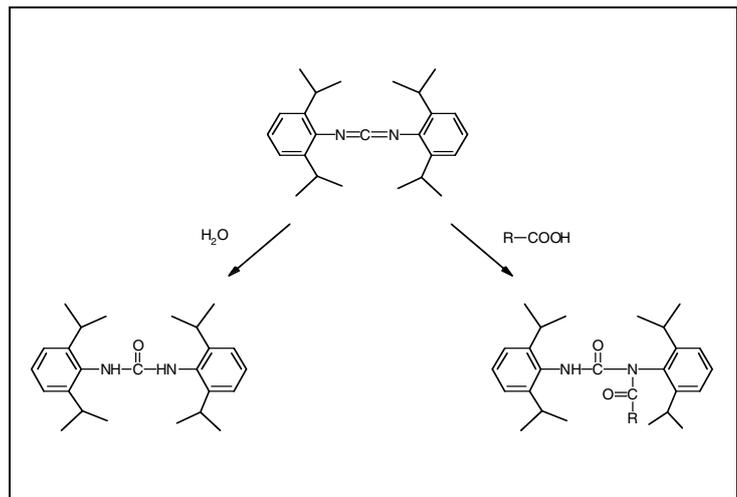
3: nach Hydrolyse: abgespaltene Essigsäure (flüchtig)

Eine andere Erklärung für die geringere Abnahme der Carbonylgruppen bei den stabilisierten Proben könnte in der Umsetzung der Stabilisatoren zu finden sein.

Dem entsprechenden Reaktionsschema, das in Grafik 40 noch einmal dargestellt ist, kann entnommen werden, dass bei der Reaktion der Carbodiimide mit Carbonsäuren (oder Wasser) zwei (bzw. eine) weitere Carbonylgruppen gebildet werden.

**Grafik 40**

Funktionsweise der Carbodiimide in Gegenwart von H<sub>2</sub>O (unten links) oder Carbonsäuren (unten rechts).

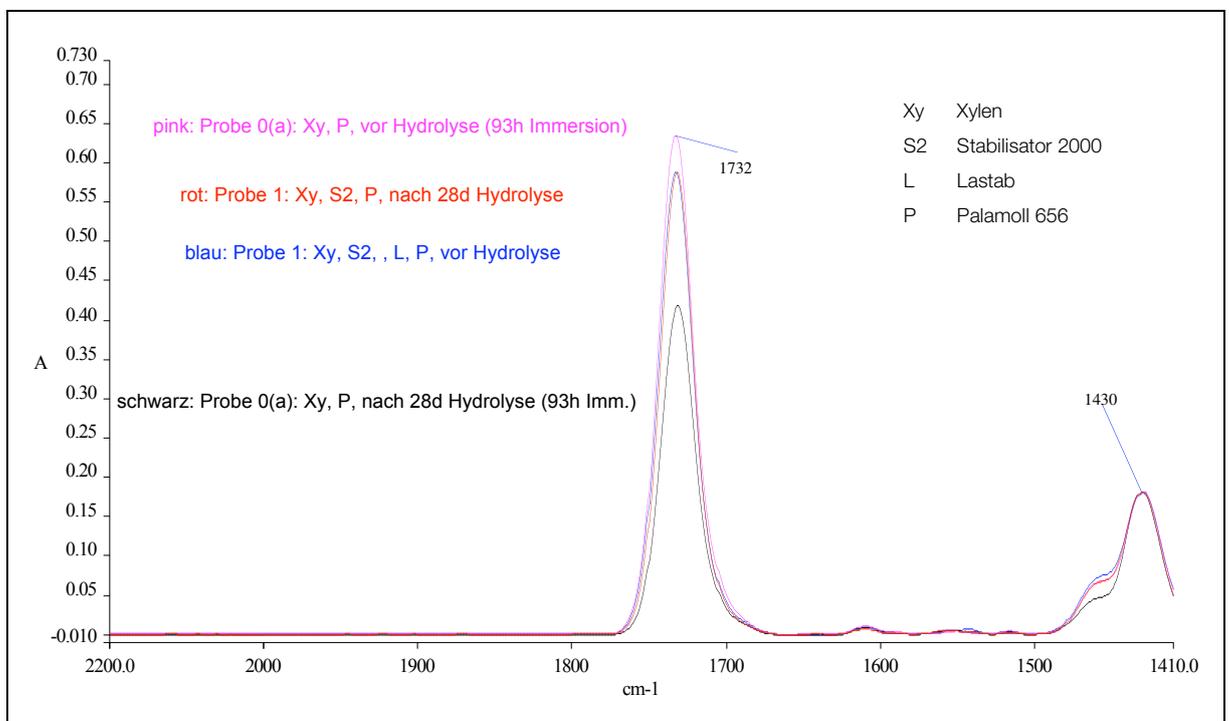


Falls diese Interpretation zutrifft, so hat tatsächlich eine Stabilisierung stattgefunden.

### FTIR: Vergleich des Carbonylgehalts vor und nach der Hydrolyse

Um herauszufinden, ob anhand der FTIR-Spektren durch die Hydrolysebehandlung ein Unterschied im Carbonylgehalt vor und nach der Hydrolyse festzustellen war, wurden die entsprechenden Spektren verglichen. Exemplarisch sind in Grafik 41 und Grafik 42 die Spektren der Probe 1 (Behandlung mit Stabilisator 2000) bzw. 3 (Behandlung mit Stabilisator 7000) mit den Spektren der entsprechenden «unstabilisierten» Proben dargestellt.

Zu beachten: Leider wurde es versäumt, auch von den ohne Stabilisator behandelten Proben (0{a} und 0{b}) nach dem Abdampfen des Lösemittels Spektren einzumessen. Die abgebildeten Spektren der Proben 0(a) und 0(b) stammen vom Zeitpunkt nach der Immersion (93h bzw. 18h Immersion); damit erklärt sich bei 41 der höhere Carbonylgehalt der «unstabilisierten» Probe (0a) gegenüber der «stabilisierten (Probe 1). Insofern ist der Vergleich nicht ganz korrekt; eine gewisse Aussagekraft haben die Spektren dennoch, indem sie Unterschiede vor und nach der Hydrolyse aufzeigen. Deshalb wurden sie dennoch abgebildet.

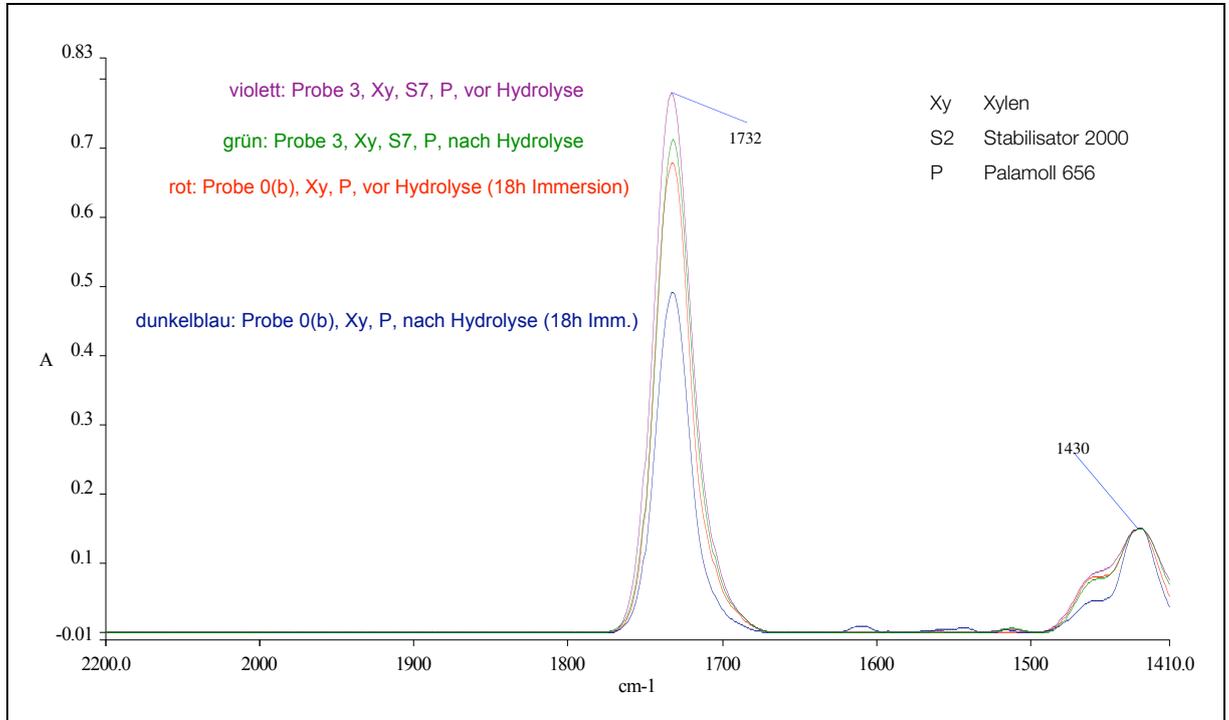


**Grafik 41**

Vergleich des Carbonylgehalts einer mit Stabilisator 2000 behandelten (Probe 1) und der «unstabilisierten Probe 0(a). Es muss die Bemerkung im zweiten Abschnitt auf dieser Seite beachtet werden: Die Probe 0(a) wurde leider nicht nach dem Abdampfen, sondern direkt nach 93h Immersion eingemessen.

Erstaunlicherweise deckt sich der Carbonylgehalt der mit Stabilisator 2000 behandelten Probe vor der Hydrolyse mit demjenigen nach der Hydrolyse. Bei der «unbehandelten» Probe gibt es hingegen einen grossen Unterschied zwischen dem Carbonylgehalt vor und nach der Hydrolyse (Grafik 41).

In Grafik 42 wird der Carbonylgehalt der mit Stabilisator 7000 behandelten Probe (Probe 3) mit demjenigen der «unstabilisierten» Probe derselben Versuchsreihe verglichen (Probe 0(b)). Es gilt der gleiche Kommentar wie bei der vorigen Grafik: Die Spektren der «unstabilisierten» Probe 0(b) wurde leider nicht nach dem Abdampfen des Lösemittels, sondern direkt nach der Immersion (18h) eingemessen.



**Grafik 42**

Vergleich des Carbonylgehalts einer mit Stabilisator 7000 behandelten Probe (3) und der «unstabilisierten» Probe 0(b). Es muss die Bemerkung im zweiten Abschnitt auf der vorhergehenden Seite beachtet werden: Die Probe 0(b) wurde leider nicht nach dem Abdampfen, sondern direkt nach 18h Immersion eingemessen.

Bei der mit Stabilisator 7000 behandelten Probe scheint es im Gegensatz zu der mit Stabilisator 2000 behandelten Probe einen Unterschied zwischen dem Carbonylgehalt vor und nach der Hydrolyse zu geben. Dies ist insofern unerwartet, als ja in den Proben bei der Behandlung mehr Stabilisator 7000 eingebracht werden konnte als Stabilisator 2000. Absolut gesehen enthält die mit Stabilisator 7000 behandelte Probe jedoch eindeutig mehr Carbonylgruppen, was an der Skala der Absorbance (y-Achse) von Grafik 42 und auch anhand der Grafik 36 (S. 66) abzulesen ist.

Der Carbonylgehalt der «unstabilisierten» Probe 0(b) ist – entsprechend zur Versuchsreihe mit Stabilisator 2000 – nach der Hydrolyse wesentlich geringer als vor der Hydrolyse, jedoch auch vor der Hydrolyse geringer als derjenige der «stabilisierten» Probe nach der Hydrolyse.

### Massebestimmungen: Masseverlust durch Lösemittel und durch Hydrolyse

Während der gesamten Dauer der Immersion und des Abdampfens des Lösemittels, sowie während der anschliessenden Hydrolyse wurden alle Proben in bestimmten Zeitabständen Massebestimmungen unterzogen. Die 5 Probekörper (plus 1 für FTIR-Messungen) ermöglichten eine statistische Auswertung. Da die Proben, deren Immersionslösungen Stabilisator enthielten, um ein Vielfaches länger immerniert wurden und sich somit die Zeitabstände der Massebestimmungen verschoben, müssen die Probereihen mit Stabilisator 2000 respektive Stabilisator 7000 getrennt behandelt werden.

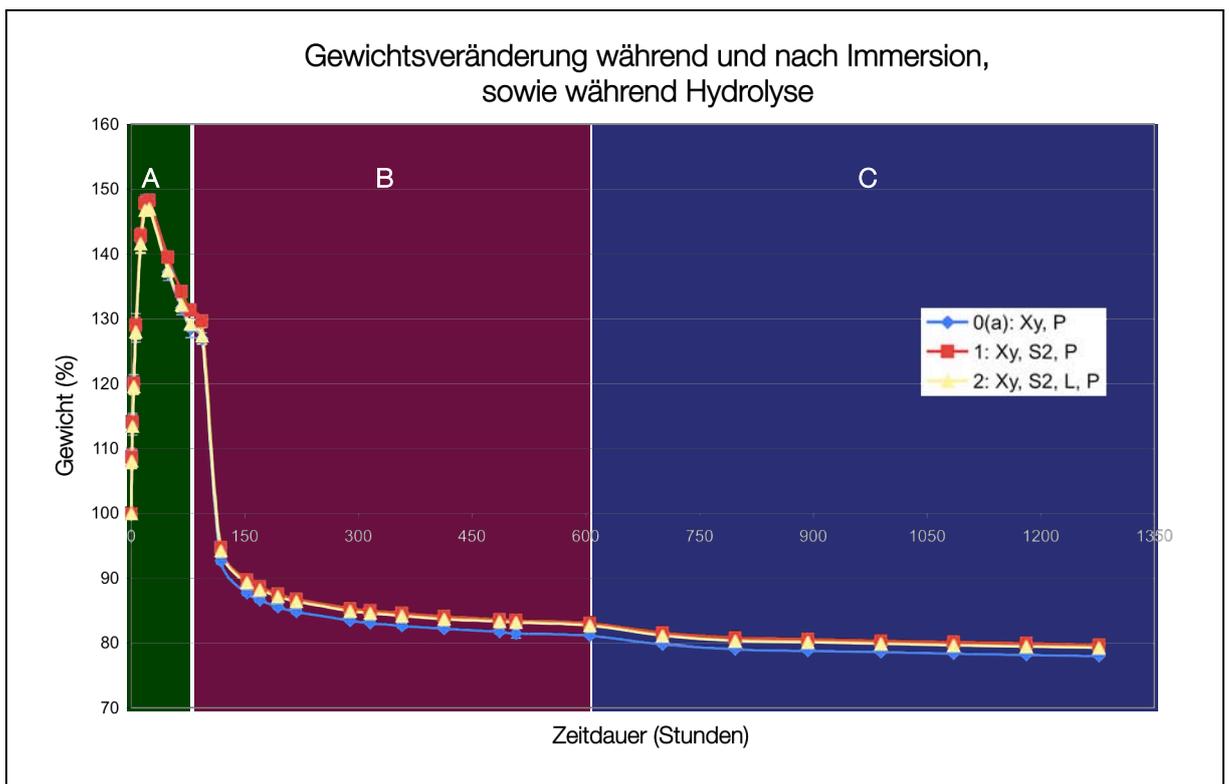
Die farbigen Bereiche A, B und C bezeichnen jeweils folgende Phasen:

- A** : Zeitdauer während Immersion
- B** : Zeitdauer nach Immersion, während Abdampfen des Lösemittels bei 30°C, 20% rF
- C** : Zeitdauer während Hydrolyse, bei 45°C, 75% rF

### Masseveränderungen der Probereihen mit Stabilisator 2000

Die Kurven und die Abkürzungen in den Legenden bezeichnen folgende Behandlungslösungen:

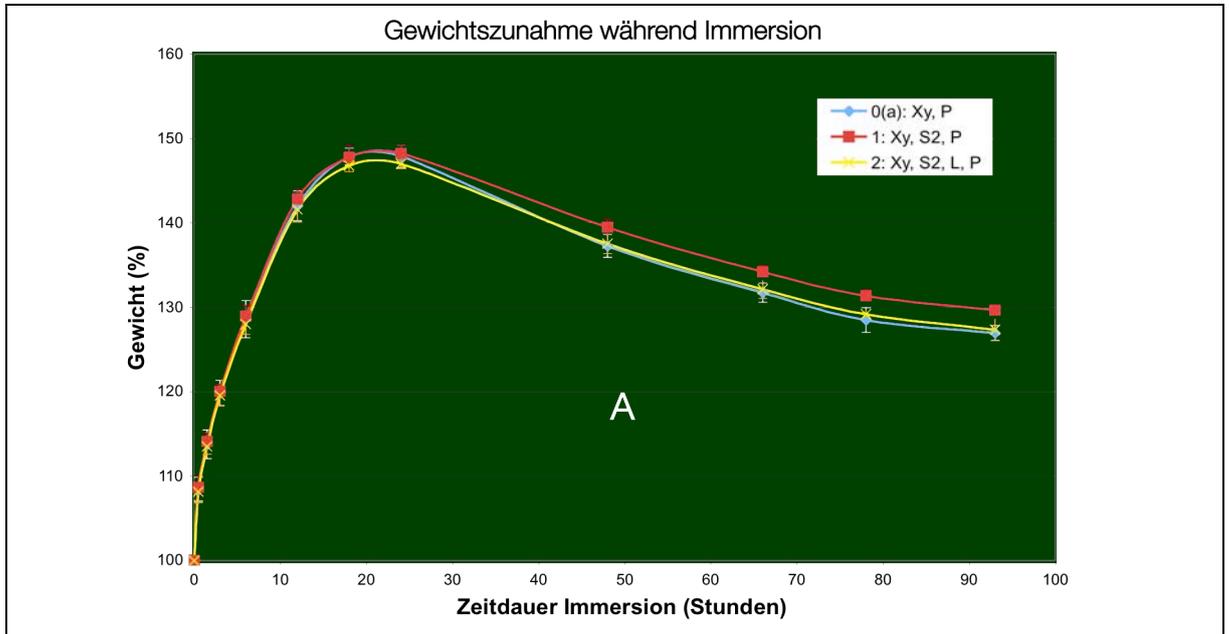
- 0(a): Immersion in Xylen, Palamoll 656
- 1: Immersion in Xylen, Stabilisator 2000, Palamoll 656
- 2: Immersion in Xylen, Stabilisator 2000, Lastab, Palamoll 656



**Grafik 43** Masseveränderung im zeitlichen Verlauf, während und nach Immersion, sowie während Hydrolyse Proben 0(a); 1; 2; s. Beschriftungen in den Legende. Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung bei 95% Konfidenz

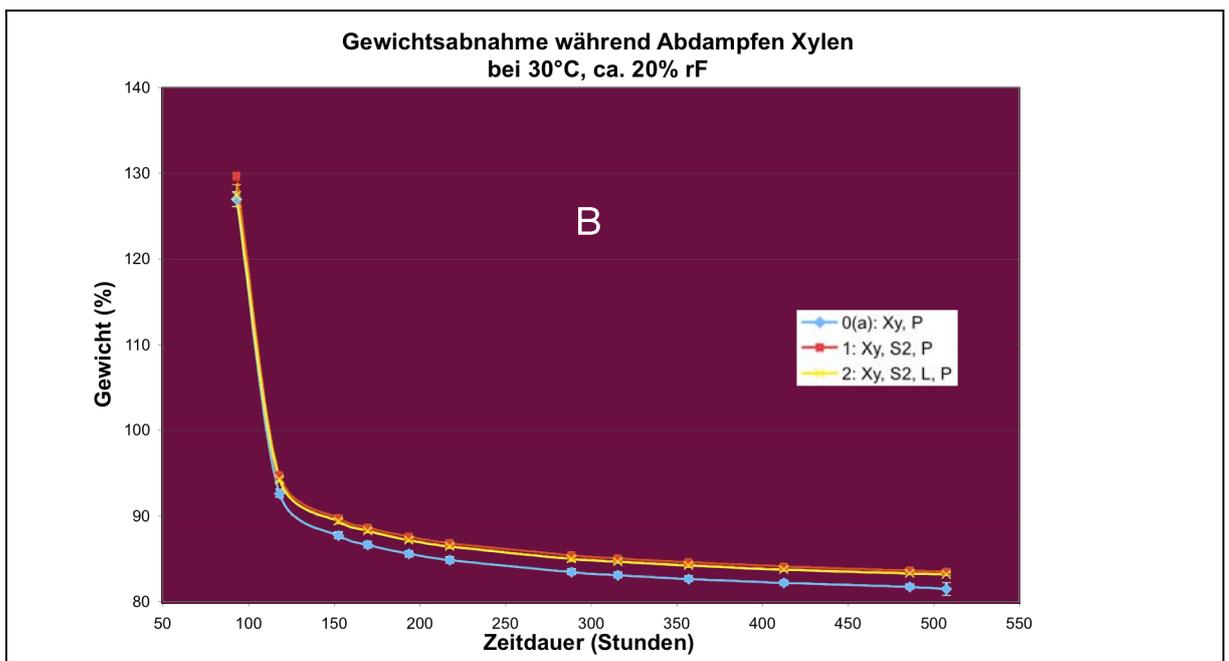
Anhand von Grafik 43 scheint es, dass die Proben, die in der Behandlungslösung ohne Stabilisator immerniert waren, etwas mehr an Masse verlieren. In den Detailansichten (s. Grafik 44 - 46, nächste Seiten) wird der Unterschied und die Signifikanz deutlicher sichtbar.

Noch während der Immersion (insges. 93 Std) erfolgt bei allen Proben nach der Dauer von ca. 21 Std bereits ein Masseverlust (Grafik 44). Die Zugabe von Palamoll 656 zu den Immersionslösungen hat offenbar nur eine unwesentliche Verzögerung des Masseverlusts zur Folge (vgl. *Vorversuch 9, Masseveränderungen während Immersion, S. 53/54*). Die Proben, die in Behandlungslösungen mit Stabiliator 2000 immmergiert waren, verlieren etwas weniger Masse als die Proben ohne Stabilisator und diejenigen mit Zusatz von Barium-Zink-Stabilisator, bei denen die Massezunahme zudem etwas vermindert ist.



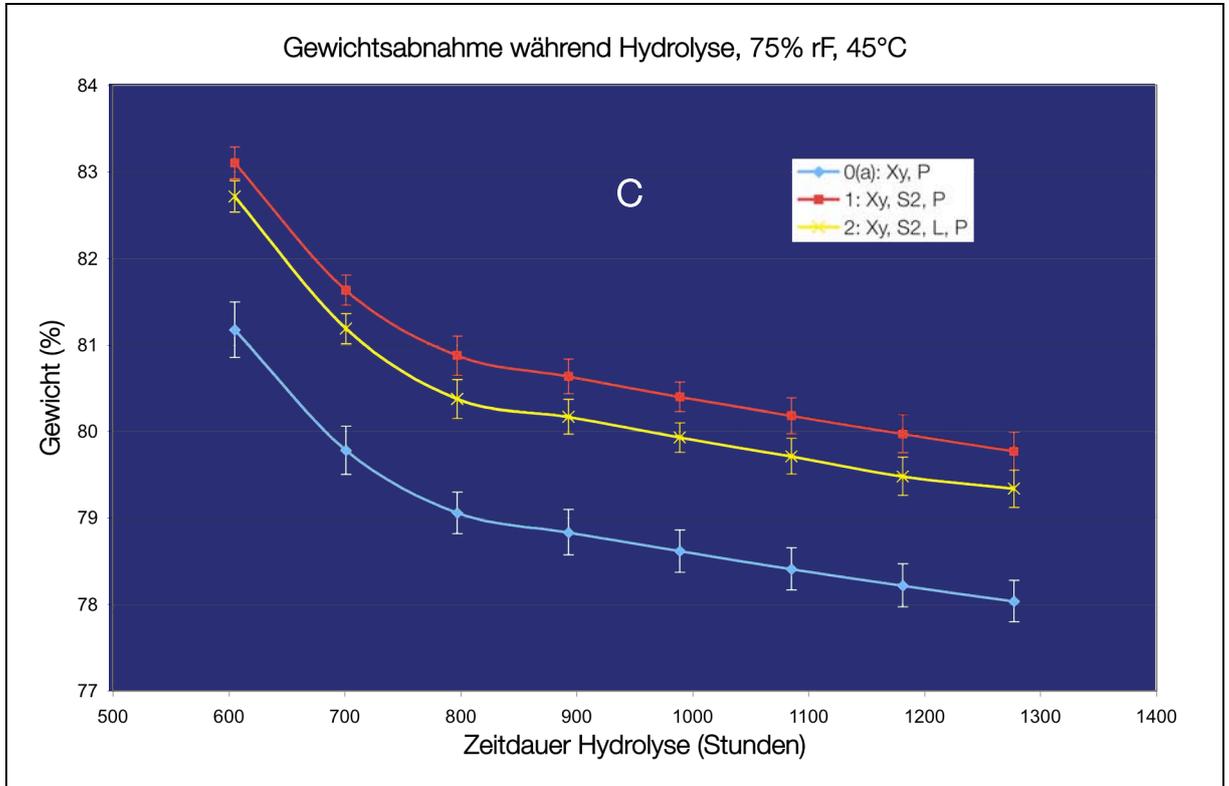
**Grafik 44** Masseveränderung im zeitlichen Verlauf, während Immersion, Proben 0(a); 1; 2 (s. Beschriftungen in den Legende). Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung bei 95% Konfidenz

Nach der Immersion verlieren die Proben, die mit Stabilisator behandelt wurden, weniger Masse (Grafik 45).



**Grafik 45** Masseveränderung im zeitlichen Verlauf, nach Immersion, während Abdampfen des Lösemittels Proben 0(a); 1; 2; s. Beschriftungen in den Legende. Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung bei 95% Konfidenz

Während der Dauer der Hydrolyse (672 Stunden / 28 Tage), nehmen die ohne Stabilisator behandelten Proben geringfügig stärker an Masse ab als die beiden anderen Probenreihen (Grafik 46). Allerdings verläuft der Masseverlust während der Hydrolyse weitgehend parallel; die Verlustrate scheint bei den Proben ohne Stabilisator nicht wesentlich höher zu sein.



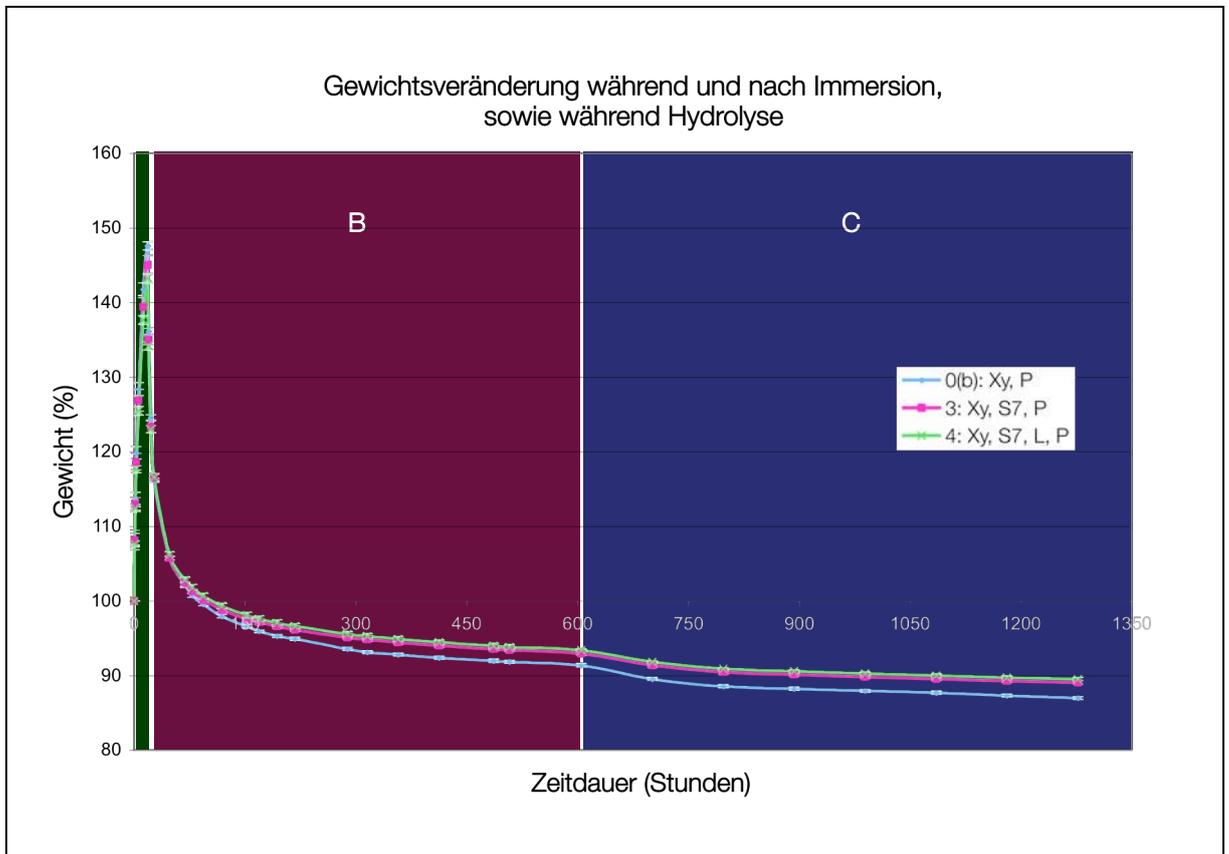
**Grafik 46** Masseveränderung im zeitlichen Verlauf, während Hydrolyse  
Proben 0(a); 1; 2; s. Beschriftungen in den Legende. Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung bei 95% Konfidenz

Insgesamt scheint der Masseverlust der «unstabilisierten» Proben dennoch grösser zu sein als bei den «stabilisierten»; dies jedoch bereits (und vor allem) während der Phase des Abdampfens des Lösemittels.

### Masseveränderungen der Probereihen mit Stabilisator 7000

Die Kurven und die Abkürzungen in den Legenden bezeichnen folgende Behandlungslösungen:

- 0(b): Immersion in Xylen, Palamoll 656
- 3: Immersion in Xylen, Stabilisator 7000, Palamoll 656
- 4: Immersion in Xylen, Stabilisator 7000, Lastab, Palamoll 656

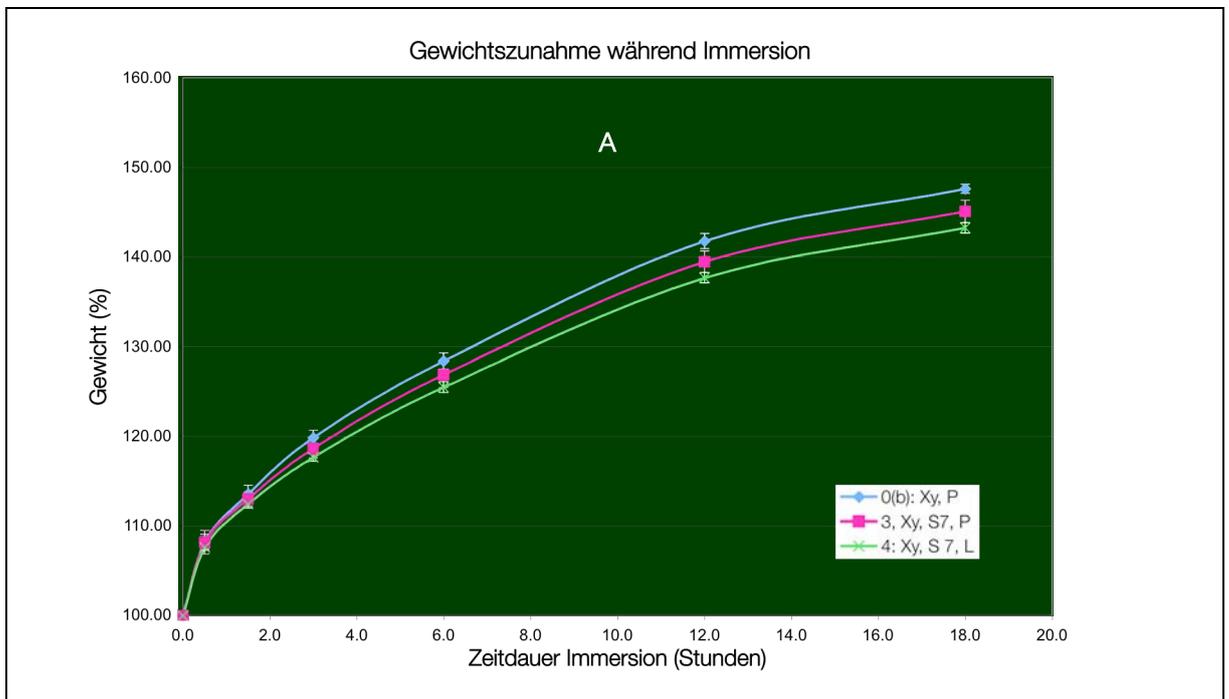


**Grafik 47** Masseveränderung im zeitlichen Verlauf, während und nach Immersion, sowie während Hydrolyse Proben 0(b); 3; 4; s. Beschriftungen in den Legende. Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung bei 95% Konfidenz

Die Probereihen mit Stabilisator wurden bereits nach 18 Stunden aus den Immersionslösungen genommen; dadurch erfolgt während der Immersionsdauer noch kein Masseverlust (s. Grafik 47).

Wie bei der Versuchsreihe mit Stabilisator 2000 scheint es, dass die Proben, die in der Behandlungslösung ohne Stabilisator immigriert waren, etwas mehr an Masse verlieren. In den Detailansichten (s. Grafik 48 - Grafik 50, nächste Seiten) wird der Unterschied und die Signifikanz deutlicher sichtbar.

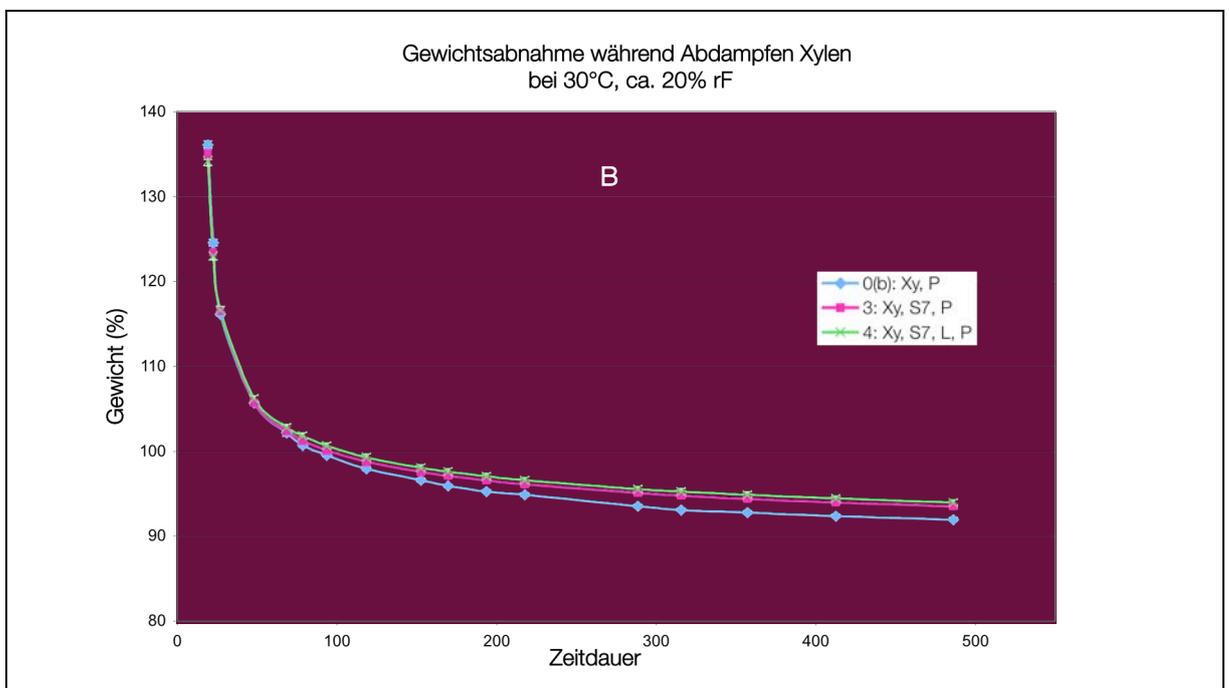
Die Proben, die ohne Stabilisator behandelt wurden, nehmen während der Immersion (18 Stunden) am meisten an Masse zu (Grafik 48). Der Barium-Zink-Stabilisator scheint die Stabilisator 7000- bzw. Lösemittelaufnahme auch bei dieser Versuchsreihe leicht zu behindern.



**Grafik 48** Masseveränderung im zeitlichen Verlauf, während Immersion

Proben 0(b); 3; 4; s. Beschriftungen in den Legende. Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung bei 95% Konfidenz

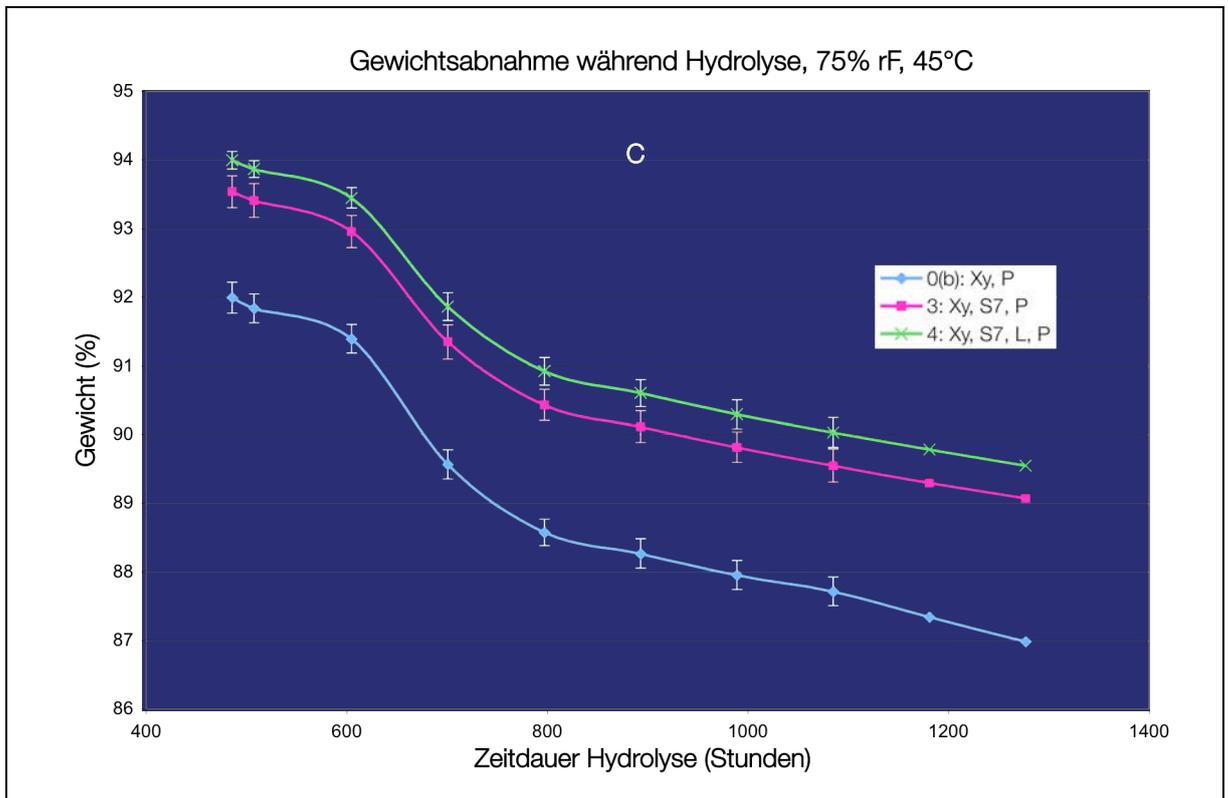
Nach der Immersion verlieren die Proben, die mit Stabilisator behandelt wurden, weniger Masse (Grafik 49).



**Grafik 49** Masseveränderung im zeitlichen Verlauf, nach Immersion, während Abdampfen des Lösemittels.

Proben 0(b); 3; 4; s. Beschriftungen in den Legende. Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung bei 95% Konfidenz

Während der Dauer der Hydrolyse (672 Stunden / 28 Tage), s. Grafik 50, nehmen die ohne Stabilisator behandelten Proben geringfügig stärker an Masse ab als die beiden anderen Probenreihen.



**Grafik 50** Masseveränderung im zeitlichen Verlauf, während Hydrolyse.

Proben 0(a); 1; 2; s. Beschriftungen in den Legende. Die Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung bei 95% Konfidenz.

Im Gegensatz zur Versuchsreihe mit Stabilisator 2000 verläuft hier der Masseverlust während der Hydrolyse nicht ganz parallel; die Verlustrate scheint bei den Proben ohne Stabilisator etwas höher zu sein. Besonders gegen das Ende der Hydrolysedauer verläuft die Masseveränderung bei den Proben, deren Behandlungslösungen zusätzlich zum Stabilisator 2000 auch Barium-Zink-Stabilisator enthalten, etwas steiler abwärts als bei denjenigen, die nur in die Lösungen mit Stabilisator 2000 immmergiert waren. Auch bei den Proben, die nur mit Xylen (und Palamoll) behandelt wurden, verläuft die Masseverlust in der Anfangsphase der Immersion leicht steiler als bei den «stabilisierten» Probenreihen.

Der Stabilisator 7000 scheint also während der Zeitspanne der Hydrolyse zumindest eine geringfügige Wirkung zu zeigen.

Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Massebestimmungen

Tabellen 5 und 6: Übersicht; Masse in % der Anfangsmasse (Mittelwerte), sowie Stabilisator-Gehalt gemäss den FTIR-Spektren (Messung in der Mitte des Probenquerschnitts) jeweils am Ende der verschiedenen Phasen:

Stabi 2000		A nach Immersion 93h bzw. 18h (zum Vergleich)		B nach Abdampfen 512h (21.3d)		C nach Hydrolyse 672 (28d)h		
Probe Nr.	Behandlung	Masse (%)	FTIR Stabi?	Masse (%)	FTIR Stabi?	Masse (%)	FTIR: Stabi?	FTIR: Carbonylgruppen (% Abs.)
0(a)	Xylen Palamoll	126.95 (±0.32) 147.86 (±0.37)	–	81.17 (±0.12)	–	78.04 (±0.09)	–	0.35
1	Xylen Stabi 2000 Palamoll	129.26 (±0.22) 147.82 (±0.50)	(Ja)	83.10 (±0.08)	Nein	79.77 (±0.06)	Nein	0.49
2	Xylen Stabi 2000 Lastab Palamoll	127.38 (±0.46) 146.79 (±0.25)	Nein	82.72 (±0.07)	Nein	79.34 (±0.08)	Nein	0.51

Tabelle 5 Versuchsreihen mit Stabilisator 2000, Masseveränderung nach Immersion, nach Abdampfen, nach Hydrolyse (Übersicht)

Stabi 7000		A nach Immersion 18h		B nach Abdampfen 587h (24.5d)		C nach Hydrolyse 672h (28d)		
Probe Nr.	Behandlung	Masse (%)	FTIR Stabi?	Masse (%)	FTIR Stabi?	Masse (%)	FTIR: Stabi?	FTIR: Carbonylgruppen (% Abs.)
0(b)	Xylen Palamoll	147.62 (±0.19)	–	91.39 (±0.08)	–	86.99 (±0.07)	–	0.49
3	Xylen Stabi 7000 Palamoll	145.08 (±0.45)	Ja	92.96 (±0.08)	Nein	89.07 (±0.09)	Nein	0.71
4	Xylen Stabi 7000 Lastab Palamoll	143.27 (±0.22)	Ja	93.45 (±0.05)	Nein	89.55 (±0.08)	Nein	0.66

Tabelle 6 Versuchsreihen mit Stabilisator 7000, Masseveränderung nach Immersion, nach Abdampfen, nach Hydrolyse (Übersicht)

## Vergleich des Weichmachergehalts von behandelten und unbehandelten Probe durch Extraktion

Da sowohl haptisch wie durch die Massebestimmungen festgestellt worden war, dass der Weichmachergehalt bei den Proben, die in Behandlungslösungen immigiert waren, geringer war, interessierte die Frage, wie gross der Gehalt nach der Behandlung tatsächlich noch war.

### *Gewählte Proben*

Es wurden folgende 4 Proben zum Vergleich gewählt:

- eine unbehandelte Probe, die keiner Hydrolyse ausgesetzt worden war (also ein Stück einer unbehandelten Originalpostkarte)
- eine unbehandelte Probe aus der Versuchsreihe Reinigung, die während 28 Tagen der Hydrolyse ausgesetzt worden war
- Eine Probe aus der Versuchsreihe Nachstabilisierung, die während 93h in Xylen und Palamoll immigiert und während 28 Tagen der Hydrolyse ausgesetzt worden war (Probe 0{a}) der Versuchsreihe
- Eine Probe aus der Versuchsreihe Nachstabilisierung, die während 18h in Xylen, Stabilisator 7000 und Palamoll immigiert und während 28 Tagen der Hydrolyse ausgesetzt worden war (Probe 3 der Versuchsreihe)

### *Vorgehen*

Die Proben wurden fein verhäckselt (mit einer Schere in kleinste Stücklein geschnitten), rund 3.00 g (s. Tabelle) jeder Probe abgewogen und in je 30 ml Aceton während 15 Min zum Quellen in einem Gläschen immigiert und anschliessend auf dem Magnetrührgerät bei 50°C während insgesamt 90 Min gerührt, wobei das Extraktionsmittel (Aceton) während dieser Zeit zwei Mal erneuert wurde. Dazu wurden die Feststoffe in Keramiksieben abgefiltert und anschliessend wieder in 30 ml frischem Aceton immigiert.

Nach der Extraktion wurden die Feststoffe erneut abgefiltert und während 18 Stunden bei 30°C im Ofen getrocknet und anschliessend gewogen. Der Weichmachergehalt wurde durch Substraktion der Feststoffmasse von der Anfangsmasse vor der Extraktion ermittelt.

### ***Bemerkung:***

Dieser Versuch wurde erst kurz vor Abgabetermin der Diplomarbeit durchgeführt; aus Zeitgründen wurde als Extraktionsmittel Aceton gewählt, da Dimethylformamid dimethylacetal nicht zur Verfügung stand, das sich bei den Materialanalysen (*Teil II, Kapitel 7.6, S. 17*) als das geeignetere Extraktionsmittel herausgestellt hatte (die Extraktion wurde damals im Labor der SIKA in Düdingen durch Herrn Würms durchgeführt). Es konnten auch keine Mittelwerte und Standardabweichungen ermittelt werden, da von jeder Probenart nur eine Extraktion durchgeführt wurde.

Ausserdem zeigte sich, dass die Wahl der Proben für die Extraktion nicht sehr günstig war: Die Proben 0(a) und 3 sind nicht direkt vergleichbar, da die Immersionsdauer bei beiden sehr unterschiedlich war (93h bzw. 18h). Dass sich der Weichmachergehalt der beiden Proben unterscheidet, ist einleuchtend, lässt aber keinen Schluss in Bezug auf die Wirksamkeit des Stabilisators zu.

### Resultate

Probe Nr.	Behandlung	Masse vor Extraktion (g)	Masse Feststoffe nach Extraktion (g)	Masse Feststoffe nach Extraktion (% von Anfangsmasse)	Weichmachergehalt (entsprechend ermitteltem Feststoffgehalt) (%)
000	unbehandelt keine Hydrolyse	3.0035	1.8315	61.0	39.0
00	unbehandelt 28d Hydrolyse	3.0018	1.8695	61.0	38.1
0(a)	Xylen, Palamoll 93h Immersion 28d Hydrolyse	3.0015	2.2873	76.2	23.8
4	Xylen, Palamoll Stabi 7000 18h Immersion 28d Hydrolyse	3.0037	1.9258	64.2	35.8

Tabelle 7 Vergleich des Weichmachergehalts unterschiedlich behandelter Proben (ermittelt durch Extraktion gemäss obiger Beschreibung)

### Zusammenfassung

Gemäss den Resultaten der Extraktion (Tabelle 7) verzeichnet die unbehandelte, aber während 28 Tagen der Hydrolyse ausgesetzte Probe gegenüber der unbehandelten, nicht hydrolysierten Originalprobe einen Verlust von nur knapp 1% Weichmacher.

Die Probe, die während 93h in Xylen und Palamoll immigiert worden war, hat Originalprobe gegenüber weitaus am meisten Weichmacher verloren (mehr als 15%). Durch die Behandlung mit Stabilisator (zusätzlich zur Basis-Immersionlösung Xylen und Palamoll) wurden demgegenüber nur knapp 3% Weichmacher herausgelöst.

### Interpretation

Der Weichmachergehalt wurde bei Probe 0(a) anscheinend in erster Linie durch die 93h dauernde Immersion vermindert.

Ob bei der während 18h (mit Stabilisator 7000) immigierten Probe 3 das Hydrolyseschutzmittel eine Wirkung zeigt, ist auf diesem Weg nicht festzustellen; alle Resultate sind aber im Grossen und Ganzen konsistent mit den Massebestimmungen. Für einen besseren Vergleich hätte nicht die Probe 0(a), sondern die Probe 0(b), die ebenfalls während 18h immigiert worden war, herangezogen werden müssen.

## 16.7 Zusammenfassung der Ergebnisse, Gesamtauswertung der Versuchsreihe Nachstabilisierung

- Bei der optischen und mikroskopischen Untersuchung konnte weder bei keiner der behandelten Proben ein Auswandern von Weichmacher auf die Oberfläche festgestellt werden; dies gilt sowohl für die Proben, die in Behandlungslösungen mit Stabilisator 2000 und Stabilisator 7000 immmergiert waren, wie diejenigen, deren Behandlungslösungen (gleiche Grundzusammensetzung: Xylen und Weichmacher Palamoll 656) überhaupt keinen Stabilisator enthielten.
- Die Probengeometrie und –morphologie schien während der gesamten Behandlungsdauer unverändert zu bleiben. Allerdings war der bei der Immersion erfolgte Weichmacherverlust haptisch durch eine grössere Festigkeit und geringere Flexibilität der Probenkörper festzustellen.
- Anhand der FTIR- Untersuchungen konnten Unterschiede im Carbonylgehalt zwischen «stabilisierten» und «unstabilisierten» Proben nachgewiesen werden. Der Carbonylgehalt der «unstabilisierten» ist demnach nach der Hydrolysebehandlung beträchtlich geringer als derjenige der «stabilisierten» Proben.
- Alle Proben verlieren sowohl während des Abdampfens des Transportmediums an Masse; bei den Proben, deren Behandlungslösungen keinen Stabilisator enthielten, war der grösste Masseverlust zu verzeichnen. Während der Hydrolyse erfolgte ebenfalls bei alle Proben ein Masseverlust; dieser verlief bei den verschiedenen Proben nahezu parallel, nur leicht steiler bei den «unstabilisierten» Proben.
- Der Weichmachergehalt der während der 93h immmergierten Proben ist durch die lange Immersionsdauer am Ende der Behandlung gegenüber den Proben, die nur während 18h immmergiert waren, massiv reduziert.

## 16.8 Interpretation, Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Versuchsreihe «Nachstabilisierung» geben Grund zur Annahme, dass die Hydrolyseschutzmittel doch eine gewisse Wirkung zeigen.

Allerdings ist es fraglich, ob dies den Nachteil des Weichmacherverlusts durch die Immersion in ein extrahierendes Lösemittel aufwiegt. Ausserdem ist ein Anlösen der Druckfarbe zu befürchten, besonders bei einer Immersionsdauer von mehreren Tagen, wie sie bei Verwendung des Stabilisators 2000 notwendig erscheint.

Weitere Versuche mit dem Stabilisator 7000, der eine kürzere Immersionsdauer verlangt, könnten sich lohnen; eventuell könnte bei der Wahl des Transportmediums, also des Lösemittels, doch eine bessere Möglichkeit gefunden werden. Es wären weitere Versuche notwendig.

Grundsätzlich müssten alle Versuche der Nachstabilisierung in Zukunft gezielter, zum Beispiel nur mit 2 unterschiedlichen Behandlungen, wiederholt werden. Im Rahmen dieser Arbeit war es nur möglich, gewisse Tendenzen festzustellen, die anhand des gewonnenen Wissens und der offenen Fragen mit neuen, präzisen und gezielten Versuchen noch überprüft werden müssten, um eine tatsächliche Aussagekraft zu erlangen.

## 17 VERSUCHSREIHE BESCHICHTUNG

Da sich bereits während der theoretischen Auseinandersetzung abzeichnete, dass ein Einbringen von Stabilisatoren zumindest unsichere Aussicht auf Erfolg verspricht, wurde parallel eine Versuchsreihe zur Beschichtung durchgeführt. Es wurde ein Überzugssystem angewendet, das in der PVC-Industrie gebräuchlich ist und uns von Peter Gujer, Entwicklungsleiter in der SIKA, empfohlen und freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Es handelt sich um einen Zweikomponentenlack auf Acrylbasis, der bei Raumtemperatur aushärtet.

Es hätte die Möglichkeit bestanden, am Fraunhofer Institut für Silicatforschung Beschichtungen mit Ormocer® vornehmen zu lassen, die eventuell höheren Standards erfüllen würden, da sie aus organisch-anorganischen Hybriden bestehen und in dünneren Schichten aufgetragen werden können. Es wurde jedoch vorerst auf diesen aufwändigeren Weg verzichtet, da es in erster Linie darum ging zu untersuchen, wie sich das bereits degradierte Material unter einer Beschichtung verhalten würde, und ob ein Einfluss der Beschichtung auf weitere Zersetzungsprozesse festgestellt werden kann.

### 17.1 Fragestellung

Als erstes Ziel galt es herauszufinden, inwieweit der Austritt von Weichmachertröpfchen auf die Oberfläche durch die Beschichtung verzögert werden kann.

Eine weitere Frage galt den möglichen Nebenwirkungen eines solchen Überzugs. Die Ergebnisse der Materialanalyse und die Identifizierung der Antriebsmechanismen der Weichmacherauswanderung legen nahe, dass eine gasdichte Beschichtung die Degradation bei bereits gealterten Materialien nicht aufhalten, sondern im Gegenteil beschleunigen könnte. Da die Hydrolyse des Weichmachers wie auch die Dehydrochlorierung des PVCs durch saure Spaltprodukte katalysiert wird, muss man theoretisch annehmen, dass eine undurchlässige Beschichtung für degradierendes Material geradezu fatal wäre. Denn die sauren Spaltprodukte könnten dann nicht einmal mehr wegflichten, sondern wären sozusagen im Material eingesperrt, und die Zersetzung würde im Innern umso schneller ablaufen. Es ist aber ebenso denkbar, dass kleine Gasmoleküle durch den Überzug hindurch entweichen können und dass die Hauptwirkung der Beschichtung darin besteht, die Feuchtigkeit am Eindringen in das Material zu hindern und damit die Hydrolyse des Weichmachers zu verzögern.

Nebenbei interessierte auch die Frage, ob die Beschichtung annähernd ohne optische Beeinträchtigung des Erscheinungsbildes aufgetragen werden konnte. Falls dies die einzige problematische Seite der Methode bleiben sollte, so wären hier bestimmt Alternativen mit unterschiedlichen Beschichtungssystemen und -techniken ausfindig zu machen.

Ein wichtiger Nebeneffekt des Überzugs könnte eventuell im mechanischen Schutz der Druckfarbe bei erneuter Reinigung bestehen. Auch hierzu erhofften wir uns durch die Versuchsreihe einige Erfahrungswerte.

### 17.2 Versuchsablauf

Es wurden 12 Proben von 3.0 x 3.5 cm (ca. 4.0g) vorbereitet und trocken gereinigt, sowie kurz mit Isopropanol abgespült. Die Hälfte der Proben wurde beidseitig sowie an den Rändern mit dem Zweikomponentenlack beschichtet. Die andere Hälfte wurde unbeschichtet belassen.

Alle Proben wurden anschliessend während insgesamt 32 Tagen in Klimaöfen Hydrolysebedingungen ausgesetzt (45°C, 75% rF). Jeweils nach 4 Tagen (96 Stunden) wurden alle Proben mit der Mikroskopkamera fotografiert, und es wurden Massebestimmungen durchgeführt. Nach 32 Tagen wurden die Proben trocken gereinigt, kurz mit Isopropanol abgespült und nach dessen Abdampfen wieder gewogen.

## 17.3 Durchführung

### Zuschneiden der Proben

Die zwölf Probenstücke (3.0 x 3.5 cm) wurden analog der vorangegangenen Versuchsreihen mit der Pappschere zugeschnitten (s. Kap.13.1, S.33).

### Reinigung der Proben

Durch leichtes, wiederholtes Aufpressen von Transparentpapier wurde die grösstmögliche Menge Weichmacher von der Probenoberfläche entfernt. Anschliessend wurden die Probenstücke kurz mit Isopropanol abgespült, um den Restweichmacher weitgehend zu entfernen.

### Verwendete Beschichtungsmaterialien

Bei dem Überzugsmaterial handelt es sich um das Produkt PERMUTEX® WF-4660 der Firma VAN-Stahl (Holland), einen Lack auf Acrylbasis. Das Acrylat wird mit 6-8% PERMUTEX XR-5580 vernetzt, einem modifizierten Carbodiimid. Die technischen Datenblätter finden sich im Anhang.

Die beiden Komponenten werden im richtigen Verhältnis zusammen vermischt und müssen anschliessend innerhalb von ca. 15 Minuten verarbeitet / appliziert werden, da die Vernetzung bereits beginnt und dadurch die Viskosität erhöht wird.

### Applikation

Es wurde versucht, den Zweikomponentenlack so zu applizieren, dass er das optische Erscheinungsbild der Oberfläche nicht beeinträchtigte. Die ersten Versuche misslangen.

#### *Erste Versuche: Untaugliche Applikationstechniken*

##### **Applikation mit dem Pinsel:**

Die Schicht gerät viel zu dick, die Pinselstriche bleiben sichtbar (Abb. 31).

##### **Auftrag mit Siebdruck:**

Ein Siebdrucksieb wird auf die Probe gelegt, der Lack wird mit einem Rakel durch das Sieb gestrichen. Die Viskosität des Lacks stellte sich für diese Technik jedoch als zu niedrig heraus. Beim Abnehmen des Siebs bildeten sich Bläschen in der Flüssigkeit; diese blieben während der Vernetzung bestehen und härteten aus.

##### **Auftrag mit Sprühdose:**

In der Apotheke sind kleine gläserne Sprühdosen (für die Einnahme spagyrischer Tropfen) erhältlich. Sie verfügen über sehr feine Düsen, die Flüssigkeiten werden fein verteilt. Die Viskosität des Lacks war dafür allerdings viel zu hoch; die Flüssigkeit wurde als Tropf oder harter Strahl aus der Düse gepresst.

##### **Verdünnen des Lacks mit Isopropanol, Auftrag mit Wattestäbchen**

Aufgrund dieser Erfahrungen wurde versucht, die Viskosität durch Verdünnen mit einem Lösemittel zu erniedrigen. Dies gelang, indem das Acrylat in Isopropanol gelöst, und anschliessend der Vernetzer zugegeben wurde. Für eine Applikation mit der Sprühdose reichte die Verdünnung jedoch nicht aus. Hingegen liess sich die verdünnte Lösung mit einem Wattestäbchen (viel Watte) nun in dünner Schicht auftragen. Die Vernetzung erfolgte nach Abdampfen des Isopropanols. Bei starker Verdünnung blieb jedoch durch die Verdampfung eine Netzstruktur zurück (Abb 32).



Abb. 31 Pinselstriche sichtbar



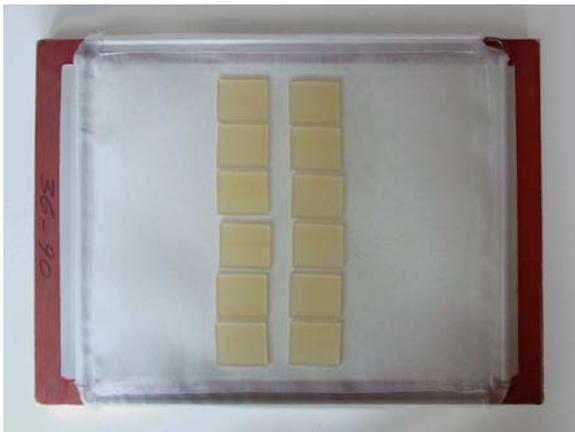
Abb. 32 Netzstruktur durch Verdampfen des Lösemittels

*Angewendete Applikationstechnik: Verdünnen mit Isopropanol 1:3, Auftragen mit Wattestäbchen:*

Die optimalste Lösung wurde in einer geringeren Verdünnung des Lacks und dem Auftrag mittels Wattestäbchen gefunden. Es wurden 2 g Acrylat in 6 g Isopropanol unter Schütteln gelöst, anschliessend wurden 0.16 g (8% des Acrylats) zugegeben. Ein grosser Wattebausch an einem Holzstäbchen wurde mit der Lösung getränkt, und der verdünnte Lack konnte in regelmässiger, dünner Schicht aufgetragen werden. Jeweils nach dem Beschichten einer Seite wurde der Lack während 24 Std bei 30°C getrocknet. Zum Schluss wurden die Ränder bestrichen. Die Schichtdicke wurde durch Massebestimmung nach jedem Auftrag kontrolliert. Die Massezunahme betrug für die 6 Proben jeweils pro Seite durchschnittlich  $0.65 \text{ mg/cm}^2$ , mit Abweichung  $\pm 0.12 \text{ mg/cm}^2$ . (s. a. Kap. 17.4, Auswertung, *Optisches Erscheinungsbild*, S. 84)

### Beschleunigte Hydrolyse

Die Proben wurden auf Gitter aus Polyestergewebe gelegt (Abb. 33) und in den erwähnten selbst gebauten Klimaöfen<sup>90</sup> den in den Vorversuchen definierten Hydrolysebedingungen ausgesetzt (Abb. 34). Die Temperatur betrug  $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$  und die relative Feuchtigkeit (rF)  $75\% \pm 4\%$ .



**Abb. 33**  
Beschichtete und unbeschichtete Proben auf Polyestergewebe.  
Das helle Gitter wurde mit dem Alurahmen in den Ofen geschoben



**Abb. 34**  
Beschleunigte Hydrolyse bei  $45^\circ\text{C}$  und 75% rF im Klimaofen. An den Glastüren des Ofens kondensiert das Wasser; im Probenraum jedoch nicht.

### Monitoring

*Fotografisches Monitoring: Auftreten der Tröpfchen auf der Oberfläche*

Jeweils nach 4 Tagen wurden alle Proben mit der Mikroskopkamera<sup>91</sup> mit zwei verschiedenen Vergrösserungen (100x und 200x) fotografiert. Das Auftreten und die Grösse der Weichmachertropfen konnten so über den ganzen Zeitraum beobachtet und dokumentiert werden. Beim Fotografieren wurden die Proben auf eine Glasunterlage gelegt, wodurch ein leichter Masseverlust bei denjenigen Proben zu verzeichnen war, bei denen bereits Weichmacherauswanderung vorlag.

<sup>90</sup> s. Kapitel 13.5, S. 35

<sup>91</sup> Mikroskop: Leica Z16 APO; Kamera: Leica DFC 320

### Massebestimmung

Jeweils nach 4 Tagen (96 Stunden) wurde anschliessend an das Fotografieren die Masse aller Proben gemessen. Trotz dem oben erwähnten Masseverlust und der dadurch verursachte Verfälschung der Masseveränderung im zeitlichen Verlauf wurde bei der Auswertung dieser zeitliche Verlauf des Varlusts dokumentiert. Es wurde jedoch auch die Masse der Proben zu Beginn der Hydrolyse und nach der letzten Schlussreinigung verglichen.

### FTIR nach Abschluss des Versuchsablaufs

Um zu ermitteln, ob die Beschichtung einen Einfluss auf die Degradationsrate der Proben ausübt, wurden die Proben nach Abschluss der Hydrolysedauer mittels FTIR eingemessen. Als Indikator wurde hier die Intensität der «Esterbande» mit Peak bei  $1832\text{ cm}^{-1}$  (C=O-Streckschwingungen der Carbonylgruppe) genommen.

### Reinigung nach Hydrolyse

Nach Abschluss der Hydrolyse wurden die Proben primär mit dem Ziel gereinigt, den definitiven Masseverlust zu ermitteln. Ein anderer Fokus bestand in der Fragestellung, ob sich die beschichteten Proben leichter reinigen lassen als die unbeschichteten bzw. ob die Beschichtung bei einer erneuten Reinigung der degradierten Proben einen gewissen mechanischen Schutz für die Schrift / das Druckbild leisten kann. Die Reinigung wurde wie üblich mittels Transparentpapier und anschliessendem kurzem Abspülen mit Isopropanol durchgeführt.

## 17.4 Auswertung

### Optisches Erscheinungsbild

Der Überzug beeinträchtigt das optische Erscheinungsbild makroskopisch betrachtet praktisch nicht; unter dem Mikroskop sind durchaus Unterschiede zu erkennen. Die Druckfarbe wird leicht dunkler und gesättigter. Die Rückseite erhält durch den glänzenden Lack einen höheren Glanzgrad (Abb. 40), während dieser Faktor bei der ohnehin glänzenderen Vorderseite viel weniger ins Gewicht fällt (Abb. 37).

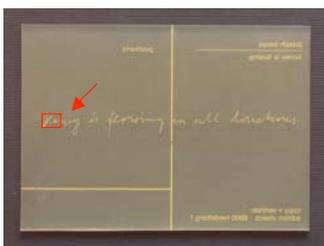


Abb. 35 Postkarte Vorderseite, gewählter Ausschnitt (Abb. 36, Abb. 37)



Abb. 36 Ausschnitt Vorderseite vor Applikation. PPL 100x



Abb. 37 Ausschnitt Vorderseite nach Applikation. PPL 100x

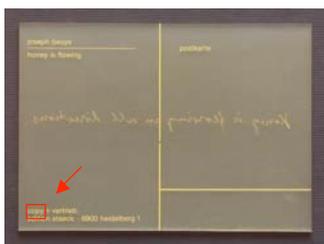


Abb. 38 Postkarte Rückseite, gewählter Ausschnitt (Abb. 39, Abb. 40)



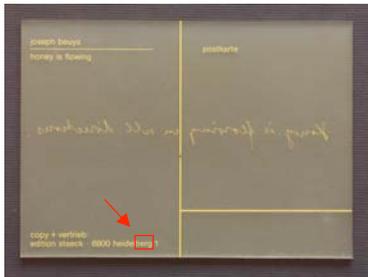
Abb. 39 Ausschnitt Rückseite vor Applikation. PPL 100x



Abb. 40 Ausschnitt Rückseite nach Applikation. PPL 100x

### Fotografisches Monitoring

Beim ersten fotografischen Monitoring nach 4 Tagen (96 Stunden) wurde festgestellt, dass die unbeschichteten Proben bereits massive Weichmachertropfchen auf der Oberfläche aufwiesen (Abb. 42, Abb. 43). Bei den beschichteten Proben tauchten die Tropfchen erstmals nach 8 Tagen auf (Abb. 45, Abb. 46). Die fotografische Dokumentation erwies sich wegen der geringen Tiefenschärfe als schwierig: als Anhaltspunkt und Erinnerungshilfe mag sie trotzdem dienen.



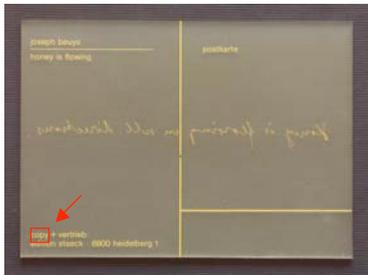
**Abb. 41** Postkarte RS, gewählter Ausschnitt (Abb. 42, Abb. 43; Abb. 47 - 49)



**Abb. 42** Unbeschichtete Probe  
4 Tage Hydrolyse. PPL 100x



**Abb. 43** Unbeschichtete Probe  
8 Tage Hydrolyse. PPL 100x



**Abb. 44** Postkarte RS, gewählter Ausschnitt (Abb. 45, Abb. 46; Abb. 50 - 52)



**Abb. 45** Beschichtete Probe  
4 Tage Hydrolyse. PPL 100x



**Abb. 46** Beschichtete Probe  
8 Tage Hydrolyse. PPL 100x

Im weiteren Verlauf wurden auch die Tropfchen der beschichteten Proben immer grösser (Abb. 47 - Abb. 49), während sich auf der Oberfläche der unbeschichteten Proben bereits eine eigentliche Flüssigkeitslache zu bilden begann (Abb. 50 - Abb. 52).



**Abb. 47** Unbeschichtete Probe  
20 Tage Hydrolyse. PPL 100x



**Abb. 48** Unbeschichtete Probe  
24 Tage Hydrolyse. PPL 100x



**Abb. 49** Unbeschichtete Probe  
28 Tage Hydrolyse. PPL 100x



**Abb. 50** Beschichtete Probe  
20 Tage Hydrolyse. PPL 100x



**Abb. 51** Beschichtete Probe  
24 Tage Hydrolyse. PPL 100x



**Abb. 52** Beschichtete Probe  
28 Tage Hydrolyse. PPL 100x

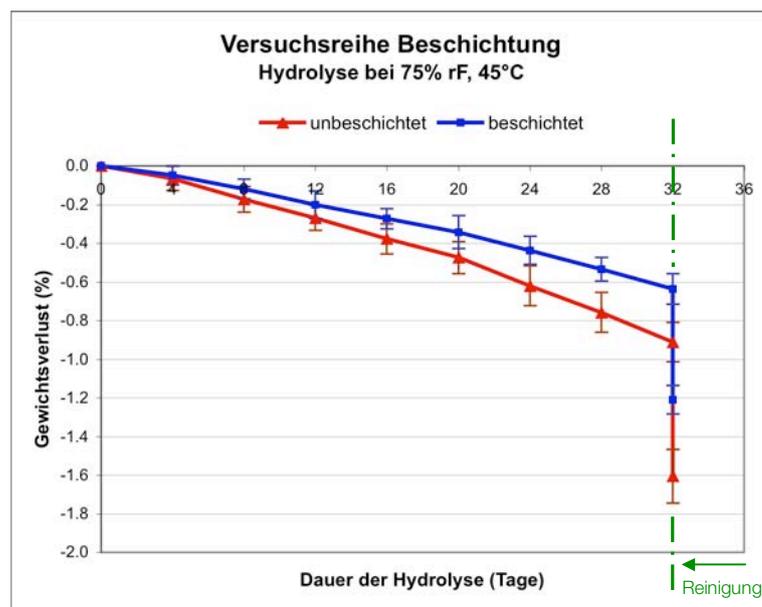
## Reinigung nach Hydrolyse

Bei der Reinigung nach 32 Tagen Hydrolyse wurde festgestellt, dass die Beschichtung durchaus einen gewissen mechanischen Schutz für die Druckfarbe leisten kann. Dennoch wird die Beschichtung selber durch den Weichmacher angelöst und bleibt stellenweise, vor allem bei der erhöhten Druckfarbe, als gelartige transparente Haut auf der Oberfläche zurück. Die Reinigung wurde wie üblich mittels Auftupfen von Transparentpapier und anschliessendem kurzem Abspülen mit Isopropanol durchgeführt.

Bei den unbeschichteten Proben war der Druck extrem empfindlich, und die Proben konnten kaum ohne Beeinträchtigungen und teilweisem Entfernen der Druckfarbe gereinigt werden.

## Massebestimmungen

Die Auswertungen des Masseverlusts zeigen deutlich, dass die beschichteten Proben der Weichmacherauswanderung besser standhalten. Hier muss allerdings bemerkt werden, dass der Masseverlust im zeitlichen Verlauf in erster Linie durch die fotografische Dokumentation erfolgt ist – die Proben wurden dabei auf eine Glasscheibe gelegt, wobei ein Teil des ausgewanderten Weichmachers zurückblieb. Dennoch ist die Masse des Masseverlusts ein Indikator im zeitlichen Verlauf, indem ja bei einer grösseren ausgewanderten Weichmachermenge entsprechend mehr auf der Glasscheibe kleben bleibt.



**Grafik 51**

Versuchsreihe Beschichtung, beschichtete und unbeschichtete Proben.

Der scharfe Knick bei 32 Tagen entstand aus der zu diesem Zeitpunkt erfolgten Reinigung der Proben.

Die Fehlerbalken bezeichnen die jeweilige Standardabweichung bei 95% Konfidenz.

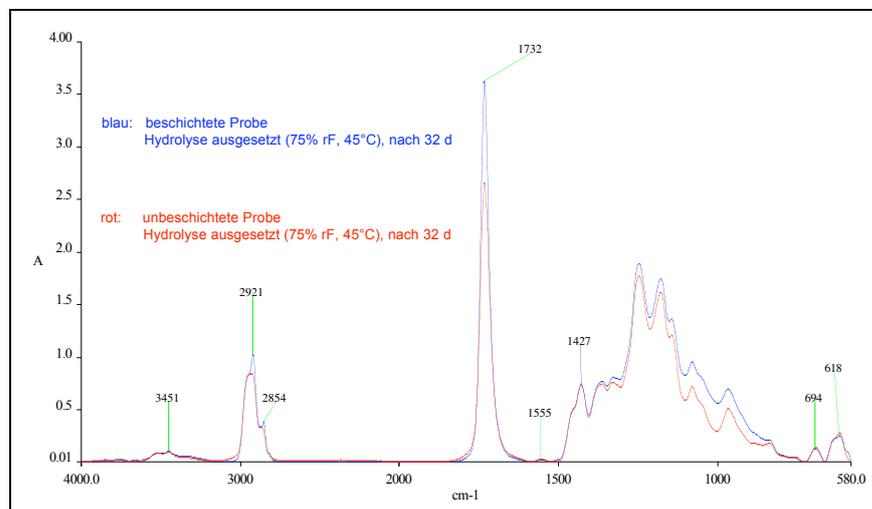
Der scharfe Knick in den beiden Kurven (Grafik 51) bei 32 Tagen kommt daher, dass die Proben zu diesem Zeitpunkt, bei Abschluss des Versuchs, gereinigt wurden.

Insgesamt, während der ganzen Dauer der Hydrolyse und nach erfolgter Reinigung, haben die unbeschichteten Proben im Mittelwert 1.61% ( $\pm 0.05$ ) Masse verloren, die beschichteten Proben 1.21% ( $\pm 0.03$ ).

Damit ist der Masseverlust der beschichteten Proben gegenüber den unbeschichteten insgesamt um ca. 25% niedriger.

## FTIR

Die Proben für die FTIR-Messungen wurden nach der Hydrolysebehandlung (32 Tage) und Reinigung aus dem mittlersten Bereich im Querschnitt der Probekörper entnommen. Die Basislinien der Spektren wurden begradigt und die Intensität im Absorptionsmodus auf den Wellenlängenbereich zwischen 1450 und 1400  $\text{cm}^{-1}$  normiert. Dieser Bereich ist derjenige der Deformationsschwingungen von  $\text{CH}_2$ -Gruppen, welche benachbart zu einem Chlorsubstituenten liegen; er wurde gewählt, weil davon auszugehen ist, dass die Hydrolysebehandlung in erster Linie die Weichmachermoleküle und nicht die Polymerketten einer Veränderung unterworfen sind. Dehydrochlorierung wird bei der angewendeten Behandlungstemperatur kaum in einem Masse vorkommen, dass sie im FTIR-Spektrum nachweisbar wäre. Diese Einschätzung wird durch die Beobachtung unterstützt, dass durch die gewählte Normierung auch die C-Cl-Streckschwingungen zwischen 600 und 700  $\text{cm}^{-1}$  bei den beiden Proben deckungsgleich sind, während im Fingerprintbereich, bei den  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Schwingungen im Bereich von 3000  $\text{cm}^{-1}$  und insbesondere bei den Carbonylverbindungen der «Esterbande» mit Peak bei 1732  $\text{cm}^{-1}$  grosse Abweichungen auftreten (Abb. 52).



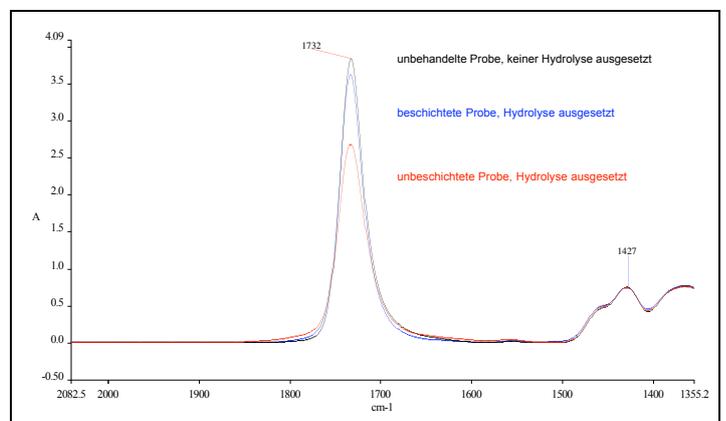
**Grafik 52**

FTIR-Spektrum einer beschichteten (blau, oben) und einer unbeschichteten (rot, unten) Probe

Der Vergleich mit einer Probe, die den Hydrolysebedingungen nicht ausgesetzt war, macht die zuletzt erwähnte Feststellung noch deutlicher. (Grafik 53):

Gegenüber einer «unbehandelten» (nicht «hydrolysierten») Probe, ist bei der beschichteten Probe die Carbonylbande nur wenig reduziert; bei der unbeschichteten Probe jedoch stark.

Grafik 53 zeigt den Vergleich der Carbonylbanden-Intensität zwischen einer unbeschichteten (schwarz, zuoberst), einer beschichteten (blau, Mitte) und einer unbeschichteten (rot) Probe.



**Grafik 53**

Ausschnitt FTIR-Spektrum (Carbonylbande) einer nicht «hydrolysierten» (schwarz), einer beschichteten (blau) und einer unbeschichteten (rot) Probe

## 17.5 Interpretation, Schlussfolgerungen

Offensichtlich hat die Bande im bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  des FTIR-Spektrums in ihrer Intensität während der hydrolytischen Behandlung bei den unbeschichteten Proben massiv abgenommen. Damit spiegelt sich der auch in Massebestimmungen festgestellte vermehrte Verlust von Weichmacher aus der unbeschichteten Probe.

Abgesehen von dem Verlust von Weichmachermolekülen ist es auch denkbar, dass die verminderte Intensität der Carbonylbande mit einer Hydrolyse der Esterverbindungen interpretiert werden kann. Allerdings wäre zu erwarten, dass diese Kettenspaltung mit einer gleichzeitigen Zunahme an Säure- und Alkoholgruppen im Spektrum verbunden wäre. Ist dies nicht der Fall, so sind die gebildeten Säuren eventuell flüchtig und aus dem Substrat verschwunden. Die Essigsäure, die wir als Endgruppe der Weichmachermoleküle bereits identifiziert haben, wäre eine solche flüchtige Säure. Es ist möglich, dass sich zudem weitere kurzkettige Säure- und Alkoholgruppen gebildet haben, die wegen ihrer grösseren Mobilität an die Oberfläche gewandert sind. Diese Fragen müssten in genaueren Untersuchungen beantwortet werden.

Bei den mit Acrylat beschichteten Proben ist offensichtlich viel weniger Weichmacherverlust aufgetreten. Eine nachteilige Wirkung in Bezug auf die Katalyse der Hydrolysereaktion durch «eingesperrte» freie Säuren konnte nicht festgestellt werden. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Beschichtung den Kontakt der Wassermoleküle aus der feuchten Luft mit dem PVC-Substrat behindert und damit eine Schutzwirkung vor der Hydrolyse zu leisten vermag.

Die weiteren Resultate wie das spätere und geringere Auftreten von Weichmachertröpfchen auf der Oberfläche, sowie der um 25% geringere Masseverlust, und ebenso der Schutz der Schrift bei Reinigung, bestätigen die positive Wirkung der Beschichtung.

Damit hat sich bei diesen Versuchen die Befürchtung nicht bestätigt, dass eine Beschichtung für das degradierte Material nachteilig wäre, indem katalytisch wirkende saure Spaltprodukte «eingeschlossen» werden und die Zersetzung von innen her beschleunigen würden.

Der gewählte Acryllack stellt mit Sicherheit noch nicht das optimalste Beschichtungsmaterial dar; es wird durch den Weichmacher aufgeweicht und bleibt stellenweise als gelartige Haut zurück. Eine Perspektive für weitere Strategien zur Erhaltung der PVC-Multiples könnte also darin bestehen, das Überzugsmaterial oder die gewählte Methode zu optimieren. Organisch-anorganische Hybridschichten, oder auch Modifizierungen der Oberfläche, wie sie im einführenden Abschnitt zu diesem Teil vorgestellt wurden, könnten Möglichkeiten zu weiterführenden experimentellen Untersuchungen an dem originalen Probenmaterial aufzeigen.

## 18 VERSUCHSREIHEN ZUR REINIGUNG

Parallel zu den beiden vorangehend vorgestellten, invasiven Versuchen wurde ein dritter Untersuchungsstrang verfolgt, der weniger auf eine langfristige Verbesserung oder Erhaltung des Erhaltungszustandes zielte, sondern von möglichst hohem praktischem Nutzens sein sollte. Das Interesse von EigentümerInnen und GaleristInnen ist es, die Objekte wieder auszustellen; als kurzfristige Massnahme wird deshalb oft eine Reinigung gewünscht oder auch durchgeführt. Ziel dieser Versuchsreihe war es, neben Möglichkeiten von Reinigungstechniken auch eventuelle Nebenwirkungen der Reinigung festzustellen.

Zum einen stellte sich die Frage, ob eine wiederholte Reinigung zu einer höheren Migrationsrate des Weichmachers führt als ein Belassen der Flüssigkeitsschicht auf der Oberfläche. Argumente für eine solche Erhöhung von Geschwindigkeit und Menge der Auswanderung wären durchaus gegeben; unter anderem das verminderte Konzentrationsgefälle und die energetisch für das Gesamtsystem optimalere Oberflächenenergie der weichmacherbeschichteten Oberfläche. Der Versuch einer rein theoretischen Annäherung an die Frage führte jedoch zu keinem gesicherten Ergebnis, da die Gegenargumente einer Beschleunigung ebenso gewichtig schienen. Deshalb wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der verschiedene Probenreihen Hydrolysebedingungen ausgesetzt und nach jeweils 4, 8, 16...28 Tagen gereinigt wurden; bei der ersten Probenreihe wurde die Reinigung jeweils nach 4 Tagen wiederholt, so dass diese Serie bis zum 28. Tag insgesamt siebenmal gereinigt wurde, die zweite sechsmal etc. und die letzte lediglich einmal, nach 28 Tagen. Jeweils nach erfolgter Reinigung wurde die Masse der Proben ermittelt, so dass für die erste Probenreihe (inkl. Anfangsmasse) acht Messpunkte erhalten wurden, und für die letzte Serie zwei Messpunkte (Anfangsmasse und Masse nach Reinigung nach 28 Tagen). Der Versuch wurde mittels Mikroskopfotografie dokumentiert.

Ein weiterer Versuch sollte die Frage klären, nach welchem Zeitraum nach der Reinigung – bei optimalen Lagerungsbedingungen der Proben – auf der Oberfläche erneut Weichmachertröpfchen auftreten würden. Dieser Langzeitversuch soll Anhaltspunkte für SammlerInnen und AusstellerInnen geben, ohne das Ziel eines kurativen oder konservatorischen Eingriffs zu verfolgen. Es wurden während ca. 10 Monaten wöchentlich Mikroskopfotos der gleichen Stelle einer gereinigten Postkarte aufgenommen.

### 18.1 Angewendete Reinigungstechnik

Für die Reinigung verwendeten wir Transparentpapier, das wir auf die Platten legten, mit einem Filz leicht andrückten und dann vorsichtig wieder abzogen. Da eine feine Schicht Weichmacher auf der Oberfläche verblieb, spülten wir die Platten jeweils noch kurz mit Isopropanol ab.

## 19 REINIGUNG I: LANGZEITVERSUCH

### 19.1 Fragestellung

Ab welchem Zeitpunkt ist, bei optimaler Lagerung in nicht klimatisierter Umgebung, nach der Reinigung ein erneutes Auftreten des Weichmachers feststellbar?

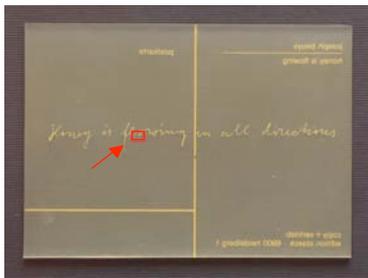
### 19.2 Versuchsablauf und Durchführung

Eine Postkarte wurde durch Abtupfen mit Transparentpapier und anschliessendem kurzem Abspülen mit Isopropanol gereinigt. Die gereinigte Postkarte wurde auf ein Siebdrucksieb (Polyestergewebe; Raster: 36 l/cm, Fadenstärke: 90 µm) gelegt, das auf einer Unterlage aus PMMA (Acrylglas) stand und mit einem PMMA-Deckel zugedeckt war. Die Lagerung erfolgte unter normalen, nicht klimatisierten Innenraumbedingungen, im Kunsttechnologischen Labor der HKB.

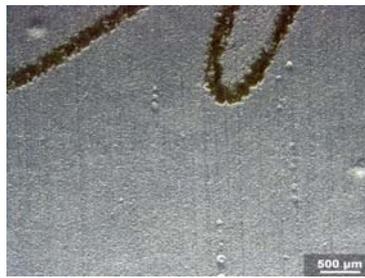
Der Versuch wurde am 08.11.2005 gestartet; während etwas mehr als 9 Monaten, bis zum 16.08.2006, wurde jede Woche die gleiche Stelle der Postkarte mit der Mikroskopkamera aufgenommen, um ein Auftreten von Weichmacher auf der Oberfläche sofort festzustellen.

### 19.3 Auswertung

Bis zum letzten dokumentierten Zeitpunkt (Abschluss der Diplomarbeit) konnte keine Weichmacher- auswanderung auf der Oberfläche der Postkarte festgestellt werden (Abb. 54 und Abb. 55).



**Abb. 53**  
Postkarte «Honey is flowing»  
ausgewählter Ausschnitt für Monitoring



**Abb. 54**  
Gereinigte Stelle kurz nach Reinigung,  
26.10.2005



**Abb. 55**  
Gereinigte Stelle nach 40 Wochen (ca. 9  
Monaten), 02.08.2006

### 19.4 Interpretation, Schlussfolgerungen

Offenbar ist rund ein Jahr nach erfolgter Reinigung bei der Postkarte nicht mit einem erneuten Auftreten von Weichmacher auf der Oberfläche zu rechnen. Dies war nicht unbedingt zu erwarten; bei Gesprächen während den Recherchen zu den Multiples hatten verschiedene RestauratorInnen oder GaleristInnen, die ihr Objekt gereinigt hatten, von einem raschen Wiederauftreten des Weichmachers gesprochen.

Allerdings hatte es sich dabei nur bei einem Objekt um die Postkarte gehandelt, wobei dort der genaue Zeitpunkt des erneuten Auftretens unklar war, bei den anderen Objekten ging es um den Phosphor-Kreuzschlitten und die Stempelplastik. Dass bei letzteren die Auswanderungsrate erhöht ist, ist durch die Kontakt- und Drucksituation zu erklären, handelt es sich doch beim Phosphor-Kreuzschlitten um eine Doppelplatte und bei der Stempelplastik um einen Stapel von 37 Postkarten.

Zu bewahren scheint sich aber auf jeden Fall die Lagerung auf dem Siebdrucksieb mit Polyestergewebe und relativ grobem Raster.

(Der Versuch wird fortgesetzt.)

## 20 REINIGUNG I: BESCHLEUNIGTE HYDROLYSE, WIEDERHOLTE REINIGUNG

### 20.1 Fragestellung

Mit dieser Versuchsreihe sollte die Frage beantwortet werden, ob und inwiefern sich eine Reinigung auf die erneute Auswanderung von Weichmacher auf die Oberfläche auswirkt.

### 20.2 Versuchsablauf und Durchführung

#### Vorbereitung der Proben

Es wurden 7 Probenreihen zu jeweils 5 Proben (zwecks statistischer Auswertung) vorbereitet. Die Proben- grösse, aus Postkartenmaterial zugeschnitten wie unter *Kap. 13.1, S. 33* beschrieben, betrug 2 x 2 cm, die durchschnittliche Anfangsmasse ca. 1.5 g. Die Probekörper wurden gereinigt (trocken und durch kurzes Abspülen mit Isopropanol); dabei wurde die Druckfarbe absichtlich entfernt. Ihr Verbleiben hätte die Messresultate verfälscht, da sie sich mit zunehmender Hydrolyse und bei der mehrmaligen Reinigung ohnehin sukzessive abgelöst hätte.

#### Massebestimmung

Von allen Proben wurde zu Beginn der Behandlung auf der Analysewaage die Anfangsmasse bestimmt.

#### Beschleunigte Hydrolyse

Die Proben wurden auf einen mit Polyestergerewebe bespannten Rahmen gelegt und im Klimaofen Hydrolyse- bedingungen ausgesetzt (75% rF, 45°C). Die Dauer der Behandlung betrug für alle Proben insgesamt 28 Tage.

#### Wiederholte Reinigung

Nach 4 Tagen Hydrolyse wurde die erste Probenserie (0/1) gereinigt und bei den 5 Proben der Serie wurde die Masse bestimmt. Anschliessend wurden sie wieder in den Ofen zu den anderen Proben gelegt. Nach 8 Tagen wurde die erste Serie (0/1) erneut gereinigt und gewogen, zusätzlich auch die zweite Serie (2). Nach 12 Tagen wurde zusätzlich zu den Serien 0/1 und 2 auch die Serie 3 gereinigt und gewogen, und so weiter, bis nach 28 Tagen alle Probenserien gereinigt und gewogen waren. Bei der Serie 7 erfolgte die Reinigung und Massebestimmung also lediglich einmal, nach 28 Tagen, bei Serie 1 siebenmal, bei Serie 2 sechsmal etc..

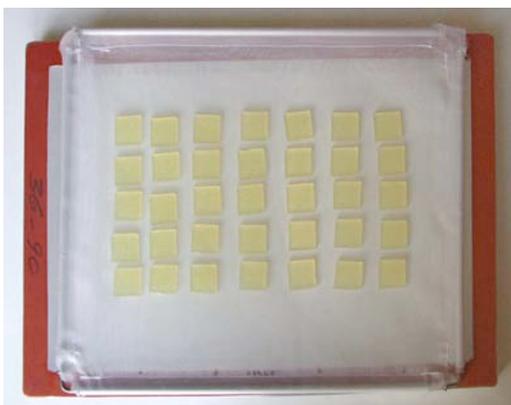


Abb. 56 Alle Probenserien vor der Behandlung

#### Schema der Reinigung und Massebestimmung

Datum	27.6.	01.7.	05.7.	09.7.	13.7.	17.7.	21.7.	25.7.
Tag	0	4	8	12	16	20	24	28
0/1	X	X	X	X	X	X	X	X
2	X		X	X	X	X	X	X
3	X			X	X	X	X	
4	X				X	X	X	X
5	X					X	X	X
6	X						X	X
7	X							X

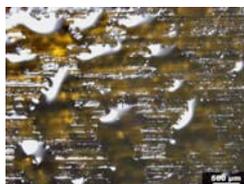
## 20.3 Auswertung

### Fotografisches Monitoring: Auftreten der Tröpfchen auf der Oberfläche

Die Bilderserie rechts (Abb. 58) zeigt die Weichmacherauswanderung im zeitlichen Verlauf der Hydrolyse während 28 Tagen, mit Mikroskopaufnahmen jeden vierten Tag. Bereits nach 24 Tagen war ein eigentlicher See auf den Probekörpern entstanden.

Die Bilderserie unten (Abb. 57) zeigt anhand einiger Beispiele, dass die sporadische Reinigung offenbar keinen wesentlichen Einfluss auf die weitere Migrationsrate hat. Die ersten drei Bilder dieser Bilderserie (von oben nach unten) zeigen Aufnahmen jeweils 4 Tage nach der letzten Reinigung einer Probe. Nachdem die Probe zum ersten Mal gereinigt worden war (2(12)), scheint die Weichmacherauswanderung beim zweiten Mal zwar grösser zu sein. Bei anderen Proben (z.B. 5(24)) war dies jedoch nicht der Fall.

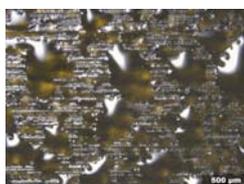
#### Erneute Auswanderung, jeweils 4 Tage nach letzter Reinigung



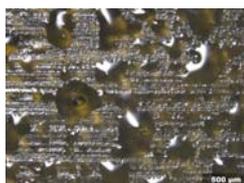
**2(12)** Probenserie 2  
 12 Tage Hydrolyse  
 letzte Reinigung nach 8 Tagen  
 (= gleichzeitig auch erste  
 Reinigung dieser Probe)



**2(20)** gleiche Probenserie wie oben  
 20 Tage Hydrolyse  
 letzte Reinigung nach 16 Tagen  
 (drittes Mal gereinigt)



**2(24)** gleiche Probenserie wie oben  
 24 Tage Hydrolyse  
 letzte Reinigung nach 20 Tagen  
 (vierte Reinigung)

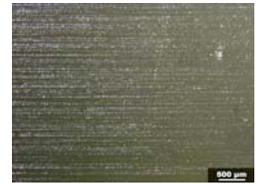


**5(24)** Probenserie 5  
 24 Tage Hydrolyse  
 letzte Reinigung nach 20 Tagen  
 (= gleichzeitig auch erste  
 Reinigung dieser Probe)

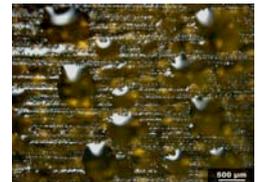
**Abb. 57**  
 Bilder 2(20)-5(24):  
 exemplarische Aufnahmen  
 jeweils 4 Tage nach letzter  
 Reinigung

#### Auswanderung im zeitlichen Verlauf

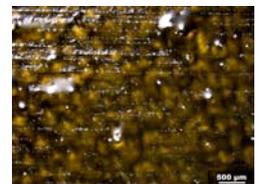
**0/1** vor Hydrolyse



**0/1** 4 Tage Hydrolyse



**2** 8 Tage Hydrolyse



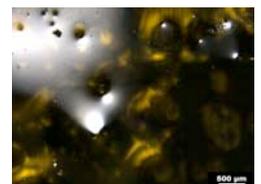
**3** 12 Tage Hydrolyse



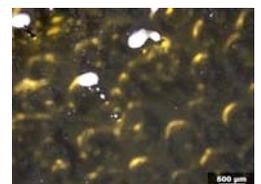
**4** 16 Tage Hydrolyse



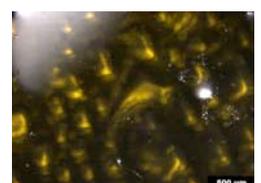
**5** 20 Tage Hydrolyse



**6** 24 Tage Hydrolyse



**7** 28 Tage Hydrolyse



**Abb. 58**  
 Bilder 0/1-7:  
 zunehmende Auswanderung  
 des Weichmachers im  
 zeitlichen Verlauf

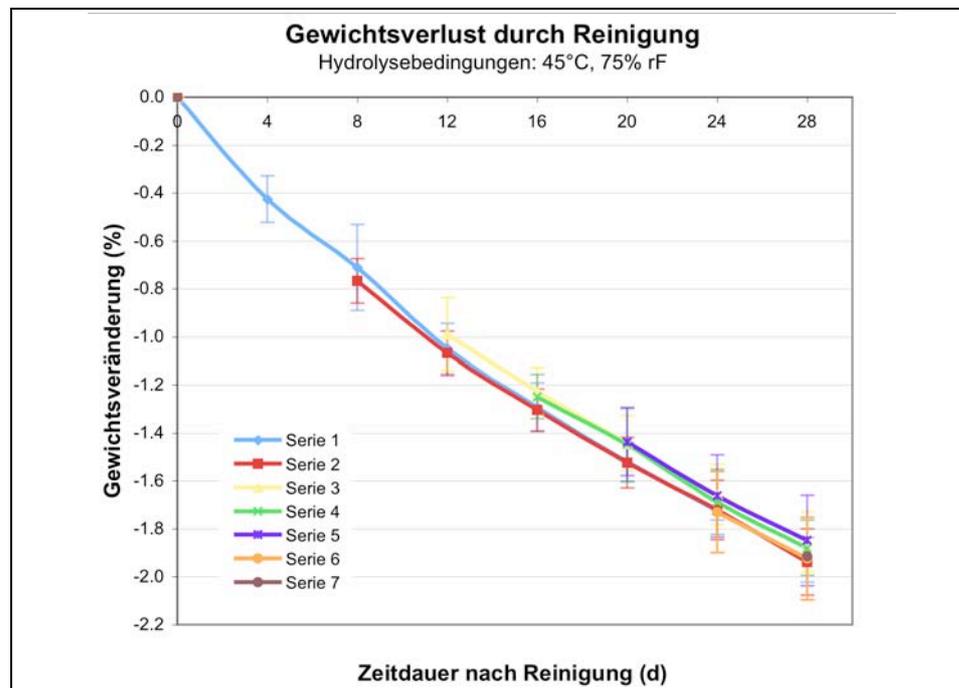
### Massebestimmungen

Bis zum Ende der Versuchsdauer von 28 Tagen haben die Proben, die mehrmals gereinigt wurden, ungefähr gleich viel Weichmacher verloren wie die Proben, die lediglich am Ende der 28 Tage einmal gereinigt wurden. Ein signifikanter Unterschied ist jedenfalls nicht feststellbar (s. Tabelle 8 und Grafik 54).

*Tabelle: Summe des Masseverlusts durch (mehrfache) Reinigung jeweils nach 4 Tagen*

		Summe Masseverlust gegen Anfangsmasse (%)						
Datum der Reinigung und Massebestimmung	nach Tagen	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6	Serie 7
27.6.06, 15:00	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
01.7.06, 15:00	4	-0.43 ±0.04						
05.7.06, 15:00	8	-0.71 ±0.06	-0.77 ±0.03					
09.7.06, 15:00	12	-1.05 ±0.04	-1.07 ±0.03	-0.99 ±0.05				
13.7.06, 15:00	16	-1.29 ±0.04	-1.30 ±0.03	-1.22 ±0.04	-1.25 ±0.03			
17.7.06, 15:00	20	-1.52 ±0.03	-1.52 ±0.04	-1.44 ±0.04	-1.45 ±0.06	-1.44 ±0.05		
21.7.06, 15:00	24	-1.72 ±0.01	-1.72 ±0.04	-1.66 ±0.05	-1.69 ±0.05	-1.66 ±0.06	-1.73 ±0.06	
25.7.06, 15:00	28	-1.93 ±0.03	-1.94 ±0.05	-1.85 ±0.04	-1.88 ±0.04	-1.85 ±0.07	-1.92 ±0.06	1.92 ±0.07

Tabelle 8 □ Masseverlust in Prozent der Anfangsmasse bei mehrmaliger (bzw. 1maliger für Serie 7) Reinigung der Proben jeden vierten Tag. Unterschiedlicher Zeitpunkt der ersten Reinigung je nach Probenserie. Versuchsdauer: 28 Tage. Versuchsbedingungen: 45°C, 75% rF.



Grafik 54 Grafische Umsetzung von Tabelle 8

## 20.4 Interpretation

Die Tatsache, dass sich der Masseverlust zwischen bei einmalig bzw. mehrmalig gereinigten Proben nicht unterscheidet, korreliert mit den optischen Wahrnehmungen, nach denen kein Unterschied im Ausmass der Auswanderung bei den verschiedenen Probenserien feststellbar ist.

Damit ist die Frage geklärt, ob das Entfernen des Weichmachers von der Oberfläche durch Reinigung eine Auswirkung auf die Migrationsrate des Weichmachers hat. Offensichtlich ist dies nicht der Fall. Weder wird die Auswanderung durch die Reinigung bzw. durch das Verbleiben des Weichmachers auf der Oberfläche gefördert noch behindert.

Bei Reinigung mittels extrahierenden Lösemitteln kann diese Aussage zweifellos nicht gelten. Trocken, wie unter *Kap. 18.1, S.89* beschrieben, können die Objekte jedoch ohne Bedenken gereinigt werden. Weitere Hinweise zur Reinigung finden sich in *Teil IV, Kapitel «Empfehlungen für die Behandlung und Aufbewahrung», S. 103*.

## TEIL IV ZUSAMMENFASSENDE SCHLUSSBETRACHTUNGEN UND FAZIT

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich in ihrem Schwerpunkt mit drei verschiedenen Strategien kuratorischer und konservatorischer Massnahmen an Multiples von Joseph Beuys aus einem 3 mm dicken Weich-PVC-Material, welche eine massive Auswanderung von Weichmacher aufweisen.

In einem ersten Teil werden die betreffenden Objekte und ihre Schadensphänomene kurz vorgestellt (umfassend wird dieser Teil in einer vorangehenden Arbeit ausgeführt, die in einem Artikel in der Zeitschrift für Kunsttechnologie zur Veröffentlichung ansteht)<sup>92</sup>.

Ein zweiter Teil dokumentiert die Ergebnisse von Analysen, die an Originalmaterial durchgeführt werden konnten. Des Weiteren werden anhand literaturbekannter Informationen und eigener Recherchen einige materialtechnische Aspekte der interessierenden Objekte erläutert. Der Fokus liegt dabei auf dem Verständnis möglicher Antriebsmechanismen der vorgefundenen Veränderungs- und Degradationsphänomene.

Im Zentrum der Arbeit steht der experimentelle Teil, in dem drei verschiedene Strategien kurativer und konservatorischer Massnahmen durchgeführt und diskutiert werden. Ein grosser Glücksfall war hier der Kontakt mit der Witwe von Beuys, Frau Eva Beuys, die uns Originalmaterial in Form von unsignierten Exemplaren eines der Multiples aus PVC zur Verfügung stellte. Die bei den experimentellen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse erlauben somit direkte Aussagen über die Auswirkungen der durchgeführten Massnahmen an den betreffenden Originalobjekten, was in der restauratorischen und konservatorischen Forschung und Praxis keine Selbstverständlichkeit darstellt.

Die drei verschiedenen Strategien lassen sich unter folgenden Stichworten fassen:

- Versuch der chemischen Nachstabilisierung
- Versuch zur Verhinderung der Weichmacherauswanderung durch Auftragen eines Überzugsmaterials (Versuchsreihe Beschichtung)
- Versuche zu Auswirkungen und möglichen Nebenwirkungen der Reinigung

---

<sup>92</sup> Ryf 2006

## 21 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DES EXPERIMENTELLEN TEILS

Gestützt auf die Ergebnisse aus den Materialuntersuchungen und literaturbekannte Informationen wird der Antriebsmechanismus der Weichmacherauswanderung in einer hydrolysebedingten Zersetzung des als Polyesteradipat identifizierten Weichmachers vermutet. Diese Degradationsprozesse führen zu einer zunehmenden Inkompatibilität und damit zur Entmischung des Systems aus Weichmacher und PVC-Polymer.

Hauptgegenstand des experimentellen Teils war deshalb der Versuch, das Material chemisch nachzustabilisieren, indem Hydrolyseschutzmittel eingebracht werden sollten, welche die Degradation des Weichmachers aufhalten würden.

### 21.1 Versuchsreihe Nachstabilisierung

Die Versuchsreihe zur Nachstabilisierung gliederte sich in zwei Phasen: Zum einen das Einbringen der Hydrolyseschutzmittel einschliesslich der Überprüfung ihrer Diffusion bis in die Mitte des Probekörper-Querschnitts, und als zweites die Überprüfung ihrer Wirksamkeit.

Die Probekörper aus Originalmaterial mit einer Grösse von ca. 2 x 2 cm und 3 mm Dicke wurden während verschiedenen, definierten Zeitspannen in unterschiedlich zusammengesetzten Behandlungslösungen von Stabilisatoren und Transportmedien immigiert.

Als Hydrolyseschutzmittel standen zwei Carbodiimide unterschiedlicher Molekularmasse und Löslichkeit zur Verfügung: der oligomere, hochviskose und wasserlösliche «Stabilisator 2000» mit einem Molekulargewicht von ca. 3000 g/mol, sowie der dimere, als kristallines Pulver vorliegende «Stabilisator 7000», der ein Molekulargewicht von 362 g/mol aufweist. Beide Hydrolyseschutzmittel werden von der Firma Raschig GmbH in Ludwigshafen produziert und vertrieben.

Zusätzlich wurde bei einem Teil der Behandlungslösungen ein Thermostabilisator für das PVC zugesetzt, ein Barium-Zink-Stabilisator (Lastab DC 261 NF) von CIBA-GEIGY, Basel.

Als Transportmittel für die Stabilisatoren wurde aufgrund von Erfahrungen aus Vorversuchen Xylen gewählt, das mit einem Anteil gleichartigen Weichmachers versetzt wurde, wie er im Originalmaterial vorgefunden worden war. Mit dem Zusatz dieses Polyesterweichmachers zur Behandlungslösung wurde das Ziel verfolgt, das Herauslösen von Originalmaterial durch die Immersion zu minimieren.

Als apparative Methoden zur Überprüfung der Diffusion und Wirksamkeit der Stabilisatoren, sowie zur Feststellung von Nebenwirkungen wie Weichmacherverlust während der Behandlungen wurde FTIR-Spektrometrie, mikroskopische Untersuchung, Massebestimmung und Extraktion gewählt.

Zur Beschleunigung des Hydrolysevorgangs für die anschliessende Überprüfung der Wirksamkeit der Stabilisierung wurden die Probekörper während 28 Tagen bei 45°C und 75% rF in Klimaöfen gelagert. Originalproben, die zuvor durch trockene Reinigung vom ausgewanderten Weichmacher befreit, aber nicht weiter behandelt worden waren, entwickelten dabei bereits nach weniger als 24 Stunden eine makroskopisch feststellbare Auswanderung von Weichmacher an die Oberfläche.

Die Überprüfung der Wirksamkeit von eingebrachten Hydrolyseschutzmitteln erfolgte – mit unterschiedlicher Aussagekraft – mit den gleichen apparativen Methoden wie die Überprüfung ihrer Diffusion.

## Zusammenfassung der Ergebnisse und Interpretationen

Mittels FTIR-Spektrometrie konnte nachgewiesen werden, dass das dimere Hydrolyseschutzmittel «Stabilisator 7000» in der gewählten Versuchsanordnung innert nützlicher Frist bis ins Innere des Probekörpers diffundieren konnte. Der oligomere, also längerkettige «Stabilisator 2000» konnte erst nach einigen Tagen in der Querschnittmitte des Probekörpers nachgewiesen werden; zu diesem Zeitpunkt hatte, wie mittels Massebestimmungen, Extraktion und FTIR-Spektrometrie festgestellt wurde, die Immersionslösung bereits einen beträchtlichen Weichmacheranteil aus dem Probekörper herausgelöst.

Nach Abdampfen des Transportmediums (Xylen) ca. 20 Tage später war in den Spektren wider Erwarten bei allen Proben der Stabilisator nicht mehr nachweisbar. Dies wurde (im Ausschlussverfahren) dahingehend interpretiert, dass die eingebrachten Carbodiimide ihre Hydrolyseschutzfunktion bereits während dieser Zeitspanne wahrgenommen und mit freien Carbonsäuren in den Proben reagiert haben mussten. Ein Hinweis der Hersteller (Raschig GmbH), demzufolge diese Hydrolyseschutzmittel in erster Linie für die Verarbeitung konzipiert sind, lässt diese Feststellung nachvollziehbar erscheinen.

Nach der Hydrolysebehandlung war – ganz im Gegensatz zu unbehandelten Proben – bei den behandelten Proben optisch keinerlei Auswanderung von Weichmacher feststellbar. Ein unerwartetes Resultat ergab sich, indem dies zwar bei den mit Stabilisatoren behandelten Proben der Fall war, jedoch ebenso bei denjenigen Proben, die lediglich in der Kontroll-Behandlungslösung ohne Stabilisator (Xylen und Polyesterweichmacher) immigiert worden waren. Die anschliessende Untersuchung mittels FTIR-Spektrometrie und die Auswertung der Ergebnisse aus den Massebestimmungen zeigten dennoch, dass die mit Stabilisator behandelten Proben einen insgesamt geringeren Weichmacherverlust aufwiesen.

Insgesamt lässt sich damit auf einen gewissen Stabilisierungseffekt der eingebrachten Hydrolyseschutzmittel schliessen.

Die Tatsache, dass auch bei denjenigen Proben innerhalb der gewählten Hydrolysedauer keine Weichmacherauswanderung stattfand, die nur mit Lösemittel und Weichmacher behandelt worden waren, ist damit zu erklären, dass durch die Immersion in den Probekörpern eine Abreicherung von Weichmacher stattgefunden hatte. Diese Feststellung stimmt mit literaturbekannten Forschungsergebnissen überein, die ebenfalls mit dem Ziel der Verhinderung von Weichmacherauswanderung durchgeführt worden sind; dabei ist eine Methode entwickelt worden, mit der durch kurze Immersion<sup>93</sup> von PVC-Folien in ein Extraktionsmittel und kurze Trocknung<sup>94</sup> bei hohen Temperaturen<sup>95</sup> eine weichmacherfreie oberste Schicht der Probekörper erzeugt wird.<sup>96</sup> Uns scheint es hier jedoch wichtig, die Möglichkeit von allfälligen negativen Auswirkungen, wie zum Beispiel das Herauslösen von PVC-Stabilisatoren und anderer niedermolekularer Additive, oder auch die Erzeugung von Spannungen im Material durch Ausbildung unterschiedlicher Flexibilitätssbereiche, nicht zu unterschätzen.

---

<sup>93</sup> Immersion z.B. 2 Minuten in n-Heptan für Prüffolien, die mit Di-Ethyl-Hexyl-Phthalat weichgemacht waren

<sup>94</sup> Trocknung bei hohen Temperaturen bis zu 10 Minuten

<sup>95</sup> Temperaturen bis 100°C

<sup>96</sup> Taverdet u.a. 1986; Bichara, Taverdet u.a. 1999; Fugit, Taverdet u.a. 2001; Fugit, Taverdet u.a. 2003; Place, Taverdet u.a. 2003

### Kritik und Perspektiven für zukünftige Versuche der Nachstabilisierung

Als kritisches, wenn auch nicht unerwartetes Ergebnis ist die Tatsache zu werten, dass trotz Zusatz von Polyesterweichmacher in allen Behandlungslösungen nach Abschluss sämtlicher Versuchsphasen (Immersion, Abdampfen des Lösemittels und Hydrolysebehandlung) bei allen Proben ein – allerdings unterschiedlich grosser – Masseverlust eingetreten ist.

Eine Perspektive könnte hier vielleicht in der Verwendung von Monomerweichmachern anstelle von Lösemitteln als Transportmedien liegen; die Wahrscheinlichkeit, dass ein solcher niedermolekularer Weichmacher in den Probekörper eindiffundiert, ist vielfach belegt. In der älteren Fachliteratur<sup>97</sup> ist sogar die Möglichkeit erwähnt, den Originalweichmacher eines Prüfkörpers gänzlich mit einem monomeren Weichmacher zu ersetzen. Selbst wenn nicht der gesamte Weichmachergehalt ausgetauscht wird, muss dies nicht unbedingt nachteilige Folgen haben; laut Fachliteratur erweisen sich Kombinationen von Weichmachern bei PVC-Material unter Umständen sogar als günstig.<sup>98</sup>

Ein weiteres Forschungsfeld eröffnet sich auch mit der Erkenntnis, dass sich die gewählten Hydrolyseschutzmittel bei unseren Versuchen zwar positiv auf die Stabilität des Probematerials auswirkten, sich aber bereits in einer Anfangsphase der Behandlung umsetzten. Somit ist für mögliche Nachfolgeversuche die Wahl eines anderen Hydrolyseschutzmittels zu empfehlen. Dazu müssten Fachleute konsultiert werden; uns ist zurzeit kein solches bekannt.

Die gewählten Untersuchungsmethoden zur Überprüfung der Diffusion und Wirksamkeit der Stabilisatoren haben sich zwar als geeignet erwiesen, könnten aber teilweise bei zukünftigen Versuchen noch besser genutzt werden; insbesondere die Extraktion zur Feststellung des Weichmachergehalts nach der Behandlung wurde im Rahmen dieser Arbeit zu wenig systematisch durchgeführt.

Folgeversuche erscheinen jedenfalls durchaus lohnend und können mit den gewonnen Erkenntnissen gezielter durchgeführt werden.

---

<sup>97</sup> Thinius 1963, S. 229

<sup>98</sup> Thinius 1963, S. 71ff

## 21.2 Versuchsreihe Beschichtung

Für die Versuche kam ein Zweikomponentenharz auf Acrylbasis zur Anwendung, welches im industriellen Bereich bei besonders witterungsausgesetzten Weich-PVC-Erzeugnissen angewendet wird.

### Zusammenfassung der Ergebnisse und Interpretationen

Vor Beginn der Versuchsreihe wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass sich eine undurchlässige Beschichtung für das vorliegende Material nachteilig auswirken könnte, indem saure Degradationsprodukte sowohl des Weichmachers (freie Carbonsäuren) oder auch des PVCs (HCl, das in feuchter Umgebung zu Salzsäure reagiert) die Hydrolyseprozesse katalytisch beschleunigen könnten, wenn sie nicht aus dem Material entweichen können.

Die Resultate der Versuchsreihe ergaben jedoch, dass das Überzugsmittel bei den gewählten Versuchsbedingungen durchaus einen Schutz vor der Hydrolyse des Weichmachers bewirken kann; der Weichmacherverlust setzte zum einen mehrere Tage später ein und war zum anderen nach 28-tägiger Hydrolyse bei den beschichteten Proben um rund 25% geringer als bei den unbeschichteten.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Schutzwirkung des Überzugs darin besteht, den Kontakt der Wassermoleküle aus der feuchten Luft mit dem PVC-Substrat zu behindern.

Eine weitere positive Wirkung der Beschichtung wurde in einem gewissen mechanischen Schutz der Druckfarbe erkannt.

### Kritik und Perspektiven für zukünftige Versuche der Beschichtung

Indem der gewählte Acryllack durch den Weichmacher mit der Zeit aufgeweicht wird und stellenweise als gelartige Haut zurückbleibt, stellt er mit Sicherheit nicht das optimalste Überzugsmaterial dar.

Eine Perspektive für weitere Strategien zur Erhaltung der PVC-Multiples könnte also darin bestehen, das Überzugsmaterial oder die gewählte Methode zu optimieren.

Die aktuelle Forschung befasst sich – unter anderem auch in Zusammenhang mit der Verhinderung von Weichmacherauswanderung aus PVC-Folien im verpackungstechnischen oder medizinischen Bereich – mit der Entwicklung von organisch-anorganischen Hybriden, die in nanoskopisch dünner Schicht auf das Material appliziert werden können. Einige solcher Überzugssysteme wurden bereits patentiert (z.B. Ormocer® vom Fraunhofer Institut für Silicatforschung) und werden in unterschiedlichen Bereichen angewendet.

Damit eröffnet sich ein weiteres grosses Forschungsfeld für konservatorische Massnahmen an den PVC-Multiples.

### 21.3 Versuchsreihen Reinigung

Mit den beiden Versuchsreihen zur Reinigung sollte einerseits in einem Langzeitversuch überprüft werden, nach welchem Zeitraum nach der Reinigung das «Ausschwitzern» des Weichmachers auf die Oberfläche erneut auftreten würde; ein anderes Ziel bestand in einer zweiten Versuchsreihe darin, herauszufinden, ob und inwiefern eine regelmässige Reinigung der Objekte die Degradationsrate beeinflusst. Dazu wurde die Menge des austretenden Weichmachers optisch (durch lichtmikroskopische Betrachtungen und Dokumentation) und durch Massebestimmungen überwacht.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse und Interpretationen

Für den Langzeitversuch wurde eine Postkarte aus dem von Frau Beuys zur Verfügung gestellten Originalmaterial trocken gereinigt. Die Lagerung erfolgte bei unklimateisierten Innenraumbedingungen in einer nicht luftdicht verschlossenen PMMA-Schachtel auf einem polyesterbespannten Siebdrucksieb. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen war bei lichtmikroskopischer Betrachtung ca. 10 Monate nach erfolgter Reinigung noch kein Weichmacher auf die Oberfläche ausgetreten.

Die Lagerung auf einem mit Polyester bespannten Siebdrucksieb mit relativ grobem Raster scheint sich zu bewähren, denn im Gegensatz dazu war bei Probenkörpern, die während der gleichen Zeitspanne auf Glasplatten lagen, nicht nur an der Kontaktstelle zum Glas, sondern auch auf der Oberfläche eine leichte Weichmacherauswanderung feststellbar.

Der Versuch wird fortgesetzt.

Beim Versuch der wiederholten Reinigung wurden mehrere Probenreihen zur beschleunigten Hydrolyse Umgebungsbedingungen von 45°C und 75% rF ausgesetzt.

Die Resultate lassen auf keinerlei nachteilige Wirkung einer (trockenen) Reinigung des PVC-Materials schliessen. Sowohl die lichtmikroskopische Untersuchung und Dokumentation wie auch die Gewichtsbestimmungen zeigten, dass durch wiederholtes Entfernen des Weichmachers die Auswanderung weder gefördert noch verlangsamt wird.

## 22 FAZIT

Die Untersuchungen, die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführt wurden, haben für die Konservierung der hier behandelten Kunstobjekte von Joseph Beuys wichtige Erkenntnisse gebracht, können aber noch kein fertiges Rezept für kurative Eingriffe am Material vorschlagen.

Die chemische Nachstabilisierung scheint möglich und wirkungsvoll zu sein, wenn sowohl die Hydrolyseschutzmittel wie die Transportmedien optimiert werden können.

Eine Beschichtung hat grundsätzlich keine negativen Auswirkungen auf das Material, wenn sie optisch unbeeinträchtigt aufgebracht werden kann. Im Gegenteil verzögert sie das Austreten von Weichmacher auf die Oberfläche erheblich und kann zudem einen mechanischen Schutz für die Druckfarbe bieten. Um ein optimales Beschichtungssystem zu finden, sind weitere Forschungen notwendig; viel versprechend scheinen nanoskopisch dünne Schichten von organisch-anorganischen Hybriden.

Eine trockene Reinigung, wie in der vorliegenden Arbeit beschrieben, übt keinen negativen Einfluss auf die weitere Auswanderungsrate des Weichmachers aus.

Für die Reinigung und Aufbewahrung der Objekte können die nachfolgenden Empfehlungen formuliert werden.

## 23 EMPFEHLUNGEN FÜR DIE BEHANDLUNG UND AUFBEWAHRUNG

### 23.1 Reinigung

Bei der Versuchsreihe zur Reinigung hat sich gezeigt, dass ein Entfernen des Weichmachers von der Oberfläche grundsätzlich keine negativen Folgen für die weitere Auswanderungsrate hat. Die Reinigung der Multiples ist jedoch insbesondere im Fall der Postkarten und der Stempelplastik problematisch, da der Weichmacher die Druckfarbe aufweicht und damit für jede mechanische Bearbeitung empfindlich macht. Von einer feuchten Reinigung mit destilliertem Wasser muss abgesehen werden, da jeder Kontakt mit Feuchtigkeit die Hydrolyserate des Weichmachers erhöht. Eine wässrige Reinigung wird zudem kaum bessere Resultate bringen als eine trockene, da der Polyesterweichmacher in Wasser ohnehin nur schwer löslich ist.

Andere Lösemittel bergen die Gefahr des Leachings, also des Herauslösens (auch einige Zeit nach der Behandlung – dieser Vorgang ist schwer kontrollierbar) von niedermolekularen löslichen Komponenten (z.B. Stabilisatoren) aus dem Material.

Während der Recherchen für diese Arbeit gab es einige Gelegenheiten zum Austausch mit RestauratorInnen, die ebenfalls mit dem Problem der Weichmacherauswanderung bei den PVC-Multiples konfrontiert worden waren. Einige von ihnen hatten bereits Erfahrungen mit der Reinigung der Objekte gewonnen, von denen wir profitieren durften.

So teilte uns Herr Tilman Daiber, freier Restaurator in Stuttgart, verdankenswerter Weise mit, dass er mit Pergaminpapier recht zufrieden stellende Ergebnisse erzielte, indem das klebrig/ölige Material auf der glatten Pergaminoberfläche haften blieb. Alle saugenden Papiere und Tücher hinterliessen bei ihm nach seinen Angaben Strukturen auf der Oberfläche.

Beim Phosphor-Kreuzschlitten, der auf der Oberfläche keine Druckfarbe und auch keine Malschicht aufweist, wandte Frau Antje Janssen, Restauratorin im Kunstmuseum Bonn, eine trockene Reinigung mittels Wattestäbchen an. Bei der Stempelplastik saugte sie den an den Schnittkanten in grossen Mengen austretenden Weichmacher ab; das Auseinanderziehen der durch die Flüssigkeit aneinander haftenden, einzelnen Postkarten barg ein zu grosses Risiko für die aufgeweichte Druckfarbe. Zudem gab es bereits kleine Anhaftungen der Farbe der darunter liegenden Postkarte an der aufliegenden.

Eine weitere Empfehlung erhielten wir von Eva Blazso, Entwicklungsleiterin bei der Kunststoff-Firma Gurit-Worbla in Ittigen. Sie schlug unter anderem vor, ein saugfähiges Pulver auf der Oberfläche aufzustreuen und nach einiger Zeit abzuklopfen und kurz abzuspülen. Ausserdem empfahl sie Isopropanol als effektivstes und unproblematisches Lösemittel zur Reinigung. (Bei unseren Tests erwies sich die Technik mit dem Absorbens-Pulver – wir wählten weisse Tonerde (Kaolin) – als nicht optimal, da doch eine beträchtliche Menge des feinen Pulvers auf der Oberfläche haften blieb und abgespült werden musste, was kein besseres Ergebnis brachte als die trockene Reinigung mit anschliessendem kurzem Spülen mit Isopropanol.)

Für unsere eigenen Versuche verwendeten wir die von Tilman Daiber empfohlene Transparentpapiere, indem wir sie auf die Platten legten, mit einem Filz leicht andrückten und dann vorsichtig wieder abzogen. Die Schrift blieb dabei intakt. Da jedoch immer noch eine feine Schicht Weichmacher auf der Oberfläche verblieb, spülten wir die Platten jeweils noch kurz mit Isopropanol ab und trockneten leicht mit einem Cellulose Tuch.

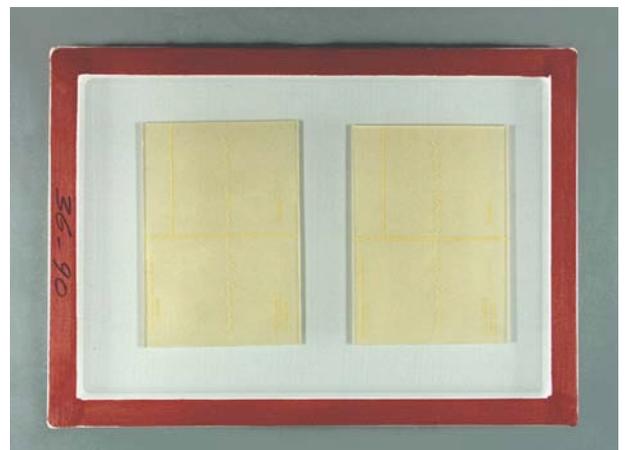
## 23.2 Aufbewahrung

Die Tatsache, dass während des Hydrolyseprozesses abgespaltene Essigsäure den weiteren Degradationsprozess autokatalytisch beschleunigen kann, legt nahe, dass die flüchtigen Spaltprodukte möglichst schnell abgeführt werden sollten. Gerade wenn die Multiples zusammen mit anderen Objekten in Vitrinen aufbewahrt oder präsentiert werden – wie dies bei der «Stempelplastik» oder der Postkarte oft der Fall ist – drängt sich eine solche Massnahme auf, um auch umliegende Materialien zu schützen. Für diesen Zweck sind unterschiedliche Molekularsiebe und andere Filtermaterialien erhältlich, es muss aber im Einzelfall genau geprüft werden, welches Absorbermaterial in Frage käme. Die Aussagen hierzu sind widersprüchlich, und die Resultate von einigen Studien<sup>99</sup> werfen Fragen auf. Vermutlich liegt die Problematik von Absorbermaterialien wie Aktivkohle oder Zeolithen oft darin, dass sie ähnlich wie Feuchtigkeitspuffer auch Wasser aufnehmen und ihre Aufnahmekapazität für Schadstoffe beschränkt ist. Das kann dazu führen, dass sie die einmal adsorbierten Schadstoffe wieder freisetzen. Nur bei imprägnierter Aktivkohle ist der Absorptionsvorgang irreversibel, da der Schadstoff chemisch verändert gebunden wird.<sup>100</sup> Nach den Resultaten von Yvonne Shashoua treten jedoch mit Aktivkohle ebenfalls problematische Effekte auf.<sup>101</sup>

Es muss jegliche Kontaktsituation mit sorbierenden Materialien vermieden werden, da sonst der Weichmacherverlust beschleunigt wird. Um die Kontaktfläche möglichst zu minimieren und eine Belüftung der Objekte von allen Seiten zu gewährleisten, schlagen wir<sup>102</sup> als Unterlage für die Objekte die Verwendung von bespannten Siebdruckrahmen vor.

Diese können in Spezialgeschäften erworben und auch auf Mass, zum Beispiel mit Alurahmen, bestellt werden.

Das Gewebe wird so gewählt, dass das Verhältnis zwischen Fadenstärke und Raster möglichst grosse Hohlräume ergibt; dadurch wird einerseits verhindert, dass Kapillarwirkung auftreten kann, und zugleich wird das Gewicht optimal verteilt, so dass sich die Struktur nicht abzeichnen wird. Wir empfehlen zum Beispiel ein Polyestergewebe mit 36 l/cm und einem Fadendurchmesser von 90 Micrometer.



**Abb. 59** Siebdrucksiebe zur Aufbewahrung der Multiples: Alurahmen, Bespannung mit Polyestergewebe

Das Sieb kann z.B. in einer PMMA-Schachtel gelagert werden. PMMA absorbiert aufgrund seiner hochdichten Oberfläche keinen verdampften Weichmacher, im Gegensatz etwa zu einer Kartonschachtel.<sup>103</sup>

Für den Phosphorschlitten kann die gleiche Aufbewahrung mit entsprechend grossen Siebdrucksieben gewählt werden. Die Siebe sind, wenn professionell bespannt, sehr stabil und können das Gewicht ohne weiteres ohne durchzuhängen tragen.

<sup>99</sup> z.B. Shashoua/Ward 1995 und Shashoua 2001)

<sup>100</sup> Waller 2005

<sup>101</sup> Shashoua 2001

<sup>102</sup> nach einer Idee von Stefan Zumbühl, Dozent an der Hochschule der Künste Bern

<sup>103</sup> Thinius 1963, S. 194;

# ANHANG

## ANHANG I

VEREINBARUNG MIT EVA BEUYS ZUR VERWENDUNG DES POSTKARTENMATERIALS (19.10.05)

19/10/2025 13:42 +49-211-575441  
10/10/05 MI 14.10.FSA 001 800 02 00

BEUYS  
UND GESTALTUNG UND KUNST

S. 01  
4



Berner Fachhochschule  
Hochschule der Künste Bern  
HKB - Konservierung und Restaurierung  
Vertiefungsrichtung Moderne Materialien und Medien

Frau Eva Beuys  
Joseph Beuys Estate  
Wiidenbruchstrasse 74  
D-40545 DÜSSELDORF-Oberkassel

Sandra Ryf, Studentin  
Felsenstrasse 11, CH-3027 Bern  
T +41 (0)31 960 32 64  
F +41 (0)31 960 32 30  
[ryf@hkb.bfh.ch](mailto:ryf@hkb.bfh.ch) oder [sandr@immerda.ch](mailto:sandr@immerda.ch)

Bern, den 18.10.2005

Liebe Frau Beuys

*Liebe Frau Ryf: Danke auch für all die anderen Aufwandsleistungen*

Ganz herzlichen Dank noch einmal, dass Sie mir die Postkarten für meine Forschungen zur Verfügung gestellt haben. Ich hoffe sehr, dass ich eine Möglichkeit finde, das Material zu stabilisieren, um diese Kleinode zu erhalten.

Ich habe die Postkarten inzwischen gezählt. Sie haben mir insgesamt 110 Stück mitgegeben. Ich betrachte diese wie gesagt nach wie vor als Ihr Eigentum und werde Ihnen sämtliche Postkarten, die ich nicht für meine Versuche brauche, zurückgeben; natürlich insbesondere wenn es gelingen sollte, sie zu stabilisieren.

Da ich trotz des schlechten Zustandes des Materials immer noch Skrupel habe, die Stücke für meine Versuche destruktiven Versuchs- und Untersuchungsmethoden auszusetzen, wäre ich froh, wenn Sie mir noch einmal bestätigen, dass Sie mit meinen Vorhaben einverstanden sind. Ich habe mir gedacht, dass ich Ihnen die geplanten Versuche kurz beschreibe, damit Sie sich ein Bild davon machen können, und dass Sie dann diesen **Beschrieb visieren** und **an mich zurückfaxen** könnten. So braucht es für Sie am wenigsten Zeit (ich habe ja gesehen, wie viel beschäftigt sind), und mein Gewissen würde es sehr beruhigen, schwarz auf weiss zu wissen, dass Sie damit einverstanden sind. Ohne eine solche Bestätigung Ihrerseits getraue ich mich nicht, die Stücke zu „verbrauchen“

Es sind folgende Untersuchungen und Versuche geplant:

**1. Reinigungsversuche;**

1a: Fragestellung: Beeinflusst die Entfernung des Weichmachers von der Oberfläche die Migrationsrate (Geschwindigkeit und Menge der Auswanderung?)

Anzahl verwendeter Postkarten: 4 Stück

Vorgehen: 2 Postkarten werden auf den Oberflächen trocken gereinigt (ohne Lösemittel), 2 werden nicht gereinigt. Untersuchung während 9 Monaten, alle 5 Wochen, mittels Thermogravimetrie (TGA): Ermitteln des verbleibenden Weichmachers. Auswertung bezüglich Migrationsrate.

1b: Fragestellung: Beeinflusst die Entfernung des Weichmachers von der Oberfläche die Zersetzungsgeschwindigkeit des PVCs (HCl-Abspaltung)?

Anzahl verwendeter Postkarten: 2 Stück

Beschleunigte Alterung bei 40°C und 60% relativer Luftfeuchtigkeit (rF) während ca. 4 Monaten. Ermittlung der Zersetzung mittels UV/VIS-Spektrometrie. Auswertung bezüglich HCl-Abspaltung (entspricht der Polyenbildung und damit der zunehmenden Vergilbung/Verbräunung des PVCs).



Berner Fachhochschule  
Hochschule der Künste Bern  
HKB - Konservierung und Restaurierung  
Vertiefungsrichtung Moderne Materialien und Medien

## 2. Versuche zur Nachstabilisierung:

- 2a. Fragestellung: Kann die Auswanderung des Weichmachers durch das Einbringen von chemischen Stabilisatoren gestoppt werden? Ist es möglich, die Stabilisatoren mit Hilfe von Weichmachern und/oder Lösemitteln von aussen einzubringen? Ist eine Erhöhung der Temperatur notwendig?

Anzahl verwendeter Postkarten: max. ca. 6, davon max. 2 für Vorversuche

Versuche mit verschiedenen Lösemittel/Weichmachergemischen unter unterschiedlichen Bedingungen. Überprüfen der Einwanderung der Stabilisatoren je nach Art des Stabilisators durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit Elementen-Mapping, respektive Fluoreszenzmikroskopie (Dünnschnitte evtl. mittels eines Gefriermikrotoms). Überprüfen des Weichmachergehalts vor und nach den Behandlungen mittels TGA.

- 2b: Kommt als Transportmedium für das Einbringen der Stabilisatoren „superkritisches Kohlendioxid“ oder allenfalls ein anderes Gas (z.B. Stickstoff, N<sub>2</sub>) in superkritischem Zustand in Frage?

Anzahl verwendeter Postkarten: max. 6, davon max. 2 für Vorversuche

Behandlung in einem Autoklaven (es braucht Kontakte mit einem Industrielabor, die notwendige Infrastruktur ist an der Schule nicht vorhanden). Überprüfung der Resultate wie unter 2a.

(Bei beiden Versuchen zur Nachstabilisierung muss die Frage einbezogen werden, wie die aufgedruckte Schrift auf der Postkarte geschützt werden kann).

## 3. (evtl.) Aufbringen einer schützenden Sperrschicht

Falls die Nachstabilisierung gelingen sollte, könnte eventuell zusätzlich eine nanoskopisch dünne (von Auge unsichtbare) Schicht auf die Oberfläche aufgebracht werden, einerseits als Schutzschicht (Integrierung von UV-Absorbern u.a.), andererseits als Sperrschicht für die Migration. Diese Versuche werden aber erst angebahnt, wenn Resultate für die Versuche 1 und 2 vorhanden sind.

Anzahl verwendeter Postkarten: max. 6, davon 2 für Vorversuche

- Sperrschicht: a) industriell verwendetes Produkt (z.B. Acrylat oder Polyurethanlack)  
b) eigene Entwicklung einer Beschichtung auf Basis von organisch-anorganischen Hybriden

Die ersten Versuche (Reinigung) sind ab Montag, 24.10.05 geplant; sie können aber problemlos um eine Woche verschoben werden, wenn Sie für Ihre Antwort mehr Zeit brauchen. Es sollen maximal 24 Postkarten verwendet werden; wenn es mehr werden sollten, werde ich mich wieder an Sie wenden.

Ich bin Ihnen sehr dankbar, wenn Sie diese beiden Seiten bis dann visieren und an mich zurückfaxen (Faxnummer: 0041 31 990 32 30), oder mir anderweitig bestätigen, dass Sie die Verwendung der Postkarten für Forschungszwecke gutheissen.

Ich werde Sie über den Verlauf der Experimente auf dem Laufenden halten.

Herzlichen Dank und viele Grüsse, Sandra Ryf

*einverstanden!*

Visum

19.10.2005  
Datum:

J. Beuys  
Unterschrift

## ANHANG II

TECHNISCHE DATENLÄTTER DES ZWEIKOMPONENTEN-ACRYLLACKS PERMUTEX® (LACK UND VERNETZER)  
VON VERSUCHSREIHE BESCHICHTUNG

DATENBLATT ACRYLLACK

11-1-03 16:21	VAN-Stahl Holland BV	+31416344441	T-427 P. 05/06 F-006
---------------	----------------------	--------------	----------------------

<b>Technical Bulletin</b>		Stahl Permuthane Division Holland : +31-416-603111 Iberica : Italy :
<b>PERMUTEX® WF-4660</b>		

<b>General Data</b>	
Product Description	Aqueous acrylic finish
Type	
P-code	P04660
Former code	EX-6060

<b>Product Characteristics</b>	
Appearance :	White, translucent liquid
Dry Solid content (%) :	28,5-31,5
PH :	7,0 - 8,5
Viscosity :	50 - 200 mPa.s
Specific Gravity (KG/m <sup>3</sup> ) :	1,020
CO Solvent content (%) :	6,6

<b>Physical Performance Characteristics</b>	
Glass transition Temperature (C) :	46
Minimum film forming temperature (C) :	8
Gloss :	High Gloss
Self XL :	No

<b>Application Performance Characteristics</b>	
High gloss finish for PVC coated substrates and films or foils.	
Permutex WF-4660 provides a good plasticizer barrier in combination with anti-staining properties, dry touch, slip and blocking.	
Application by rotogravure/wire bar.	
Minimum drying temperature: 80°C	
Suggested process aids:	
Crosslinkers: XR-5580, WU-5336	
Dulens: WD-2830, WD-2840, WD-2870	
Thickeners: RM-4456, EX-60-322	

Storage :	>5C and <35C, Keep from freezing
Handling :	Stir well before use

The information provided is to our best knowledge true and accurate however we cannot accept liability for any recommendation made, since the conditions and methods of applications are beyond our control.	26.01.2003 Page : 1
--	------------------------

DATENBLATT VERNETZER

Technical DataSheet

**PERMUTEX® XR-5580** 4-8%



Stahl  
Permethane Division  
Holland : +31-416-696111  
Europe : +31-93-482 82 07  
Italy : +30-0444-47 53 29

---

**General Data**

Product Description	Crosslinker, suitable for both aqueous- and solvent based systems
Type	Modified polycarbodiimid
P-code	PO5580
Former code	EX-9100IG

---

**Product Characteristics**

Appearance :	Yellow, translucent liquid
Dry Solid content (%) :	48,0-52,0
pH :	n.a.
Viscosity :	25 - 300 mPa.s
Specific Gravity (KG/m3) :	1,040
Free NCO (%) :	n.a.
Solvent system :	MFA

---

**Physical Performance Characteristics**

---

**Application Performance Characteristics**

50% Active multifunctional, modified polycarbodiimide crosslinker.  
Addition of 4 - 8% to water based acrylic emulsions or urethane dispersions or solutions produces a marked improvement in water, chemical and abrasion resistance and enhances adhesion to specific substrates.  
Permutex XR-5580 is room temperature reactive and therefore can be used under air and forced drying conditions.

Recommendations for end-use:

- In water based lacquers to improve water, alcohol, detergent, chemical, block and abrasion resistance.
- In PVC coatings to reduce plasticizer migration and improve stain resistance.
- In solvent based polymers to increase all sorts of resistance properties.
- Generally to improve adhesion of water borne systems to non-polar substrates.

Formulating guidelines:

Permutex XR-5580 crosslinks polymers with reactive carboxyl functionality.  
It should be added to lacquers, polymers, or inks prior to use.  
In water borne formulations, Permutex XR-5580 will slowly hydrolyse and blends should therefore be used within 24 hours after preparation.  
The hydrolysis products have no adverse effects on the emulsions nor on the dried films and additional crosslinker may

Storage :	>5C and <30C. Flammable
Handling :	Keep container well sealed & store under nitrogen

The information provided herein is correct to the best of our knowledge. However, we cannot accept liability for any damage resulting from the use of this information, since the conditions of the use are beyond our control. This sheet does not provide any manufacturing specifications. No usage recommendation is intended to grant a license under any of our IP-rights. For health and safety requirements, we refer to MSDS.

20.01.2005  
Page : 1

## ANHANG III

METHODEN ZUR VERHINDERUNG DES WEICHMACHERVERLUSTS BEI PVC-P:  
ZUSAMMENSTELLUNG EINER AUSWAHL VON LITERATURTITELN UND ABSTRACTS

### **Beschichtung (physikalische gebundene Schutzschicht)**

Messori, M.; Toselli, M.; Pilati, F.; Fabbri, E.; Fabbri, P.; Pasquali, L.; Nannarone, S. (2004): **Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic–inorganic hybrid coatings.** In: *Polymer*, vol. 45, issue 3, February 2004, S. 805-813

□,□-triethoxysilane terminated poly(ethylene oxide) (PEO-Si) was prepared and used to produce organic/inorganic hybrids by the sol-gel approach. These hybrids were used as coatings for flexible PVC tubes in order to reduce the plasticizer leaching from PVC medical devices. Extraction tests carried out with hexane indicated that all coating composition investigated are able to strongly reduce (about one order of magnitude) the leaching of di-ethylhexyl phthalate in hexane. The best results were obtained by an accurate balance of organic and inorganic phases content. XPS analysis showed a preferential segregation of silica onto the outer surface suggesting that a high inorganic content at the coating–extraction medium interface was present.

Jayakrishnan, A.; Sunny, M. C.; Rajan, Mini N. (1995): **Photocrosslinking of azidated poly(vinyl chloride) coated onto plasticized PVC surface: Route to containing plasticizer migration.** In: *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 56, Issue 10, Date: 6 June 1995, S. 1187-1195

The migration of phthalate esters which are commonly employed for plasticizing poly(vinyl chloride) (PVC) is a significant problem in PVC-based medical devices as well as in packaging used for food stuffs and pharmaceuticals. Medical-grade PVC resin was treated with sodium azide in dimethylformamide (DMF) to prepare the azide polymer. The polymeric azide was coated onto the surface of plasticized PVC sheets by dipping in a solution of the polymer in tetrahydrofuran (THF). Crosslinking of the azide polymer was accomplished by irradiating the surface using a 125 W UV lamp for various lengths of time. Migration of the plasticizer di 2-(ethylhexyl phthalate) (DEHP) from coated and uncoated samples was examined in n-hexane at 30°C. It was found that 50-80% reduction in migration of DEHP could be effected from plasticized PVC in comparison with the controls in 72 h by this technique depending on the concentration of the coating solution, coating thickness, azide concentration, and irradiation dose.

Frey, H.E. (1959): **Der Effekt von Schlusstrichen auf die Weichmacherwanderung bei PVC-Kunstleder.** In: *Kunststoff-Praxis*, Heft 2, S. 9-14

### **Aufpfropfen / Grafting (chemisch gebundene Schutzschicht)**

Lakshmi, S.; Jayakrishnan, A. (1998): Migration Resistant, Blood-Compatible Plasticized Polyvinyl Chloride for Medical and Related Applications. In: *Artificial Organs*, Vol. 22, Issue 3, S. 222

(..) It has been shown that the migration resistance and blood compatibility of flexible PVC could be significantly improved by grafting polyethylene glycol (PEG), the most blood-compatible polymer known today, onto the surface of flexible PVC by the classical Williamson ether synthesis reaction. The technique is simple and versatile enough to produce blood-compatible, migration resistant PVC surfaces for many medical applications. The method may also find use for preventing plasticizer migration from PVC cling films and polyvinylidene chloride films used extensively in food packaging.

Rodríguez-Fernández, O. S.; Gilbert, M. (1997): **Aminosilane grafting of plasticized poly(vinyl chloride) I. Extent and rate of crosslinking.** In: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, Issue 11, S. 2111-2119

The grafting of poly(vinyl chloride) (PVC) by reactive aminosilane compounds, which make them moisture-curable, has been investigated. Plasticized poly-(vinyl chloride) has been successfully grafted with aminosilane during extrusion. The grafted polymer was crosslinked in the presence of moisture. Although the hydrolysis and condensation of the crosslinking agent is very rapid, the speed of the reaction is controlled by the rather slow diffusion of water in the plasticized PVC. This water diffusion speed follows Fick's Law and is strongly dependent on temperature. To achieve a high crosslinking speed, the extruded PVC has to be placed in warm water or in a steam heated vessel. The effects of catalyst concentration, moisture concentration, and immersion time and temperature on the rate and degree of crosslinking were investigated. Since the formulation used contained a tin stabilizer, the addition of a tin catalyst to the immersion water had little effect. Crosslinking did occur in samples stored at room temperature due to the presence of moisture, but the reaction rate was increased substantially if the sample was immersed in water. Reaction rate was very temperature dependent and followed an Arrhenius relationship.

Ikada, Y. (1994): **Surface modification of polymers for medical applications.** In: Biomaterials, Vo. 15, Issue 10, S. 725-736

(...) This review article focuses on the surface modification of polymers by grafting techniques, which have long been known in polymer chemistry but are not yet widely applied to biomaterials. A grafted surface can be produced primarily either by graft polymerization of monomers or covalent coupling reaction of existing polymer molecules onto the substrate polymer surface. The major surface properties that should be modified include two kinds of biocompatibility. One is the surface property that elicits the least foreign-body reactions and the other is the cell- and tissuebonding capability. In addition, physiologically active surfaces with, for instance, selective adsorbability may be required. Attempts to produce these biocompatible or biospecific surfaces by grafting techniques are briefly overviewed in this article.

Krishnan, V. Kalliyana; Jayakrishnan A.; Francis, Joseph D. (1991): Radiation grafting of hydrophilic monomers on to plasticized poly (vinyl chloride) sheets : II. Migration behaviour of the plasticizer from N-vinyl pyrrolidone grafted sheets. In: Biomaterials, Volume 12, Issue 5 , July 1991, S. 489-492

The grafting of N-vinyl pyrrolidone, a hydrophilic monomer, on to flexible poly(vinyl chloride) sheets used in medical applications using ionizing radiation from a  $^{60}\text{Co}$  source was studied. The graft yield was found to increase linearly with monomer concentration and also with increasing radiation doses. The migration of the plasticizer di-(2-ethylhexyl)phthalate into a strong organic extractant such as n-hexane was studied at different time intervals for different grafted systems of poly(vinyl chloride) at  $30^\circ\text{C}$ . The results indicated a drastic reduction in the leaching of the plasticizer from grafted systems versus ungrafted controls. Incorporation of ethylene dimethacrylate cross-linker during grafting did not seem to affect the graft yield considerably but appeared to further reduce the plasticizer migration. Surface energy calculations of the grafted samples indicate that the surfaces are highly hydrophilic compared to ungrafted poly(vinyl chloride) and the polar and dispersion components tend to vary with increasing cross-linker concentration.

## Substitution

Lakshmi, S.; Jayakrishnan, A. (2003): **Properties and performance of sulfide-substituted plasticized poly(vinyl chloride) as a biomaterial.** In: Journal of Biomedical Materials Research, Volume 65B, Issue 1, Date: 15 April 2003, S. 204-210

Plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) was surface modified by nucleophilic substitution of the chlorine atoms of PVC by sulfide ions in aqueous media in the presence of a phase-transfer catalyst (PTC) to make it migration resistant. The modified PVC was sterilized by steam autoclaving and gamma radiation and subjected to plasticizer extraction in an extraction medium such as hexane. Virtually no plasticizer migrated out of modified PVC into the medium even after prolonged incubation for 30 d. The properties of the modified surface were evaluated by contact angle measurements, scanning electron microscopy (SEM), cell-culture studies, hemolysis assay, and whole-blood clotting time measurements. The mechanical properties of modified sheets were evaluated by measurements of tensile strength and strain at break after subjecting the specimens to different modes of sterilization. The modified PVC surface showed enhanced wettability and was found to be non-hemolytic and non-cytotoxic. Whole-blood clotting profiles of unmodified and modified PVC were virtually the same. Modification imparted slight yellow color to the material. Surface modification resulted in an 8% decrease in the ultimate stress and 28% decrease in the strain at break values. The sulfide-substituted PVC was found to be blood compatible and would be useful in applications such as tubing for transfusion, dialysis etc., where migration resistance is important.

Reyes-Labarta, Juan; Herrero, Miguel; Tiemblo, Pilar; Mijangos, Carmen; Reinecke, Helmut (2003): **Wetchemical surface modification of plasticized PVC. Characterization by FTIR-ATR and Raman microscopy.** In: Polymer, vol. 44, issue 8, April 2003, S. 2263-2269

The chemical modification of plasticized PVC films with amino thiophenol in mixtures of DMF/H<sub>2</sub>O has been studied. The degree of modification and the distribution of modified groups within the films were determined using Raman spectroscopy and FTIR-ATR. The amounts of plasticizer (bis-2-ethylhexyl phthalate, DOP) bleached out during the reaction and the amount of dimethylformamide (DMF) penetrated into the film were analysed in control reactions without the reactant using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and Raman spectroscopy.

Reaction kinetics and surface selectivity of the modification reaction were compared with the corresponding reactions of PVC films without plasticizer.

Lakshmi, S.; Jayakrishnan, A. (2002): **Iodination of plasticized poly(vinyl chloride) in aqueous media via phase transfer catalysis.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 84, Issue 3, Date: 18 April 2002, S. 493-499

Nucleophilic substitution of chlorine on plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) was carried out using potassium iodide (KI) in the presence of a phase transfer catalyst (PTC) in aqueous media. Iodination was confirmed using energy dispersive X-ray analysis (EDAX). The extent of iodination was studied with respect to time, temperature, concentration of the reactants, as well as different PTCs. Among the different PTCs examined, tetrabutylammonium bromide (TBAB) and tetrabutylammonium hydrogen sulfate (TBAH) were found to be highly efficient for the reaction. About 25% increase in weight was observed for PVC sheets iodinated under optimal reaction conditions. The thermal stability of the modified PVC was found to be impaired upon iodination. The iodinated PVC released iodide ions when kept in distilled water, as evidenced by UV spectroscopy. Sustained release of iodide ion in distilled water was followed up for about 30 days. © 2002 Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci 84: 493-499, 2002; DOI 10.1002/app.10176

Jayakrishnan, A; Lakshmi, S. (1998): **Immobile plasticizer in flexible PVC.** In: Nature 396, 638 (1998)

Plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) is one of the most widely used polymeric materials in medical and related applications, and usually contains up to 40 per cent di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), which acts as the 'plasticizer' to impart flexibility to an otherwise rigid PVC. The plasticizer can migrate from PVC-based devices and storage bags into physiological fluids, however, and has been detected in storage media such as blood, plasma, serum, drug solutions and fatty foods, as well as in the bodies of patients undergoing haemodialysis and transfusion. This is a concern because DEHP is a lipid-removing liver carcinogen, and causes hepatic and reproductive toxicity in rodents, although opinion is divided on its toxicity in humans.

Jayakrishnan A.; Sunny, M. C. (1996): **Phase transfer catalysed surface modification of plasticized poly(vinyl chloride) in aqueous media to retard plasticizer migration.** In: Polymer, Volume 37, Issue 23 , November 1996, S. 5213-5218

Plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) sheets were surface modified by nucleophilic substitution of chlorine by azide in aqueous media under phase transfer conditions. PVC was reacted with a 40% solution of sodium azide in water using tetrabutyl ammonium bromide as the phase transfer catalyst. The reaction was conducted at temperatures ranging from 50 to 80°C for various periods of time (1–4 h). The azidated PVC surface was then irradiated using u.v. light with a 125 W lamp for various time periods to crosslink the surface. Migration of the plasticizer di-(2-ethylhexyl phthalate) from surface modified and unmodified PVC was examined in a potential organic extractant such as hexane. It was found that considerable reduction in the migration of the plasticizer could be achieved by this technique depending on the extent of azidation of the PVC surface and the irradiation dose. Determination of the stress/strain properties of PVC sheets before and after modification showed that there was around 30% reduction in these properties after surface modification. However, the values were still much above the minimum prescribed for vinyl chloride polymers used in biomedical applications.

### **Bildung einer weichmacherfreien Schicht**

Place, S.; Fugit, J. L.; Prochazka, F.; Taverdet, J. L. (2003): **A rheological and morphological study of treated PVC.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 90, Issue 13, Date: 20 December 2003, S. 3497-3502

This article reports a rheological and morphological study of poly(vinyl chloride) (PVC) that was subjected to a treatment capable of decreasing the simultaneous mass transfers occurring between liquid food (or simulant) and PVC packaging. The storage modulus (G'), loss modulus (G''), and the loss angle (tan  $\delta$ ), have been used to determine the glass transition temperature using a Rheometric Scientific Dynamic Analyzer. Young's modulus was measured on a dynamometer, and a morphological characterization was carried out with an optical microscope. The obtained results show that treated PVC behaves like a composite material, which is in agreement with a previously established model.

Fugit, Jean-Luc; Taverdet, Jean-Louis; Gauvrit, Jean-Yves; Lanteri, Pierre (2003): **Treatment of plasticized PVC to reduce plasticizer/solvent migration: optimization with an experimental design.** In: Polymer International, Volume 52, Issue 5, Date: May 2003, S. 670-675

This work deals with mass transfers between liquid food and PVC packaging. A treatment which reduces the migration both of plasticizer toward a liquid food simulant and the liquid has been investigated. The treatment is a

two step process: (1) soaking in a liquid and (2) drying at various temperatures. Some process parameters, such as time and temperature of soaking, temperature and time of drying, influence the treatment efficacy. The best values considered in from these factors were found due to experimental designs and the physical significance of the results is discussed.

© 2003 Society of Chemical Industry

Fugit, Jean-Luc; Taverdet, Jean-Louis (2001): **Decreasing pollution of plasticized PVC packaging: A comparison of three plastic treatments.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 80, Issue 10, Date: 16 June 2001, S. 1841-1847

This study proposed three different treatments of plasticized PVC, which decreases diffusion of the plasticizer when the plastic is in contact with a liquid food or simulated liquid food. The treated PVCs were tested under the same operating conditions, and their efficiency was able to be assessed thanks to a diffusion model previously described. It was shown that the time and the temperature of the storage of the treated PVCs influenced the effectiveness of the treatment. © 2001 John Wiley & Sons, Inc. J Appl Polym Sci 80: 1841-1847, 2001

Bichara, Ali; Fugit, Jean-Luc; Ouillon, Isabelle; Taverdet, Jean-Louis (1999): **Optimization of a process capable of decreasing the pollution from PVC packaging material.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 74, Issue 14, Date: 27 December 1999, S. 3492-3500

This work is the study of a process capable of decreasing the migration of the plasticizer into a liquid food or a simulant from a plasticized PVC packaging. The treatment is a two-step process: (1) soaking in a liquid, and (2) drying at various temperatures. The efficiency of this method depends on many factors: nature of the liquid and immersion time, temperature and time of drying, etc. The influence of the most important of them had been quantified with a mathematical model previously described. The purpose of this study is to search for the best value of each parameter and, therefore, to optimize the reduction of mass transfers.

Bichara, Ali; Fugit, Jean-Luc; Taverdet, Jean-Louis (1999): **Modeling of mass transfers between food simulants and treated plasticized PVC.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 72, Issue 1, Date: 4 April 1999, S. 49-58

(...) This study concerns mass transfers between plasticized PVC, having been subjected to a treatment, and liquid food or food simulants. The treatment reduces the diffusion of the plasticizer and the influence of some factors of this processing are investigated. A mathematical model, able to simulate these mass transfers and to quantify the treatment parameters, is proposed.

Taverdet, J. L.; Vergnaud, J. M. (1986): **Preparation of plasticized PVC samples with very low matter transfers.** In: European Polymer Journal, Volume 22, Issue 12, 1986, S. 959-962

Plasticized PVC is very often used for packaging for liquid foods or blood and blood components. Two simultaneous matter transfers may take place, one concerned with the liquid entering the PVC, and the other with the plasticizer leaving the PVC. Both transfers are controlled by diffusion in transient conditions with concentration-dependent diffusivities. By using information obtained on the profiles of concentration of both these liquids developed through a PVC sheet during the process and with the help of a model based on an explicit numerical analysis with finite differences, we have developed a method of preparation of plasticized PVC sample with very low matter transfers. The principle of this method is as follows: after soaking the sample in a liquid for a definite short time, the sample is extracted and the liquid is evaporated. The concentration of the plasticizer is high within the PVC, but very low on the surface; the sample is therefore not permeable to liquids.

## UV-Bestrahlung

Duvis, T.; Karles, G.; Papaspyrides C. D. (1991): **Plasticized PVC films/petroleum oils: The effect of ultraviolet irradiation on plasticizer migration.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 42, Issue 1, Date: 5 January 1991, S. 191-198

### Abstract

Plasticizer migration from flexible poly(vinyl chloride) comprises an important aspect, especially when packaging foodstuffs and pharmaceuticals. Much of the published work has been intended either to correlate migration into simulants with that into foods or to study migration into simpler extractants, enabling the various parameters involved in migration to be studied in isolation. According to the latter approach, the migration of dioctyl phthalate into petroleum oils has been studied already in our laboratory and in this paper results are presented in an attempt to reduce or prevent migration by u.v. irradiation. The effect of irradiation time on short and long-term migration behavior was examined together with the influence of the immersion temperature. The nature of the liquid environment seemed to be a predominant aspect: high viscosity oils presented a satisfactory behavior in contrast with those of lower viscosity in which the prevention effect was rather negligible. On the other hand, primary kinetics studies yielded similar results with those already established for untreated material (i.e., good conformity to the short time Fickian approximation).

Wolfgang Schneider (1982):

**Vernetzung von Polymeren durch energiereiche Strahlung in Gegenwart von polymerisierbaren Monomeren.** Darmstadt, Eggenstein-Leopoldshafen: Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., Deutsches Kunststoff-Institut

## Plasmabehandlung

Jierong C.; Jing-Lian Y.; Yun-Ze Z. (2004): **Surface modification of medical PVC by remote oxygen plasma.** In: Composite Interfaces, 1 April 2004, vol. 11, no. 2, pp. 123-130(8)

Surface modification of medical PVC by remote oxygen plasma has been studied: surface structure and performance of treated material are analyzed by weight loss rate, contact angle measurement and XPS. With the increase of sample distance from the plasma source, weight loss rate drops, electrons and ions and etching action are restrained; and C=O groups are found in the treated PVC surface. The surface wettability of PVC film can be improved by remote low-temperature plasma and the radical reaction is intensified.

Loeschke, I.; Friedrich, J.; Lutgen, P. (2003): **XPS-Untersuchungen von im H<sub>2</sub>-Plasma erzeugten Polyenen in PVC.** In: Acta Polymerica, 2003, Volume 41, Issue 10, S. 553 – 554. Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin, DDR-1199

Bento, Wanderson C. A.; Honda, Roberto Y.; Kayama, Milton E.; Schreiner, Wido H.; Cruz, Nilson C.; Rangel, Elidiane C. (2003): **Hydrophilization of PVC Surfaces by Argon Plasma Immersion Ion Implantation.** In: Plasmas and Polymers, March 2003, Volume 8, Issue 1, pp. 1-11

Commercial polyvinylchloride (PVC) sheets were treated by plasma immersion ion implantation, PIII. Samples were immersed in argon glow discharges and biased with 25 kV negative pulses. Exposure time to the bombardment

plasma changed from 900 to 10,800 s. Through contact angle measurements, the effect of the exposure time on the PVC wettability was investigated. Independent of t, all samples presented contact angles,  $[\theta]$ , equal to zero after the treatment. However, in some cases, surface hydrophilization was not stable, as revealed by the temporal evolution of  $[\theta]$ . Samples bombarded for shorter periods recovered partially or totally the hydrophobic character while the one exposed for the longest time stayed highly hydrophilic. These modifications are ascribed to the Cl loss and O incorporation as shown by XPS measurements. Furthermore, the mobility of surface polar groups and the variation in the cross-linking degree can also affect the PVC wettability.

Kaczmarek, Halina; Kowalonek, Jolanta; Szalla, Aleksandra; Sionkowska, Alina (2002): **Surface modification of thin polymeric films by air-plasma or UV-irradiation.** In: Surface Science, vol.s 507-510, June 2002, S. 883-888

Commercial, purified poly(vinyl chloride) (PVC) in a form of thin film was used for modification by low-temperature air-plasma or short-wavelength UV-irradiation. The changes of surface properties were monitored by contact angle measurements allowing for calculation the surface free energy as well as its polar and dispersive components.

Both modification sources cause surface oxidation of PVC films, which is connected with formation of functional groups enhancing polymer wettability. This process is very fast and efficient in air-plasma but slower during PVC exposure to UV.

Storage of modified PVC indicates that in plasma also conformational changes occur. In case of UV-irradiated PVC secondary, dark reactions (mainly oxidation) take place during storage at ambient conditions.

Dumitrascu, N.; Borcia, G.; Popa, G. (2001): **Corona discharge treatments of plastified PVC samples used in biological environment.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 81, Issue 10, Date: 6 September 2001, S. 2419-2425

The effects of the plasticizer content and of the treatments by corona discharge in helium on the morphology and on some physico-chemical properties of the PVC surface were investigated by scanning electron microscopy (SEM), IR spectroscopy, and contact angle measurements. A biological test of adsorption of some ions (calcium, potassium, and sodium) from human serum sanguine on the surface of PVC was also performed. After corona discharge treatment, the surface morphology presents a cleaning of oligomers and an increase in porosity, depending on the treatment time and on the content of the plasticizer. Surface energy considerably increases and functionalization of the surface is observed after treatment by corona discharge in helium. This functionalization does not change the electrochemical equilibrium of some ions from the serum sanguine, a convenient result that controls the stability of the blood-PVC sample interface.

Audic, J.-L.; Poncin-Epaillard, F.; Reyx, D.; Brosse, J.-C. (2001): **Cold plasma surface modification of conventionally and nonconventionally plasticized poly(vinyl chloride)-based flexible films: Global and specific migration of additives into isooctane.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 79, Issue 8, Date: 22 February 2001, S. 1384-1393

Balazs, D.J.; Triandafillu, K.; Wood, P.; Sardella, Harms, H.; van Delden, S.; Favia, P.; d'Agostino, R.; Hollenstein, C.; Mathieu, H.J. (2001): **Surface modification of PVC endotracheal tube surfaces to reduce pseudomonas aeruginosa adhesion: plasma processing and chemical methods.** In: European Cells and Materials, Vol. 6, Suppl. 1, S. 86

Görbig, Olaf (1999): **Niederdruck-Plasmabehandlung von Polymerschläuchen zur Erzeugung diffusionshemmender Oberflächen.** Hamburg.

Schmitt, Brian R.; Kim, Heung; Urban; Marek W. (1999): **Microwave plasma reactions of imidazole on poly(vinyl chloride) surfaces: A spectroscopic study.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 71, Issue 1, Date: 3 January 1999, S. 1-6

Although there are various forms of energy available for conducting surface and interfacial reactions, microwave plasma energy is an attractive means for surface modifications because it is fast and it usually does not alter bulk properties. In this study, a closed-system microwave plasma reactor was used to react imidazole molecules to poly(vinyl chloride) (PVC) surfaces. Newly created surfaces were analyzed using attenuated total reflectance (ATR) Fourier-transformed infrared (FTIR) spectroscopy. These studies show that surface reactions on PVC are heavily dependent upon a prior thermal history of the PVC substrate. It appears that the plasma reactions on hot-pressed PVC not only result in the development of CH<sub>2</sub> linkages, but a significant increase of crystallinity in the hot-pressed PVC inhibits the reactivity of imidazole to the PVC surface. On the other hand, for a solvent-cast PVC with a significantly lower surface crystalline phase content, imidazole reacts to the PVC surface through CC bond opening. The amount of imidazole reacted to the PVC surface changes with the depth from the surface. Using quantitative ATR FTIR spectroscopy, imidazole content can be quantified, and its concentrations are in the 10<sup>-6</sup> mol/cm<sup>2</sup> range at about 0.8-1.2 μm for the PVC surface. A mechanism of the PVC-imidazole reactions is also proposed.

Inagaki, N (1996): Plasma surface modification and plasma polymerization. Lancaster [etc.]: Technomic, cop. 1996.  
Danilich, Michael J.; Marchant, Roger E. (Hrsg) (1994): **Plasma deposition of polymeric thin films.** Proceedings of the American Chemical Society Symposium on Plasma Deposition of Polymeric Thin Films: Chemistry, Characterization, and Applications, held in Denver, Colorado, March 28-29. New York, NY: Wiley (Applied polymer symposia ; 54)

Clouet, F.; Shi, M. K. (1992): **Interactions of polymer model surfaces with cold plasmas: Hexatriacontane as a model molecule of high-density polyethylene and octadecyl octadecanoate as a model of polyester. I. Degradation rate versus time and power.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 46, Issue 11, Date: 15 December 1992, S. 1955-1966

To gain a better understanding of the evolution of polymer surfaces under cold plasmas, model polymer surfaces were studied. The degradation products and the gas phase were investigated by mass and optical emission spectrometry. Their evolution versus time and power enable us to propose a mechanism that involves atomic oxygen, OH\* and H\* radicals.

Behnisch, J.; Friedrich, J.; Zimmermann, H. (1991): **Topokinetics of the polyene formation in PVC films during treatment with non-oxidative plasma.** In: Acta Polymerica, Volume 42, Issue 1, Date: January 1991, S. 51-52

d'Agostino, Riccardo (Hrsg) (1990): **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers.**

Boston [etc.]: Academic Press. Ishikawa, Y; Honda, K; Sasakawa, S; Hatada, K; Kobayashi, H (1983): **Prevention of leakage of DEHP from blood bags by glow discharge treatment and its effects on aggregability of stored platelets.** In: Vox Sanguinis, 1983, Vol. 45, p. 68 – 76.

Zahran, A. H.; Nofal, E.; Elsabee, M. Z.; El-Azmirly, M. A. (1979): **Irradiation of poly(vinyl chloride) with H<sub>2</sub> plasma.** In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 24, Issue 7, Date: 1 October 1979, S. 1723-1737

A system has been designed to serve as a plasma source and has the advantage of producing plasma of known energy and controlled intensity. Poly(vinyl chloride) films were irradiated with hydrogen plasma for different intervals of time. The effect of irradiation time and storing on the extent of crosslinking was investigated. The viscosity of the soluble part decreased at the initial stage of irradiation, then increased. The crosslinking extent was observed by measuring the swelling ratio of the irradiated samples. Spectral analysis indicated the formation of carbonyl groups and polyene structure in the irradiated PVC. The mechanisms of dehydrochlorination and crosslinking are discussed.

Balazs, D. J.; Triandafillu, K.; Chevolut, Y.; Aronsson, B.-O.; Harms, H.; Descouts, P.; Mathieu, H. J. (1979): **Surface modification of PVC endotracheal tubes by oxygen glow discharge to reduce bacterial adhesion.** In: Surface and Interface Analysis, 1979, Volume 35, Issue 3 , S. 301 - 309

A d.c. oxygen glow discharge was used to modify medical-grade PVC to study how surface chemistry and hydrophilicity influence *Pseudomonas aeruginosa* adhesion. The effects of plasma exposure time on the resulting surface, including chemical composition, wettability and roughness, were assessed using x-ray photoelectron spectroscopy, contact angle measurements and atomic force microscopy analysis. A significant alteration in the hydrophilicity of the native PVC surface was observed after oxygen glow discharge treatment. The water contact angle decreased from 80° to 8-20°, with a weak dependence of the exposure time used. The change in surface wettability resulted from the incorporation of oxygenated functional groups, including esters, ketones and acids, as indicated by XPS analysis. The amount of oxygen incorporation was shown to be essentially independent of plasma exposure time. However, prolonged plasma exposure resulted in increased surface roughness. Bacterial adhesion efficiency was evaluated for PVC modified by 120 s of plasma exposure, because this exposure time was determined to yield the maximum decrease in contact angle. Oxygen plasma treatment of native PVC was found to yield a 70% reduction in bacterial adhesion for the four strains of *Pseudomonas aeruginosa* tested.

## ANHANG IV

### LITERATURVERZEICHNIS

- BAYER 2004** **Bayer** Chemicals (2004): Technische Informationen. Ultramoll III. Leverkusen: Bayer Chemicals
- BICHARA, TAVERDET 1999** **Bichara**, Ali; **Taverdet**, Jean-Louis, Fugit, Jean-Luc; (1999): *Modeling of mass transfers between food simulants and treated plasticized PVC*. In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 72, Issue 1, Date: 4 April 1999, S. 49-58
- Bichara, Taverdet, Fugit 1999** **Bichara**, Ali; **Taverdet**, Jean-Louis, **Fugit**, Jean-Luc; **Ouillon**, Isabelle; (1999): *Optimization of a process capable of decreasing the pollution from PVC packaging material*. In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 74, Issue 14, Date: 27 December 1999, S. 3492-3500
- DIN 1981** **DIN** (Deutsches Institut für Normierung) (1981): DIN 50 008: Konstantklimat über wässrigen Lösungen; gesättigte Salzlösungen – Glycerinlösungen. Berlin: Beuth Verlag GmbH
- Duvis, Karles, Papaspyrides 1991** **Duvis**, T.; **Karles**, G.; **Papaspyrides** C. D. (1991): *Plasticized PVC films/petroleum oils: The effect of ultraviolet irradiation on plasticizer migration*. In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 42, Issue 1, Date: 5 January 1991, S. 191-198
- ECPI 2003** **ECPI** European Center for Plasticisers and Intermediates, 2003: *Phthalates*. In: <http://www.plasticisers.org/index.asp?page=10> (accessed Feb. 2005)
- Felger 1986** **Felger**, Hans K. (Hrsg) (1986): *Kunststoff Handbuch, Band 2/1: Polyvinylchlorid*. 1.-2. völlig neu bearbeitete Auflage. München, Wien: Hanser
- Figge 1979** **Figge**, Karl; Rudolph, Franz (1979): *Diffusion im System Kunststoffverpackung/Füllgut*. In: Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Nr. 78, S. 157-180. Hamburg: Unilever Forschungsgemeinschaft
- Figge 1988** **Figge**, Karl (1988): *Migration – Theorie und praktische Beispiele*. In: Hauschild; Spingler (Hrsg) (1988): Migration bei Kunststoff-Verpackungen. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH
- Frey 1959** **Frey**, H.E. (1959): *Der Effekt von Schlussstrichen auf die Weichmacherwanderung bei PVC-Kunstleder*. In: Kunststoff-Praxis, Heft 2, S. 9-14

- Fugit, Taverdet 2001** **Fugit**, Jean-Luc; **Taverdet**, Jean-Louis (2001): *Decreasing pollution of plasticized PVC packaging: A comparison of three plastic treatments*. In: Journal of Applied Polymer Science, Volume 80, Issue 10, Date: 16 June 2001, S. 1841-1847
- Fugit, Taverdet u.a. 2003** **Fugit**, Jean-Luc; **Taverdet**, Jean-Louis; **Gauvrit**, Jean-Yves; **Lanteri**, Pierre (2003): *Treatment of plasticized PVC to reduce plasticizer/solvent migration: optimization with an experimental design*. In: Polymer International, Volume 52, Issue 5, Date: May 2003, S. 670-675
- Heydenreich 2002** **Heydenreich**, Gunnar (2002): *Phosphor-Kreuzschlitten*. Dokumentation, Restaurierungszentrum der Landeshauptstadt Düsseldorf, Schenkung Henkel. Unveröffentlicht.
- ISC 2003** **ISC**, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (2003): *Ormocer®e als Migrationsbarrieren für Polymermaterialien*. In: [http://www.isc.fhg.de/alteseiten/ormocere/index\\_o3\\_2\\_1.html](http://www.isc.fhg.de/alteseiten/ormocere/index_o3_2_1.html) (acc. Feb. 2005)
- ISC 2004** **ISC**, Fraunhofer Institut für Silicatforschung (2004): *Materialien für innovative Oberflächen*. In: <http://www.innob.de/start/start.htm>
- Krekeler, Wick 1963** **Krekeler**, Karl; **Wick**, Georg (Hrsg.) (1963): *Kunststoff-Handbuch, Band II, Polyvinylchlorid*. München: Carl Hanser Verlag
- Lakshmi, Jayakrishnan, 1998** **Lakshmi**, S.; **Jayakrishnan**, A. (1998): *Migration Resistant, Blood-Compatible Plasticized Polyvinyl Chloride for Medical and Related Applications*. In: . Artificial Organs, Vol. 22, Issue 3, S. 222
- Lakshmi, Jayakrishnan, 2003** **Lakshmi**, S.; **Jayakrishnan**, A. (2003): *Properties and performance of sulfide-substituted plasticized poly(vinyl chloride) as a biomaterial*. In: Journal of Biomedical Materials Research, Volume 65B, Issue 1, Date: 15 April 2003, S. 204-210
- Masschelein-Kleiner 1981** **Masschelein-Kleiner**, Liane (1981): *Les solvants*. Brüssel: Institut royal du Patrimoine
- Messori, Toselli u.a. 2004** **Messori**, M.; **Toselli**, M.; **Pilati**, F.; **Fabbri**, E.; **Fabbri**, P.; **Pasquali**, L.; **Nannarone**, S. (2004): *Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic-inorganic hybrid coatings*. In: Polymer, vol. 45, issue 3, February 2004, S. 805-813



- Schellmann 1997** **Schellmann**, Jörg (Hrsg) (1997): Joseph Beuys. Die Multiples. Werkverzeichnis der Auflagenobjekte und Druckgraphik 1965-1986. 8. Auflage. München, New York: Edition Schellmann
- Sears, Darby 1982** **Sears**, JK; **Darby**, JR (1982): *The Technology of Plasticizers*. New York: John Wiley and Sons
- Shashoua, Ward 1995** **Shashoua**, Yvonne; **Ward**, Clare, Editor: Wright, Margot M.; Townsend, Joyce H. (1995): *Plastics: modern resins with ageing problems*. In: Resins: ancient and modern. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> resins Conference. Aberdeen: SSCR, S. 33-37
- Shashoua 2001** **Shashoua**, Yvonne (2001): *Inhibiting the deterioration of plasticized poly (vinyl chloride) – a museum perspective*. Ph.D. thesis. Kopenhagen: Danish Polymer Centre, Departement of Chemical Engineering.
- Siegelkamp 2006** **Siegelkamp** (2006): *Die Siegelkamp-Gruppe*. In: <http://www.siempelkamp.com/de/index.htm>, Aktuell, Broschüren (accessed Juli 2006).
- Taverdet, Vergnaud 1986** **Taverdet**, J. L.; **Vergnaud**, J. M. (1986): *Preparation of plasticized PVC samples with very low matter transfers*. In: European Polymer Journal, Volume 22, Issue 12, 1986, S. 959-962
- Socrates 1998** **Socrates**, George (1998): *Infrared Characteristic Group Frequencies*. 2. Auflage. Chichester u.a.: John Wiley
- Thinius 1963** **Thinius**, K. (1963): *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher*. Berlin: Verlag Technik
- Waller 2005** **Waller**, Christoph (2005): *Long Life for Art*. In: [www.cwaller.de/](http://www.cwaller.de/) (accessed Feb. 2005)
- Williams 1993** **Williams**, Scott R. (1993): *Composition Implications of Plastic Artifacts: A Survey of Additives and Their Effects on the Longevity of Plastics*. In: Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials. Proceedings of a Conference, Symposium ,91 – Saving the Twentieth Century, Ottawa, Canada, 15 to 20 September 1991. Ottawa: Canadian Conservation Institute.
- Wilson 1995** **Wilson**, Alan S. (1995): *Plasticisers : principles and practice*. London: The Institute of Materials
- Zweifel 2001** **Zweifel**, Hans (2001). *Plastics Additives Handbook*. München: Carl Hanser Verlag

**SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG**

Ich bestätige, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur verfasst habe.

Bern, 8.9.06

Sandra Ryf