

**Charakterisierung von Radiolyseprodukten in
gammabestrahlten Polyamiden
Thermodesorption-Gaschromatographie –Massenspektroskopie**

Vorgelegt von

Staatlich geprüfter Lebensmittelchemiker

Hany Selmi
aus Ägypten

**Von der Fakultät III –Prozesswissenschaften der technischen Universität
Berlin- Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie
zur Erlangung des akademisches Grades Doktor der Naturwissenschaften**

-Dr. rer. nat-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dipl.-Ing. Dr. U. Stahl

Berichter: Prof. Dr. L. W. Kroh

Berichter: PD. Dr. K. W. Boegl

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04. April. 2008

Berlin 2008

D 83

Danksagung

Mein Dank an der erste Stelle geht für Gott, dass er mich die Willen gegeben hat, weiter Wissen zu erwerben sowie die Kraft und die Beistand diese Arbeit zum Ende zu bringen.

Mein Dank geht Herr PD. Dr. Boegl, der mich die Gelegenheit gegeben hat, diese Arbeit an der Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) zuzufertigen und für seine Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit. Mein Dank geht auch Herr Prof. L. Kroh für die Begutachtung dieser Arbeit. Ich danke auch Herr Prof. Stahl dafür, er der den Vorsitzend der Promotionsausschuss führte.

Mein besonderen Danke für Herr Christian Bosse für seine ständige Unterstützung während der Experimentell Arbeit. Auch Herr Dr. Rainer Buchalla in FDA-USA geht mein Dank für seine wissenschaftliche Hinweise.

Mein Dank für Dr. Hans-Peter Weiß Firma BASF, Dr. Heiko E. Schenk Firma Du Pont, Herr Egel Firma Wolff Walsrode und Dr. Lohmar ehemalige Hüls AG für Ihre Kooperation und Zusendung die für die experimentelle Arbeit benötigte Polymere Folien und Granulat. Zu guter Letzt danke ich meine Frau und meine Kindern, die mich immer nach allen ihren Möglichkeiten unterstützt haben.

Berlin, 04.04.2008

Hany Selmi

Zusammenfassung

Der Verbrauch von Polyamiden in allen technischen Bereichen, darunter im Bereich der Verpackung von Lebensmitteln sowie im Bereich der Herstellung von medizinischen Artikeln und Geräten steigt stetig an. Dies beruht auf ihren Eigenschaften wie hohe Festigkeit, ausgezeichnete Thermoformbarkeit, hohe Wärmeformbeständigkeit, Sterilisierbarkeit und sehr gute Barriereigenschaften gegen Gase, insbesondere gegenüber Sauerstoff und Aromen. Die Anwendung von Gammastrahlen zur Sterilisation von Verpackungsmaterialien für Lebensmittel und medizinische Artikel hat sich wegen der niedrigen Temperaturbelastung, der hohen Durchdringungskraft und der Verhinderung einer erneuten Kontamination als vorteilhaft erwiesen.

Ionisierende Strahlen verursachen in den behandelten Materialien zahlreiche physikalische und chemische Veränderungen. Die chemischen Hauptveränderungen sind Vernetzungen, und Spaltung der Polymerketten und die Bildung von niedermolekularen flüchtigen Radiolyseprodukten. Diese Radiolyseprodukte können ein Gesundheitsrisiko für den Verbraucher darstellen. Außerdem können sie einen Off-Flavour in den bestrahlten Verpackungsmaterialien, Lebensmitteln und in den pharmazeutischen Produkten aufweisen, der zu einer Qualitätsminderung der Produkte führen kann. Über die Radiolyseprodukte von bestrahlten Polyamiden ist bisher relativ wenig bekannt.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Radiolyseprodukte von gamma-bestrahlten Verpackungsfolien aus Polyamid zu charakterisieren und zu quantifizieren, um damit eine Abschätzung des Risikos für den Verbraucher zu ermöglichen. Darüber hinaus sollte die Eignung der TDS-GC-MS-Technik als Nachweismethode für bestrahlte Polyamide beurteilt werden. Als Untersuchungsmaterial wurden sieben Homopolyamide PA 6, PA 66, PA 12 und Trogamid CX 7323, das Copolyamid PA 6,66 und das Blend-polyamid Selar 3426 mit P 6 ausgewählt und mit TDS-GC-MS untersucht.

Die Polyamidfolien wurden in Anwesenheit von Sauerstoff durch Gammastrahlen (Co-60) mit verschiedener Dosisleistung, vorrangig 25,4 und 28,2 kGy, behandelt und die Radiolyseprodukte anschließend mit der TDS-GC-MS qualitativ bzw. quantitative charakterisiert. Die Quantifizierung der Proben erfolgt mit einem externen Standard und wurde statistisch abgesichert. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen lassen sich wie folgt verallgemeinern:

Für jedes Polyamid können zahlreiche typische Radiolyseprodukte identifiziert werden, die zu unterschiedlichen chemischen Klassen wie Amide, Säuren, Lactone, Pyrrolidinone und Pyridone gehören.

Einige Radiolyseprodukte treten in relativ bedeutenden Konzentrationen auf, so kann beispielsweise Pentanamid bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy in PA 6 mit 500 mg/kg und in P 6,66 mit 554 mg/kg ermittelt werden.

Bestrahlte Polyamide können durch ihre charakteristischen Fingerprint-Chromatogramme nicht nur von unbestrahlten Polyamiden, sondern auch untereinander klar unterschieden werden.

Die TDS-GC-MS-Methode kann für Radiolyseprodukte als Nachweismethode von bestrahlten Polyamiden eingesetzt werden.

Aus der Quantifizierung der flüchtigen Radiolyseprodukte lässt sich aus gegenwärtiger Sicht keine Gesundheitsrisiko für den Verbraucher ableiten.

Abstract

The consumption of polyamides rises steadily in all technical fields, under it in the field of the packaging of food as well as in the field of the production of medical articles and devices. This is based on their high strength, outstanding thermoformability, high thermal stability and very good barrier properties towards gases, especially oxygen, flavors and aromas. The use of gamma rays to the sterilisation of packaging materials for food and medical articles has been found advantageous because of the low temperature stress, the high penetration strength and the prevention of a renewed contamination. Ionising rays cause numerous physical and chemical changes in the treated materials. The chemical main changes are crosslinking and scission of the polymer chains and the formation of volatile (Low molecular weight) radiolysis products. These radiolysis products can cause a health risk for the consumer. Moreover, they can cause an Off-Flavour in the irradiated packaging materials, food and in the pharmaceutical products which can lead to a reduction in quality of the products. About the radiolysis products of irradiated polyamides is known up to now relatively a little. The aim of this work was to characterise radiolysis products of gamma-irradiated packaging films from polyamide and to quantify it in order to evaluate the risk for the consumer. In addition, the suitability of the TDS-GC-MS-Technik should be judged as a detection method for irradiated polyamides. The homopolyamides PA 6, PA 66, PA 12 and tregamid CX 7323, the copolyamide PA 6.66 and the blend-polyamide Selar 3426 with P 6 were selected as an investigation material and were investigated with TDS-GC-MS. The polyamide films were treated in presence of oxygen by gamma rays (Co-60) with different dose with priority 25.4 and 28.2 kGy, and afterwards the radiolysis products were characterised with the TDS-GC-MS qualitatively and quantitative ones. The quantification of the radiolysis products occurs with an external standard and was verified statistically. The results of the carried out investigations can be generalised as follows: For every polyamide can be identified numerous typical Radiolysis products which belong to different chemical classes like amide, acids, Lactone, Pyrrolidinone and Pyridone. Some radiolysis products were determined in relatively high concentration, for example Pentanamid were estimated in concentration of 500 mg / kg in PA 6 and 554 mg / kg in PA 6.66 after the irradiation with dose of 48.9 kGy. Irradiated polyamides can be distinguished by their typical Fingerprint-Chromatogramme not only from unirradiated polyamides, but also from another Polyamide. The TDS-GC-MS-method can be used for radiolysis products as a detection method by irradiated polyamides. No health risk can be derived for the consumer from present view of the quantification of the volatile radiolysis products.

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung	1
1	Theoretische Grundlagen und Problemstellung	3
1.1	Aufbau und Nomenklatur von Polyamiden	3
1.2	Herstellung der Polyamide	5
1.2.1	Polykondensation	5
1.2.2	Hydrolytische Polymerisation	6
1.3	Wirtschaftliche Bedeutung der Polyamide	7
1.3.1	Genereller Verbrauch an Polyamid	7
1.3.2	Polyamide in Lebensmittelverpackungen	7
1.3.3	Polyamid- Kunststoffe und medizinische Anwendungen	8
1.3.3.1	Sterilisierung von medizinischen Artikeln	9
1.4	Aspekte zur Bestrahlung von Lebensmitteln und Verpackungsmitteln	9
1.4.1	Lebensmittelverpackungen	9
1.4.2	Sterilisierung von Verpackungsmaterialien aus Kunststoff für aseptische Befüllungen	10
1.4.3	Gründe für die Bestrahlung von Lebensmitteln	11
1.4.4	Einsatzbereich der Bestrahlung und die Dosiswirkung	11
1.4.4.1	Keimungshemmung	11
1.4.4.2	Insektenbekämpfung	11
1.4.4.3	Pasteurisierung	12
1.4.4.4	Sterilisierung	12
1.5	Physikalische Grundlagen der ionisierenden Strahlung	13
1.6	Gesundheitliche Qualität der bestrahlten Lebensmittel	13
1.7	Gesetzliche Regelungen	14
1.8	Nachweis der Bestrahlung	15
1.8.1	Nachweis bestrahlter Lebensmittel	15
1.8.2	Nachweis bestrahlter Verpackungsmaterialien aus Kunststoffen	16
1.9	Vergleich der Kaltsterilisation (Gamma- und Elektronenstrahlen) mit der Sterilisation mit Ethylenoxid (ETO) bei Packmitteln	16
1.10	Sensorische Veränderungen der Lebensmittel durch Taint	17
1.11	Radiolyseprodukte in den Polymere: flüchtige Verbindungen (Volatile Organic Compounds = VOC)	19
1.11.1	Definition	19
1.11.2	Einfluss der Bestrahlung auf Polymere (Verpackungsmaterialien)	19
1.11.3	Radiolyseprodukte von Polyamiden	20
1.11.4	Identifizierung von Radiolyseprodukten in bestrahlten Kunststoffen	22
1.11.5	Analyse flüchtiger Verbindungen in Kunststoff durch Thermodesorption/ Dynamische Headspace-Technik	24
1.11.5.1	Charakterisierung von flüchtigen Verbindungen durch Thermodesorption/ Dynamische Headspace- Technik (und andere Methoden)	24
1.11.5.2	Quantitative Bestimmung von flüchtigen Verbindungen in Polymeren mittels TDS	26
1.12.	Mechanismus der Bildung stabiler Radiolyseprodukte von bestrahlten Polyamiden	29
2	Material und Methode	34
2.1	Das Untersuchungsprogramm	34

2.1.1	Qualitative Bestimmung der Radiolyseprodukte von aliphatischen Polyamiden – Schritt 1	34
2.1.2	Einfluss verschiedener Parameter auf die Radiolyseprodukte - Schritt 2	34
2.1.3	Quantitative Analyse der Radiolyseprodukte von Polyamiden – Schritt 3	34
2.2	Das analytische System - TDS-KAS-GC-MS	34
2.2.1	Thermodesorptionsystem (TDS).	35
2.2.2	Kaltaufgabesystem (KAS)	36
2.2.3	Instrumentelle Modifikationen	37
2.3	Extraktion der Radiolyseprodukte der Polyamidproben	37
2.4	GC-Kapillarsäulen	38
2.4.1	Die verwendeten Kapillarsäulen	38
2.4.2	Auswahl der Säulen	38
2.5	Untersuchte Kunststoffe	39
2.6	Gammabestahlung der Polymerfolien	40
2.7	Analytische Waage	40
2.8	Standardmaterialien und Lösungsmittel	40
2.9	Experimentelle Parameter	41
2.10	Identifizierung der Radiolyseprodukte	43
2.11	Untergrund und Leistung des Systems	44
3	Ergebnisse und Diskussion	45
3.1	Polyamid 6	45
3.1.1	Untersuchung von PA 6 mit der RTX1701- Säule	45
3.1.1.1	Amide	46
3.1.1.2	Lactone	48
3.1.1.3	Säuren	48
3.1.1.4	Pyrrolidinone und Pyridone	48
3.1.1.5	Alkane	49
3.1.1.6	Sonstige Radiolyseprodukte	49
3.1.1.7	Unbekannte Verbindungen	49
3.1.2	Untersuchung von PA 6 mit der polaren DB-Wax-Säule und Vergleich mit den Ergebnissen der RTX1701-Säule	50
3.1.3	Untersuchung mittels Kryokühlung	52
3.1.4	Caprolactam-Problematik	54
3.1.5	Weitere Untersuchungen	55
3.2	Polyamid 66	56
3.2.1	Amide	57
3.2.2	Säuren	59
3.2.3	Lactone	60
3.2.4	Pyridone, Pyrrolidinone und Pyrrolidinedione	60
3.2.5	Aldehyde	60
3.2.6	Zyklische Verbindungen	61
3.2.7	Alkane -	62
3.2.8	Unbekannte Verbindungen	62
3.2.9	Caprolactam	63
3.2.10	Weichmacherverbindungen	64
3.3	Polyamid 6, 66	65
3.3.1	Amide	66

3.3.2	Säuren	68
3.3.3	Lactone	68
3.3.4	Pyridone, Pyrrolidinone und Pyrrolidindione	68
3.3.5	Aldehyde	68
3.3.6	Zyklische Verbindungen	69
3.3.7	Alkane	69
3.3.8	Unbekannte Verbindungen	69
3.3.9	Sonstige Verbindungen	70
3.4	Polyamid 12	71
3.4.1	Lactame	74
3.4.2	Aliphatische zyklische Verbindungen	75
3.4.2.1	Zyklische Ketone	75
3.4.2.2	Zyklische Kohlenwasserstoff	75
3.4.3	Aliphatische Ketonverbindungen	77
3.4.4	Amide	77
3.4.5	Alkane	77
3.4.6	Aldehyde	77
3.4.7	Lactone	78
3.4.8	Pyridone und Pyrrolidindione	78
3.4.9	Säuren	78
3.4.10	Aromatische Verbindungen	79
3.4.11	Unbekannte Verbindungen	79
3.4.12	Sonstige Verbindungen	80
3.5	Aliphatisches Trogamid (Trogamid CX7323)	81
3.5.1	Aliphatische zyklische Verbindungen	83
3.5.2	Säuren	83
3.5.3	Amide	84
3.5.4	Aldehyde	84
3.5.5	Lactone	84
3.5.6	Aliphatische Alkohole	84
3.5.7	Alkane	84
3.5.8	Aromatische Verbindungen	85
3.5.9	Weichmacher	85
3.5.10	Lactame	85
3.5.11	Unbekannte Verbindungen	85
3.6	Polyamid Selar PA 3426	86
4	Weitere Untersuchungen	91
4.1	Einfluss der molaren Masse (Molekülmasse (M poly)) auf die Radiolyseprodukte	91
4.1.1	Poylamid 6: Ultramid B35, -B4 und -B5	91
4.1.2	Polyamid 66: Ultramid A4 und Ultramid A5	94
4.2	Vergleich von PA 6 Folien von verschiedenen Herstellern	96
4.3	Vergleich zwischen PA 6, PA 66 und PA 6,66.	98
4.4	Vergleich PA 6 mit PA 12	100
4.5	Caprolactam in PA 6, PA 66 und PA 6, 66 und PA 12	101
4.6	Einfluss der Bestrahlungsdosis auf die Radiolyseprodukte	103

4.7	Nachweis von Radiolyseprodukten nach bestimmter Lagerzeit	105
5	Quantitative Bestimmung der Radiolyseprodukte der Polyamide mittels TDS-KAS-GC-MS	107
5.1	Optimierung	107
5.1.1	TDS-Temperatur	107
5.1.2	TDS-Temperaturprogrammierung	108
5.1.3	TDS-Zeit	109
5.1.4	TDS-Gasfluss	109
5.1.5	Optimierung der Zeit im „splitless Mode“ des KAS	110
5.1.6	Lösungsmiteleinfluss	111
5.2	Transfer der Radiolyseprodukte vom TDS zum KAS (Wiederfindung)	111
5.3	System-Leistung	112
5.4	Ziel der Quantifizierung	112
5.5	Ergebnisse	112
5.5.1	Amide	112
5.5.2	Säuren	114
5.5.3	Lactone	114
5.5.4	Pyridone und Pyrrolidinone	115
5.5.5	Pentanal und unbekannte Verbindungen (Nr. 20 in PA 66 und Nr. 16 in PA6,66)	116
5.6	Sicherheitsaspekte bzw. Unbedenklichkeit	116
6	Zusammenfassung	119
7	Anhänge	123
8	Literaturverzeichnis	145

Verzeichnis der Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AO2246	2,2`-Methylen-bis (4)-Methyl-(6)-t-Butylphenol
BHT	2,6 –Di-tert-butyl-4-methylphenol
DHE	Dynamische Headspace-Extraktion
DOA	Dioctyladipat
DOP	Dioctylphthalat
DOS	Dioctylsebacat
DNA	Desoxyribonukleinsäure
ETO	Ethylenoxide
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
FAO	Welternährungs- und Landwirtschaftorganisation der UNO
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GMP	Gute Herstellungspraxis (Good Manufacturing Practice)
HACCP	Gefährdungsanalyse und kritische Lenkungspunkte (Hazard Analysis and Critical Control Points)
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (High Density Polyethylene)
HIPS	High Impact Polystyrol
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
IAEO/IAEA	Internationalen Atomenergie Organisation (International Atomic Energy Agency)
Irganox	Octadecyl-3- (3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionat
KAS	Kaltaufgabesystem
kGy	KiloGray
LC	Flüssigkeits-Chromatographie
LDPE	Polyethylen geringer Dichte (Low Density Polyethylene)
LLDPE	lineares niedrig-dichtes Polyethylen
MDHE	Multiple dynamische Headspace Extraktion
MHE	Multiple Headspace Extraktion
Mrad	Megarad 1rd = 0,01 Gy 1 Mrd. = 10 kGy
MS	Massenspektroskopie
OPP	Orientierte Polypropylene
PA	Polyamid
PA 6	Polyamid 6
PA6	Polyamid 66
PA6,66	Polyamid 6,66
PA11	Polyamid 11
PA12	Polyamid 12
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PETG	Glykol modifiziertes Polyethylenterephthalat
PETs	Pentärythritolteterastearte
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid

PVDC	Polyvinylidenchlorid
PVDC-VC	Polyvinylidenchlorid –Vinylchlorid-Copolymer
PTV	Temperaturprogrammierter Injektor (Temperature Programmed Vaporizer)
RNA	Ribonukleinsäure
SEC	Gelpermeationschromatographie (size exclusion chromatography)
TDS	Thermisches Desorptions-System
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds)
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organisation)

Einleitung

Der Verbrauch von Polyamiden in allen technischen Bereichen, darunter im Bereich der Verpackung von Lebensmitteln sowie im Bereich der Herstellung von medizinischen Artikeln und Geräten steigt stetig an (s.1.3). Die Strahlenbehandlung (mit Gamma-, Elektronen- und Röntgen-Strahlen) zahlreicher Güter mit unterschiedlichen Zielsetzungen hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, z.B. in der:

- Lebensmittelbestrahlung
- Strahlensterilisation von Verpackungen für aseptisch abgefüllte Pharmaprodukte und Lebensmittel
- Strahlensterilisation medizinischer Artikel
- Strahlensterilisation von Labormaterialien.

Die Einsatzziele von ionisierender Strahlung im Bereich der Lebensmittel sind Reifeverzögerung, Keimhemmung, Pasteurisierung bzw. Sterilisierung (Abtöten von Mikroorganismen, tierischen Schädlingen und Parasiten). Demgegenüber steht im Bereich der medizinischen und Laborartikel die Sterilisation im Vordergrund.

Eine Strahlenbehandlung von Lebensmitteln induziert Veränderungen in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lebensmittel. Nach einer Bewertung der vorliegenden Daten über die physikalischen und chemischen Veränderungen durch ionisierende Strahlen sowie toxikologische Daten kam das FAO/IAEO/WHO Joint Expertenkomitee zu dem Ergebnis, dass die Bestrahlung jeglicher Lebensmittel bis zu einer mittleren Dosis von 10 kGy kein toxikologisches Risiko darstellt und keine besonderen Probleme bezüglich des Nährwerts oder der Mikrobiologie hervorruft (WHO 1981). Im Jahre 1997 beriet das Komitee FAO/IAEO/WHO über die Sterilisierung von Lebensmitteln mit einer Strahlendosis >10 kGy und kam zu dem Ergebnis, dass auch diese Bestrahlung kein toxikologisches Risiko darstellt, wenn sie unter Einhaltung einer guten Herstellungspraxis (GMP) angewendet wird (WHO 1997).

Die Sterilisation von Verpackungen, medizinischen Artikeln und von Labormaterialien mit ionisierenden Strahlen verdrängt die Anwendung von chemischen Stoffen wie Methylenoxid.

Ionisierende Strahlen verursachen in den behandelten Materialien zahlreiche physikalische und chemische Veränderungen. Die chemischen Hauptveränderungen sind Vernetzungen, und Spaltung der Polymerketten und die Bildung von niedermolekularen flüchtigen Radiolyseprodukten. Diese Radiolyseprodukte können ein Gesundheitsrisiko für den Verbraucher darstellen. Außerdem können sie einen Off-Flavour in den bestrahlten Verpackungsmaterialien, Lebensmitteln und in den pharmazeutischen Produkten aufweisen, der zu einer Qualitätsminderung der Produkte führen kann. Über die Radiolyseprodukte von bestrahlten Polyamiden ist bisher relativ wenig bekannt.

Sowohl § 31 Abs.1 LFGB als auch Artikel 3 Abs.1 der europäischen Richtlinie Nummer 1935/2004 (EC) regulieren den Transfer der Inhaltstoffe für Bedarfsgegenstände, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, indem sie besagen, dass die von einem Bedarfsgegenstand abgegebene Menge so gering sein muss, dass sie

- die menschliche Gesundheit nicht gefährdet und
- die sensorischen Eigenschaften der Lebensmittel nicht beeinträchtigt.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Radiolyseprodukte von gamma-bestrahlten Verpackungsfolien aus Polyamid zu charakterisieren und zu quantifizieren, um damit eine Abschätzung des Risikos für den Verbraucher zu ermöglichen. Darüber hinaus sollte die Eignung der TDS-GC-MS-Technik als Nachweismethode für bestrahlte Polyamide beurteilt werden. Als Untersuchungsmaterial wurden sieben Homopolyamide PA 6, PA 66, PA 12 und Trogamid CX 7323, das Copolyamid PA 6,66 und das Blend-polyamid Selar 3426 mit P 6 ausgewählt und mit TDS-GC-MS untersucht.

Die Polyamidfolien wurden in Anwesenheit von Sauerstoff durch Gammastrahlen (Co-60) mit verschiedener Dosisleistung, vorrangig 25,4 und 28,2 kGy, behandelt und die Radiolyseprodukte anschließend mit der TDS-GC-MS qualitativ bzw. quantitative charakterisiert. Die Quantifizierung der Proben erfolgt mit einem externen Standard und wurde statistisch abgesichert. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen lassen sich wie folgt verallgemeinern:

Für jedes Polyamid können zahlreiche typische Radiolyseprodukte identifiziert werden, die zu unterschiedlichen chemischen Klassen wie Amide, Säuren, Lactone, Pyrrolidinone und Pyridone gehören.

Einige Radiolyseprodukte treten in relativ bedeutenden Konzentrationen auf, so kann beispielsweise Pentanamid bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy in PA 6 mit 500 mg/kg und in P 6,66 mit 554 mg/kg ermittelt werden.

Bestrahlte Polyamide können durch ihre charakteristischen Fingerprint-Chromatogramme nicht nur von unbestrahlten Polyamiden, sondern auch untereinander klar unterschieden werden.

Die TDS-GC-MS-Methode kann für Radiolyseprodukte als Nachweismethode von bestrahlten Polyamiden eingesetzt werden.

Aus der Quantifizierung der flüchtigen Radiolyseprodukte lässt sich aus gegenwärtiger Sicht keine Gesundheitsrisiko für den Verbraucher ableiten.

1 Theoretische Grundlagen und Problemstellung

1.1 Aufbau und Nomenklatur von Polyamiden

Polyamide sind thermoplastische Kunststoffe, deren monomere Grundbausteine durch die Carbonamidgruppe ($-\text{NH}-\text{CO}$) miteinander verbunden sind. Nach den monomeren Grundbausteinen unterscheidet man drei Arten von Polyamiden: aliphatische, teilaromatische und aromatischen Polyamide.

Bei den aliphatischen Polyamiden sind die Monomere vom aliphatischen Grundkörper abgeleitet, wie z.B. Polyamid 6 aus Caprolactam und Polyamid 66 aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure. Die aliphatischen Polyamide sind aufgrund ihrer Struktur stark polar. Sie besitzen gute mechanische Eigenschaften wie hohe Zähigkeit, ein ausgezeichnetes Gleit- und Verschleissverhalten und können bis etwa 120 °C Dauertemperatur eingesetzt werden. Diese Eigenschaften sind auf die Anziehungskräfte zwischen den CO-Gruppen und den NH-Gruppen der benachbarten Polymerkette zurückzuführen.

Bei den teilaromatischen Polyamiden sind die Monomere zum Teil vom aromatischen Grundkörper abgeleitet. Abhängig von der chemischen Struktur des Monomeren sind einige dieser Polymere teilkristallin, andere aber amorph. Beispiele für diese Polymerklasse sind Polyamid-6I, das aus Hexamethyldiamin und Isophthalsäure hergestellt wird, und Polyamid PACM12, das aus Diaminocyclohexylmethan und Dodecandisäure hergestellt wird. Diese Polyamide weisen im Vergleich zu den aliphatischen Polyamiden große Vorteile auf, wie bessere mechanische Eigenschaften, höhere Temperatureinsetzbarkeit und gute Barriere-Eigenschaften.

Bei den aromatischen Polyamiden, auch Aramide genannt, sind die Monomere vom aromatischen Grundkörper abgeleitet. Beispiele für diesen Polyamerart ist ein Aramidprodukt der Firma DuPont Kevlar, das aus Para-Phenylendiamin und Terephthalsäure hergestellt wird. Aromatische Polyamide verfügen über außergewöhnliche Eigenschaften, wie eine sehr hohe Zugfestigkeit sowie eine hohe Beständigkeit gegen hohe Temperaturen und zahlreiche Chemikalien. Sie werden wegen ihres hohen Schmelzpunktes nur als Fasern bearbeitet.

Polyamide lassen sich nach ihrem monomeren Aufbau in zwei Gruppen einteilen: den Aminocarbonsäure-Typ A-B und den Diamin-Dicarbonsäure-Typ A-AB-B. A ist die Bezeichnung für Aminogruppe und B die für Carboxylgruppe. Zur Bezeichnung der unterschiedlichen Polyamidtypen wird gemäß ISO 1874-1 die Kurzbezeichnung PA verwendet, gefolgt von einer Zahl, die die Anzahl der Kohlenstoffatome der Ausgangsstoffe bzw. des jeweiligen Monomers angibt.

Polyamide vom Typ A-B werden entweder durch Polymerisation von Lactam oder durch Polykondensation von ω -Aminocarbonsäuren A-B ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$) hergestellt, d.h. dieser Typ ist aus einer Art von Monomeren aufgebaut. Sie werden als PA Z+1 gekennzeichnet, wobei Z+1 die Anzahl der Kohlenstoffatome im Monomer bezeichnet. So wird das Polymer aus Caprolactam [$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$] als PA 6 und das aus Aminododekansäure [$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$] als PA12 bezeichnet. Das Strukturelement des Polyamidtyps A-B ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

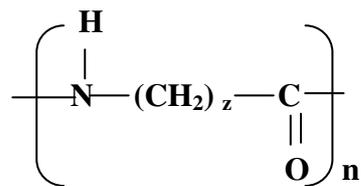


Abb.: 1.1 Strukturelement PA z+1, Polymerisationsgrad n

Polyamide vom Typ A-AB-B werden aus zwei Arten von Monomeren aufgebaut, nämlich aus Diaminen A-A ($\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_x - \text{NH}_2$) und aus Dicarbonsäuren B-B ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_y - \text{COOH}$). Sie werden als PA x, y+2 gekennzeichnet, wobei x die Anzahl der Kohlenstoffatome des Diamins und y+2 die Anzahl der Kohlenstoffatome der Dicarbonsäure bezeichnet. So wird das Polymer aus Hexamethyldiamin ($\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$) und Adipinsäure ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$) als PA 6,6 bezeichnet. Das Strukturelement des Polyamidtyps A-AB-B ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

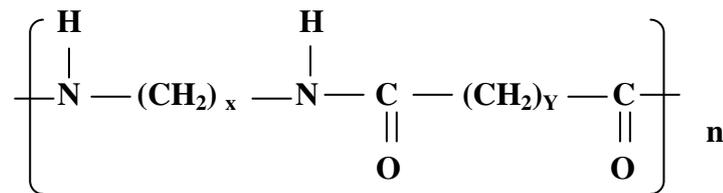


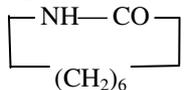
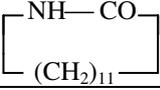
Abb. 1.2: Strukturelement PA x, y+2, Polymerisationsgrad n

Zur Bezeichnung von aromatischen Polyamiden werden für die aromatischen Monomere teilweise speziellen Buchstabenkombinationen verwendet, z. B. T für Terephthalsäure, I für Isophthalsäure, MXD für m-Xylyldiamin. Polyamid aus Hexamethyldiamin und Isophthalsäure wird demzufolge als PA 6I bezeichnet.

Zur Bezeichnung der Copolymere werden die Komponenten in der Reihenfolge ihrer Mengenanteile aufgeführt und die Mengenanteile in Klammern nachgestellt, beispielsweise das Copolymer-Polyamid 6/66/610 (50:30:20).

Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die Struktur einiger Polyamide, ihrer Ausgangsstoffe (Monomere) und ihrer Bezeichnung.

Tabelle 1.1: Eine Übersicht über Kennzeichnung Ausgangsstoff(e) und Struktur von wichtigen Polyamiden.

Name	Kurzzeichen	Ausgangsmonomer (e)	Herstellungsmethode	Struktur der Polymer
Polyamid-Typ AB				
Polyamid 6	PA 6	ε- Caprolactam 	Polymerisation bzw. Polyaddition	~NH-(CH ₂) ₅ -CO ~
Polyamid 11	PA 11	11-Aminoundecansäure H ₂ N-(CH ₂) ₁₀ -COOH	Polykondensation	~NH-(CH ₂) ₁₀ -CO ~
Polyamid 12	PA 12	ω-Laurinlactam 	Polymerisation bzw. Polyaddition	~NH-(CH ₂) ₁₁ -CO ~
Polyamid-Typ A-AB-B				
Polyamid 66	PA 66	Hexamethyldiamin H ₂ N-(CH ₂) ₆ -NH ₂ + Adipinsäure HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Polykondensation	~NH-(CH ₂) ₆ -NHCO-(CH ₂) ₄ -CO ~
Polyamid 610	PA 610	Hexamethyldiamin H ₂ N-(CH ₂) ₆ -NH ₂ + Sebacinsäure HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	Polykondensation	~NH-(CH ₂) ₆ -NHCO-(CH ₂) ₈ -CO ~
Polyamid 46	PA 46	Tetramethyldiamin H ₂ N-(CH ₂) ₄ -NH ₂ + Adipinsäure HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Polykondensation	~NH-(CH ₂) ₄ -NHCO-(CH ₂) ₄ -CO ~

1.2 Herstellung der Polyamide

1.2.1 Polykondensation

Polyamide vom A-AB-B-Typ werden hauptsächlich durch thermische Polykondensation von Diaminen und Dicarbonsäuren hergestellt. Anstelle der Dicarbonsäuren sind auch ihre Ester oder Säurechloride für die Polykondensation geeignet.

Polyamide des Typs A-AB-B werden im allgemeinen diskontinuierlich in zwei getrennten Stufen hergestellt. Zunächst erfolgt die Salzbildung (sogenanntes AH-Salz) aus der Dicarbonsäure und dem Diamin und anschließend die Polykondensation zum Kunststoff. Dabei entstehen allerdings Nebenprodukte (zumeist Wasser). Abb. 1.3 zeigt den Ablauf dieses Verfahrens anhand der Herstellung von PA 66 aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure.

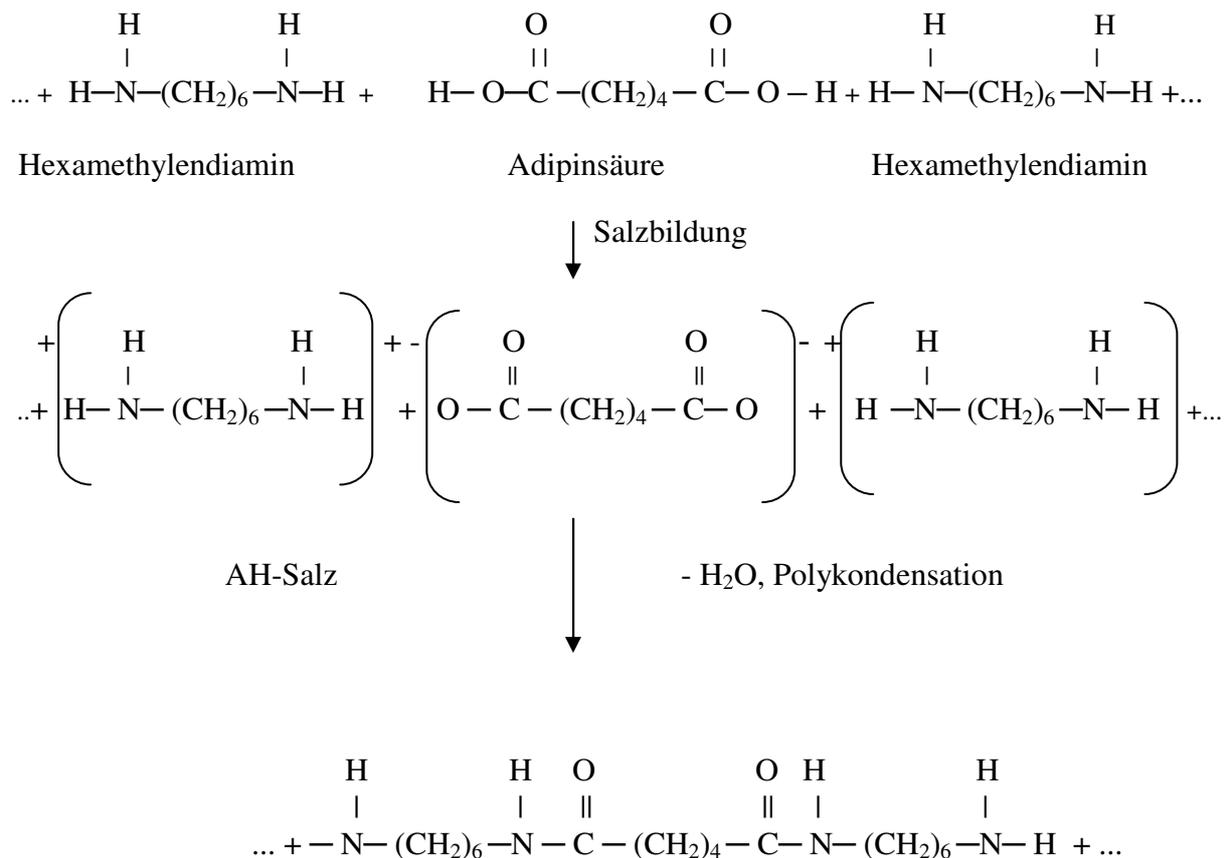


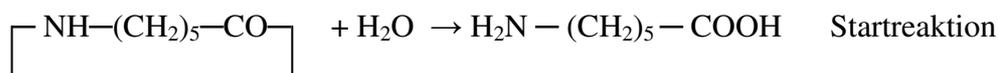
Abb.1.3: Herstellung des Polyamid 66-Makromoleküls

1.2.2 Hydrolytische Polymerisation

Polyamide vom A-B-Typ werden ebenfalls durch thermische Polykondensation von ω -Aminocarbonsäuren oder durch Polymerisation von Lactam nach verschiedenen Verfahren erzeugt. Die Herstellung von Polyamiden des A-B-Typs aus Lactamen erfolgt unter Zusatz von Wasser durch hydrolytische Polymerisation oder durch ionische Polymerisation in Gegenwart von Säuren (kationische Polymerisation) oder Basen (anionische Polymerisation) als Katalysatoren zur Ringöffnung des Lactams. Hier wird aber nur die hydrolytische Polymerisation in Kürze anhand der Herstellung von PA 6 ausgeführt.

Die Herstellung von PA 6 aus Caprolactam durch hydrolytische Polymerisation kann in drei Gleichgewichtsreaktionen wie folgt beschrieben werden:

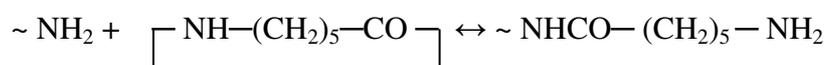
1- Ringöffnung des Caprolactams durch Hydrolyse



2- Kondensation der gebildeten funktionellen Gruppen



3- Addition von Caprolactam an die Aminoendgruppen



1.3 Wirtschaftliche Bedeutung der Polyamide

1.3.1 Genereller Verbrauch an Polyamid

Der Verbrauch von Polyamiden wächst ständig. Im Jahr 1994 erreichte er in der westlichen Welt 3,8 Mio. Tonnen. Der Verbrauch von Polyamid-Kunststoff betrug im Jahr 1998 in Westeuropa 550.000 Tonnen. Polyamid 6 und Polyamid 66 werden am meisten verwendet, deren Anteil beträgt 92 Prozent. An zweiter Stelle folgten Polyamid 11 und Polyamid 12 mit einem Anteil von sechs Prozent. Der Beitrag weiterer Polyamidtypen betrug zwei Prozent. Man rechnet in der Zukunft mit einem Wachstum von vier Prozent pro Jahr für Polyamid 6 und 66 sowie von acht bis zehn Prozent für die übrigen Polyamide (Becker und Brauen 1998).

In Abb. 1.4 werden die Anteile der einzelnen Polyamide am PA-Gesamtverbrauch in Westeuropa generell und geordnet nach den Verarbeitungsverfahren dargestellt:

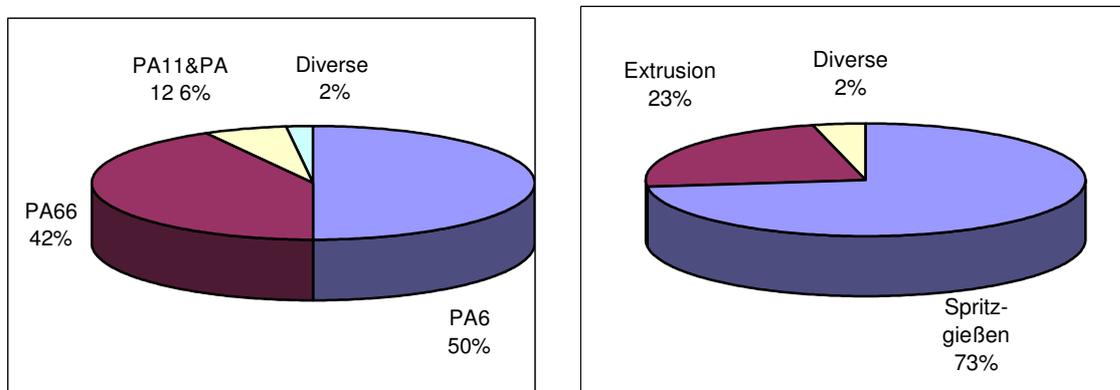


Abb. 1.4: Links: Anteile der Polyamide am PA-Verbrauch in Westeuropa 1994

Rechts: PA-Verbrauch nach Verarbeitungsverfahren 1995

(Aus: Prof. Dr. Ing. A.K. Bledzki, Technische Kunststoff-Polyamide, Vorlesungsskript, Universität Kassel 1998)

1.3.2 Polyamide in Lebensmittelverpackungen

Genauere Angaben über die Verbrauchsmenge von Polyamiden im Bereich Verpackung von Lebensmitteln sind in der Literatur und in Veröffentlichungen schwer zu finden.

Die Bedeutung von Folien aus Polyamid im Verpackungsbereich beruht auf ihrer hohen Festigkeit, ausgezeichneten Thermoformbarkeit, hohen Wärmeformbeständigkeit einschließlich Sterilisierfestigkeit und den sehr guten Barriereigenschaften gegenüber Gasen, insbesondere Sauerstoff und Aromastoffen. Die Barriereigenschaften der Polyamide gegenüber Wasserdampf sind jedoch mäßig. Zudem sind Polyamide beständig gegen Chemikalien, Fette und Öle. Die Polyamidfolien sind charakterisiert durch eine exzellente Temperaturstabilität. Sie widerstehen Dampf bis zu Temperaturen von 140 °C und Kälte bis zu Temperaturen von -50 bis -70 °C. Die Zahl der Methylengruppen zwischen den wiederholten Carbonamidgruppen (-CONH-) beeinflusst die Eigenschaften der Polyamide. Bei steigender Anzahl der Methylengruppen nehmen Schmelzpunkt, Zugfestigkeit und das Wasseraufnahmevermögen ab, während die Dehnbarkeit und Schlagfestigkeit zunehmen. Da Polyamid 11, welches fast doppelt so viele Methylengruppen wie Polyamid 6 besitzt und weniger Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen hat, folgt ein niedrigerer Schmelzpunkt und eine niedrigere Wasseraufnahmekapazität. Daher liegt Polyamid 11 in der Struktur und den Eigenschaften zwischen dem polaren Polyamid 6 und dem unpolaren LDPE. Zudem sind die Eigenschaften von Polyamiden auch vom Kristallisationsgrad des Polymers

sowie der Zusatzstoffe abhängig. Copolymere aus zwei Homopolymeren zeigen andere Eigenschaften als die jeweiligen Homopolymeren. Diese Unterschiedlichkeit in den Eigenschaften der Polymere bietet die Möglichkeit von über 100 unterschiedlichen Folien im Verpackungsbereich.

Die teilkristallinen homoaliphatischen Polyamide PA 6, PA 66, PA 6, 66, PA12 und PA 6/12 sind die bedeutendsten Polyamide für die Verwendung im Verpackungsbereich. Obwohl die optischen und mechanischen Eigenschaften von PA 66 besser als von PA 6 sind, wird PA 6 häufiger als PA 66 für die Verpackung verwendet. Aufgrund der thermischen Stabilität wird PA 6 für die Herstellung von Kochbeuteln „boil in the bag“ verwendet, während PA 66 für die Herstellung von Bratbeuteln „roast in the bag“ Anwendung findet. PA6 oder PA 66 koextrudiert mit PA 12 werden für die Herstellung der Schläuche für Brühwurst eingesetzt. Die Hauptanwendung von Polyamiden im Verpackungsbereich sind Verbundfolien. Die mäßigen Barriereigenschaften von Polyamid gegen Wasserdampf werden mit PE, das gute Wasserdampfbarriereigenschaften und eine gute Schweißbarkeit aufweist, ergänzt. Mehrschichtverbundfolien, die Polyamidschichten enthalten, werden für Muldenpackungen (Vakuum, Schutzgas) für Fleischwaren, Fisch und Käse eingesetzt. Biaxial orientierte Polyamide (OPA) besitzen verbesserte mechanische und Barriereigenschaften, daher werden sie in der Verpackung von Käse, Fleisch und tiefgefrorenen Lebensmitteln eingesetzt. Diese Polyamide werden auch für die Herstellung von Innenbeuteln für „bags in the box“-Packungen für Flüssigkeiten eingesetzt. Amorphe Polyamide wie Trogamid werden durch Einsatz von zyklischen Monomeren in der linearen Polyamidkette erzeugt, dadurch wird die Kristallisation im Polymer verhindert. Folglich bleibt dieses Polymer im amorphen Zustand und ist daher transparent. Diese Polymere werden als gute Gasbarrieren in der Verpackung verwendet.

Als Verpackungsmaterial für die Bestrahlung von Lebensmitteln sind PA 6 und PA 11 seit 1964 von der DFA zugelassen (siehe Anhang 1). Für die Bestrahlung von Lebensmitteln ist eine Verpackung aus Verbundfolie aus den folgenden drei Schichten sehr geeignet: eine strahlenbeständige Außenschicht von PA 6, eine Wasser- und Gasbarriere als Mittelschicht aus Aluminium, eine Schicht (Lebensmittelkontaktschicht) aus Polyethylenterephthalat-Polyethylenfolie. Bestrahlte Verbundfolie zeigt eine um 30 Prozent höhere Reißfestigkeit als unbestrahlte. Ursache sind die durch die Bestrahlung gebildeten Bindungen zwischen Aluminium und dem Außenschichtpolyamid und zwischen Aluminium und der inneren Polyethylenterephthalat-Polyethylenschicht (Killoran 1977).

1.3.3 Polyamid-Kunststoffe und medizinische Anwendungen

Kunststoffe, die als Biomaterial (in Engl.: medical grade polymer) bezeichnet werden, darunter Polyamide, spielen heutzutage eine sehr wichtige Rolle in der medizinischen und pharmazeutischen Anwendung. Damit liegt der medizinische Markt an vierter Stelle der Kunststoffanwendungen (Lantos 1988). Nähere Information über den Einsatz verschiedener Kunststoffe in der Medizin liefert Tabelle 1.2.

Biomaterialien müssen bestimmte Anforderungen erfüllen, bevor sie für die Herstellung von medizinischen Artikeln verwendet werden dürfen. Sie müssen stabil sein, d.h., sie dürfen sich keiner Biodegradation unterwerfen, sie müssen blut- und gewebeverträglich sein und dürfen kein Gesundheitsrisiko, z.B. durch Karzinogenität oder Mutagenität, darstellen.

Tabelle 1.2 Kunststoffe in medizinischer Anwendung in den USA in Tonnen (Lantos 1988 und Szycher 1991 nach Buchalla 2000).

Jahr	1986	1989
Polyvinylchlorid (PVC)	213.000	218.000
Polystyrol (PS)	150.000	154.000
LD- Polyethylen (LDPE)	141.000	145.000
HD- Polyethylen (HDPE)	109.000	114.000
Polypropylen (PP)	77.000	79.000
Polycarbonat (PC)	23.000	27.000
Polyester	18.000	20.000
Polyacrylnitril	16.000	18.000
Silicone	9.000	11.000
Nylon	9.000	9.000
ABS	7.000	7.000
Thermoplast-Polyurethan	11.000	5.000
Andere	23.000	23.000
Total	806.000	831.000

Haupteinsatzgebiete der Kunststoffe in medizinischen Anwendungen sind Implantate, künstliche Organe, medizinische Instrumente und Ausrüstungen sowie Verpackungsmaterial. In der dreiteiligen Übersicht von Buchalalla über die Strahlensterilisation von Medizinprodukten aus Kunststoffen (6/7/8/1994), bei Lantos (1988) und Szycher (1991) finden sich ausführliche Informationen zu diesem Thema, z.B. in welchen medizinischen Artikeln welches Polymer eingesetzt wird und aufgrund welcher spezifischen Eigenschaften es für diese Artikel geeignet ist. Polyamide werden hauptsächlich in Bluttransfusionssets, chirurgischen Nähten und medizinischen Geräten sowie in pharmazeutischen Verpackungen eingesetzt.

1.3.3.1 Sterilisierung von medizinischen Artikeln

Für die Sterilisation medizinischer Produkte werden folgende physikalische sowie chemische Techniken verwendet:

- Dampf-Autoklavierung: drei Minuten bei 140 °C bis 160 °C
- Ethylenoxid
- Gammabestahlung: Bestrahlungsdosis von 25 kGy, in den skandinavischen Ländern bis 50 kGy gegen bakterielle Resistenz.

Derzeit liegt die Sterilisation durch Gammabestahlung an zweiter Stelle nach der Behandlung mit Ethylenoxid und gewinnt immer mehr an Akzeptanz.

1.4 Aspekte zur Bestrahlung von Lebensmitteln und Verpackungsmitteln

1.4.1 Lebensmittelverpackungen

Die wichtigsten Aufgaben der Verpackung von Lebensmitteln sind:

- Schutz vor mechanischer Beschädigung des Lebensmittels während des Transports und der Lagerung
- Qualitätserhaltung der Lebensmittel, vom Zeitpunkt der Produktion bis zum Zeitpunkt des Verzehrs oder der weiteren Zubereitung durch den Verbraucher
- Schutz vor Befall durch Insekten und Mikroorganismen
- Schutz vor chemischem Verderb und vor Verlusten an Inhaltsstoffen.

Für die Verpackung von Lebensmitteln wird Kunststoff aufgrund seiner besonderen Eigenschaften wie niedrige Dichte im Vergleich mit Glas, Aluminium und Stahl, Flexibilität bei der Herstellung, Umweltbeständigkeit, Bedruckbarkeit, Beschichtbarkeit mit Metall usw. bevorzugt.

Die wichtigsten Polymere für die Herstellung von Packmitteln für Lebensmittel sind PE, PP, PS, PC, PA, ABS, PAN, PVC und PET.

1.4.2 Sterilisierung von Verpackungsmaterialien aus Kunststoff für aseptische Befüllungen

Die EU-Richtlinie zur Lebensmittelhygiene 93/43/EWG, welche in nationales Recht der jeweiligen EU-Staaten umgesetzt ist, soll sicherstellen, dass nur gesundheitlich unbedenkliche Lebensmittel in Verkehr gebracht werden. Mit ihrer Veröffentlichung kam es zu einer Präzisierung der hygienischen Anforderungen an Verpackungen. In vielen Fällen stellt der Verpackungsprozess einen kritischen Kontrollpunkt im betrieblichen HACCP-System dar. Darüber hinaus werden von den Lebensmittelabfüllern mikrobielle Grenzwerte für Verpackungen festgelegt (Tackler 1999), Tabelle 1.3 zeigt ein Praxisbeispiel.

Zudem ist die Tendenz in der Lebensmittelwirtschaft, in der Pharmazie und in der Kosmetikindustrie, dass Packmittel keimfrei oder zumindest frei von unerwünschten Keimen sein müssen, um zu verhindern, dass das Produkt durch das Packmittel kontaminiert wird. Mit Hilfe der ionisierenden Strahlen kann man das Packmittel entweder sterilisieren oder die Keimzahl reduzieren. Die Wirkung der ionisierenden Strahlen als sterilisierende Technik ist nicht nur von der absorbierten Energiedosis abhängig, sondern auch von der Menge an vorhandenen Mikroorganismen und deren Strahlenresistenz. Am widerstandsfähigsten sind die Sporenbildner und die weiteren grampositiven Bakterien, gefolgt von den Pilzen und den Hefen.

Tabelle 1.3 Praxisbeispiele für Grenzwerte für die mikrobielle Kontamination von Verpackungen (Tackler 1999).

Verpackung	Maximal zulässige Oberflächenkeimzahl
Buttereinwickler	6 Hefen und 2 Schimmel pro 100 cm ²
Aluminiumplatinen für Kunststoffbecher (Joghurt)	2 (Hefen und Schimmel gesamt) pro 100 cm ²
200g PS-Becher (Joghurt)	3(Hefen und Schimmel gesamt) pro Becher: maximal 1.0% der Becher einer Charge mit Hefen oder Schimmel verkeimt.
Aluminium-Tuben (Mayonnaise)	2 (Hefen und Schimmel gesamt) pro 100cm ³ Nennfüllmenge.

Die Wahl der Sterilisationszeit ist von den vorhandenen Keimarten, deren Zahl, deren Strahlenresistenz und dem Verwendungszweck des Packmittels abhängig (Anonymous 1996).

Bei Packmitteln für Kosmetikprodukte und Lebensmittel ist eine Dosis zwischen acht und 15 kGy für ein keimarmes oder keimfreies Packmittel ausreichend. Für die Sterilisation von Medizinprodukten jedoch, für die ein Sterilitäts-Sicherheits-Niveau (SAL¹) von 10⁻⁶ gefordert

1 SAL: Abkürzung für Sterility Assurance Level (Sterilitäts- Sicherheits- Niveau)
Sterilprodukt bedeutet, dass die Überlebenswahrscheinlichkeit (Kontaminationsquote) eines Mikroorganismus nicht größer als 10⁻⁶ = SAL 10⁻⁶ ist. Für aseptische Produkte ist eine Kontaminationsquote von nicht mehr als 10⁻³ = SAL 10⁻³ nicht zu überschreiten.

wird und die üblicherweise in der Endverpackung sterilisiert werden, ist in den meisten Fällen eine Mindestdosis von 25 kGy als Standard erforderlich.

1.4.3 Gründe für die Bestrahlung von Lebensmitteln

Im WHO-Bericht 1984 wurde der Verlust an Lebensmitteln in Entwicklungsländern bei Getreide und Hülsenfrüchten mit mindesten zehn Prozent, bei Gemüse und Früchten mit bis zu 50 Prozent sowie bei Fisch und Fleisch mit bis zu 25 Prozent geschätzt, wobei ein warmes Klima den Verderb gelagerter Lebensmittel beschleunigt. Krankheitserregerhaltige Lebensmittel verursachen große ökonomische Probleme, nicht nur für die Entwicklungsländer, sondern auch in den hoch entwickelten Industrienationen. Allein in den USA betragen die Kosten für die medizinische Versorgung und den Produktionsverlust, hervorgerufen durch Krankheiten, welche durch verseuchtes Fleisch und Geflügel verbreitet werden, mindestens eine Milliarde US-Dollar jährlich. Laut einer Schätzung der Weltgesundheitsorganisation verursachen kontaminierte Lebensmittel jährlich eine Milliarde Fälle von akuter Diarrhoe (Durchfall) bei Kindern im Alter von weniger als fünf Jahren in Entwicklungsländern. In China sterben jedes Jahr fünf Millionen Kinder an Diarrhoe, im Wesentlichen verursacht durch kontaminierte Lebensmittel und kontaminiertes Wasser (Bögl 2/1991).

Darüber hinaus fordert das zunehmende Wachstum der Weltbevölkerung und die Hungersnot in den Entwicklungsländern den Einsatz neuer Technologien, um den Verlust von Lebensmittelprodukten zu verringern und die Haltbarkeit zu verlängern.

Neben den herkömmlichen Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit der Lebensmittel wie Hitzebehandlung, Trocknen, chemische Behandlung, Fermentation, Einfrieren, Kühlung Lagerung spielen Bestrahlungstechniken in mehr als 40 Ländern der Erde eine bedeutende Rolle, bevorzugt der Einsatz von Gammastrahlen.

1.4.4 Einsatzbereich der Bestrahlung und die Dosiswirkung

Weltweit werden pro Jahr etwa 200.000 Tonnen Lebensmittel bestrahlt. Ziele der Bestrahlungsbehandlung von Lebensmitteln sind: Keimverminderung, Inaktivierung von Krankheitserregern, Abtöten von Schädlingen (Würmer, Insekten), Hemmung des Auskeimens, Verzögerung der Reifung und des physiologischen Verderbs und Verlängerung der Haltbarkeit.

Die Verwendung der ionisierenden Strahlen in der Lebensmitteltechnologie kann man in die folgenden Bereiche einordnen:

1.4.4.1 Keimungshemmung

Bei gelagerten Produkten, wie Kartoffeln und Zwiebeln, führt das Auskeimen zu raschem Qualitätsverlust. Neben der Anwendung von chemischen Keimhemmungsmitteln, um das Auskeimen von Lebensmittelprodukten zu verhindern, wird heute dieses Ziel durch Behandlung der Lebensmittelprodukte mit relativ niedrigen Bestrahlungsdosen von etwa 100 Gy erreicht. Die Behandlung von Kartoffeln mit Gammastrahlen ist in Japan seit 1973 zugelassen.

1.4.4.2 Insektenbekämpfung

Durch Behandlung der Lebensmittelprodukte mit Bestrahlungsdosen unterhalb von 1 kGy werden Eier, Larven und ausgewachsene Insekten abgetötet. Dadurch kann der Verlust von gelagerten Lebensmittelprodukten durch Insekten verhindert werden. Ein Vorteil der Strahlenbehandlung gegenüber der chemischen Behandlung ist, dass durch die Bestrahlung die Insekten auch im Inneren von Früchten abgetötet oder sterilisiert werden, wo sie mit

chemischen Mitteln nicht zu erreichen sind. Ein Beispiel dafür ist der Mangokäfer, der im Kern der Früchte lebt und nur mittels Bestrahlung abgetötet werden kann.

1.4.4.3 Pasteurisierung

Die Behandlung von Lebensmittelprodukten wie frische und gefrorene Meeresfrüchte, rohes und gefrorenes Geflügel sowie Fleisch und Eiprodukte, Camembert, Gewürze, Trockengemüse mit einer Strahlendosis von 1-10 KGy hat die gleiche Wirkung wie eine Hitzepasteurisierung. Dies beinhaltet die teilweise Abtötung der Mikroorganismen und dadurch eine begrenzte Verlängerung der Haltbarkeit der Lebensmittel. Tabelle 1.4 beschreibt anhand einiger Beispiele die Wirkung der Bestrahlung auf das Lebensmittel.

Tabelle 1.4: Wirkung der Bestrahlung auf das Lebensmittel

Zweck	Dosis in kGy	Produktbeispiele
Niedrige Dosis (bis 1 kGy)		
1. Hemmung der Keimung	0,05 - 0,15	Kartoffeln, Zwiebeln, Knoblauch, Ingwerwurzeln, Yam
2. Bekämpfung von Insekten und Parasiten	0,15 - 0,75	Getreide und Hülsenfrüchte, frische und getrocknete Früchte, Trockenfisch, Trockenfleisch, Schweinefleisch, Schinken
3. Verzögerung physiologischer Prozesse (z.B. Reifung)	0,25 - 1,0	frische Früchte und Gemüse (Mangos, Papayas, Bananen, Champignons)
Mittlere Dosis (1 - 10 kGy)		
1. Haltbarkeitsverbesserung	1-3	frischer Fisch, Erdbeeren
2. Ausschaltung von verderbnis- und krankheitserregenden Mikroorganismen	1-10	frische und gefrorene Meeresfrüchte, rohes und gefrorenes Geflügel und Fleisch, Eiprodukte, Camembert, Gewürze, Trockengemüse, Dickungsmittel
3. Verbesserung technischer Eigenschaften	2 - 7	Trauben (erhöhte Saftausbeute), Trockenfrüchte (verbesserte Rehydratisierung)
Hohe Dosis (10 - 75 kGy)		
1. Industrielle Sterilisation (in Kombination mit milder Erhitzung)	30 - 75	Fleisch, Geflügel, Meeresfrüchte, Fertiggerichte, sterilisierte Krankenhausdiäten
2. Dekontamination von Zutaten und Zusatzstoffen	10 - 50	Gewürze, Enzympräparate, Naturgummi

1.4.4.4 Sterilisierung

Die Anwendung von Strahlen zur Sterilisierung (Abtötung aller Mikroorganismen) von Lebensmitteln ist auf bestimmte Sonderzwecke wie die Herstellung von steriler Kost für Krankenhäuser und die Raumfahrt begrenzt, da zur Sterilisierung von Lebensmitteln mindestens eine Strahlendosis von 30 kGy erforderlich ist. Diese hohe Dosis verursacht bei den meisten Lebensmitteln unerwünschte Veränderungen des Geschmacks, Geruchs und der

Konsistenz. In britischen, niederländischen und US-amerikanischen Krankenhäusern wird Sterilkost (Behandlungsdosis bis zu 75 kGy) seit Jahren für bestimmte Patienten verwendet.

Die Lebensmittelbehandlung mit Gamma - und Elektronstrahlen wird in folgender Art und Weise durchgeführt (Van den Berg: Bulletin of the IGF 300):

- Bestrahlung der Lebensmittelprodukte nach der Verpackung
- Behandlung des Verpackungsmaterials vor Verpackung der Produkte
- Behandlung der äußeren Seite der Produkte nach der Verpackung,

1.5 Physikalische Grundlagen der ionisierenden Strahlung

Für die Lebensmittelbestrahlung werden hauptsächlich Gamma- und Elektronenstrahlen verwendet. Die Elektronenstrahlen werden durch so genannte Elektronenbeschleuniger produziert (Leistungen 1-10 MeV). Die produzierte Elektronenstrahlung besteht aus subatomaren Teilchen, die eine kleine Masse haben und negativ geladen sind. Sie können aufgrund ihrer Ladung und durch Wechselwirkung mit dem Bestrahlgut nur bis zu einer maximalen Tiefe von acht Zentimetern durchdringen und sind damit nicht für alle Anwendungen in der Lebensmittelbestrahlung geeignet. Im Gegensatz zu Elektronenstrahlen haben Gammastrahlen eine so hohe Durchdringungskraft, dass sie praktisch für alle Anwendungen der Lebensmittelbestrahlung eingesetzt werden können. Hauptquelle der Gammastrahlen ist das künstlich hergestellte Radionuklid Kobalt-60, welches im Kernreaktor produziert werden kann, indem man natürlich vorkommendes Kobalt-59 mit Neutronenstrahlung beschießt. Kobalt-60 ist radioaktiv und wird zum Nickel-60 umgewandelt (Halbwertszeit 5,3 Jahre). Dabei werden pro Kobaltatom zwei Gammaquanten von 1,1 MeV und 1,3 MeV emittiert. Cäsium-137, ein Nebenprodukt des Betriebs von Kernreaktoren, ist eine weitere Quelle für Gammastrahlen. In der Praxis werden Gammaanlagen gegenüber den Elektronenbeschleunigern bevorzugt.

Vergleicht man die Anlagen, so stellt man fest, dass beide Vor- und Nachteile haben. Im allgemeinen erreicht man mit der Elektronenbeschleunigertechnik eine höhere Dosisleistung als mit der Gammaanlage. Dadurch beträgt die Bestrahlungsdauer des Bestrahlungsgutes für eine Bestrahlungsdosis von 25 kGy einige Minuten. Allerdings erwärmt sich die bestrahlte Probe sehr stark aufgrund der hohen Dosisleistung, und es wird nur eine relative geringe Eindringtiefe erreicht (im cm-Bereich). Hier haben Gammaanlagen einen Vorteil: Da die Bestrahlungszeit wesentlich länger ist (25 kGy in 5-10 h), wird das Bestrahlgut thermisch weniger belastet.

Harold Landfield berichtet, dass durch Weiterentwicklung des Designs der Elektronenbeschleunigeranlagen einige Probleme, insbesondere das der Durchdringungskraft, überwunden wurden. Mit Dosisraten von 18 MeV hat die Elektronenstrahlung eine ähnliche Durchdringungskraft wie die Gammastrahlen.

Zusätzlich zu den ausführlich diskutierten Strahlenarten Gamma- und Elektronstrahlen werden auch Röntgenstrahlen bis zu einer Energie von 5 MeV eingesetzt. Röntgenstrahlen wie auch Gammastrahlen sind elektromagnetische Wellen ähnlich denen des sichtbaren Lichts oder der Mikrowellen, nur mit viel kürzerer Wellenlänge und deshalb energiereicher.

1.6 Gesundheitliche Qualität der bestrahlten Lebensmittel

In den Jahren 1970 bis 1982 wurde ein internationales Projekt durchgeführt, an dem sich die Bundesrepublik und 23 weitere Staaten beteiligten, mit dem Ziel, die gesundheitliche Unbedenklichkeit bestrahlter Lebensmittel mit Tierfütterungsversuchen zu prüfen. Diese Untersuchungen haben keinen Hinweis auf ein gesundheitliches Risiko beim Verzehr bestrahlter Lebensmittel ergeben (Bögl 2/91, DGE Bericht 1996, BFE-Information).

Im Jahr 1980 tagte in Genf ein gemeinsames Expertenkomitee der Weltgesundheitsorganisation (WHO), der Welternährungs-organisation der Vereinten Nationen (FAO) und der Internationalen Atomenergie-organisation (IAEO). Bei der Bewertung der vorliegenden Daten kam man zu dem Ergebnis, dass die Bestrahlung jeglicher Lebensmittel bis zu einer mittleren Dosis von 10 kGy kein toxikologisches Risiko darstellt und keine besonderen Probleme bezüglich des Nährwerts oder der Mikrobiologie hervorruft (WHO 1981). Im Jahre 1997 beriet das Joint FAO/IAEO/WHO Expertenkomitee über die Sterilisierung von Lebensmitteln mit hohen Strahlendosen >10 kGy. Das Komitee kam zu dem Ergebnis, dass bestrahlte Lebensmittel mit hohen Strahlendosen > 10 kGy kein toxikologisches Risiko darstellen, wenn sie unter Einhaltung einer guten Herstellungspraxis (GMP) produziert wurden.

Vorlage für diese Entscheidung ist die lange Erfahrung der Niederlande, wo Strahlendosen von 75 kGy für die Sterilisierung von Lebensmitteln für Kranke verwendet werden, und Südafrikas, in dem der Handel mit bestrahlten Fleischprodukten mit einer Minimal-Dosis von 45 kGy erlaubt ist.

1.7 Gesetzliche Regelungen

Die industrielle Bestrahlung von Lebensmitteln wird in etwa 25 Ländern der Erde angewendet. Zugelassen ist die ionisierende Bestrahlung von Lebensmitteln in ca. 40 Ländern. Es wurden fast ausschließlich produktbezogene Einzelzulassungen erteilt, wobei die Produkte von Land zu Land sehr verschieden sein können. Nähere Informationen über erteilte Zulassungen in ca. 40 Ländern der Welt ergibt eine Datenbank der Internationalen Atomenergieorganisation (IAEO). Die Internetadresse dieser Datenbank lautet: (<http://www.iaea.org/icgfi/data.htm>). In dieser Datenbank sind alle Länder, in denen die Bestrahlung von Lebensmitteln zugelassen ist, aufgenommen. Für jedes Land wurden die zugelassenen Produkte sowie die Bestrahlungsdosen angegeben.

Die Zulassungen wurden unter den Voraussetzungen der Empfehlungen des Joint FAO/IAEO/WHO Expertenkomitees über Lebensmittelsicherheit von 1980 erteilt. Diese Voraussetzung sind folgende:

- Lebensmittel dürfen nur bis zu 10 KGy bestrahlt werden (Joint FAO/IAEO/WHO Expertenkomitee, Beschluss aus dem Jahr 1977, eine Bestrahlungsdosis von mehr als 10 kGy stellt kein Gesundheitsrisiko dar. S. 1.6)
- Die Strahlenergie darf 10 MeV für Elektronenstrahlanlagen bzw. 15 MeV für Isotopenanlagen nicht überschreiten.
- Eine Mehrfachbestrahlung ist untersagt.

Weiterhin fordert das Komitee die exakte Dokumentation der Bestrahlung (Chargenrückverfolgung, Bestrahlungsparameter, etc.).

In Deutschland ist es gemäß § 8 des Gesetzes über den Verkehr mit Lebensmitteln, Bedarfsgegenständen und Futtermittel (LFGB) verboten, unerlaubt Lebensmittel mit ionisierenden Strahlen zu behandeln oder derart behandelte Lebensmittel in Verkehr zu bringen. Gleichzeitig besteht laut § 8 Absatz 2 des LFGB die Möglichkeit einer Erlaubniserteilung für bestimmte Bestrahlungsverfahren für bestimmte Lebensmittel oder bestimmte Verwendungszwecke, wenn sie zum Schutz des Verbrauchers erforderlich sind.

Im Rahmen der Harmonisierung des Rechtes der Europäischen Gemeinschaft auf dem Gebiet der Lebensmittelbestrahlung wurden am 13.3.1999 im Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft die Richtlinien über mit ionisierenden Strahlen behandelte Lebensmittel veröffentlicht (L66/16 bis L66/25). In diesen Richtlinien ist es vorgesehen, dass eine Positivliste der Lebensmittel und Lebensmittelbestandteile festgelegt wird, die mit

ionisierenden Strahlen behandelt werden dürfen. Bis zur Erstellung der endgültigen Liste werden die nationalen Regelungen beibehalten. Diese Liste enthält nur getrocknete aromatische Kräuter und Gewürze. Aufgrund dessen trat in Deutschland die 'Lebensmittelbestrahlungsverordnung' in Kraft (Bundesgesetzblatt Jahrgang 2000 Teil I Nr. 55 vom 20. Dezember 2000). Danach ist die Bestrahlung von getrockneten aromatischen Kräutern und Gewürzen gestattet, die Behandlung ist kenntlich zu machen, auch die bestrahlte Zutat ist zu kennzeichnen, die Bestrahlung muss in dafür zugelassenen Anlagen erfolgen, bei Importen muss die Anlage bei der EU zugelassen sein.

Am 06.05.2000 wurde im Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft die geänderte Richtlinie über die Etikettierung und Aufmachung von Lebensmitteln veröffentlicht; diese enthält in Artikel 5(3) Absatz 2 die in den jeweiligen Sprachen der Mitgliedstaaten vorgeschriebene Kennzeichnung von Lebensmitteln, die mit ionisierenden Strahlen behandelt wurden. In deutscher Sprache ist dies „bestrahlt“ oder „mit ionisierenden Strahlen behandelt“. Nach Artikel 6(1)c der Bestrahlungsrichtlinie sind bestrahlte Bestandteile in zusammengesetzten Lebensmitteln selbst dann zu kennzeichnen, wenn diese zu weniger als 25 Prozent im Enderzeugnis vorhanden sind.

1.8 Nachweis der Bestrahlung

1.8.1 Nachweis bestrahlter Lebensmittel

Für den Nachweis bestrahlter Lebensmittel sind in den letzten Jahren verschiedene Verfahren entwickelt und etabliert worden. Die am häufigsten verwendeten Verfahren sind:

- Thermolumineszenzanalyse (TL) an Mineralien aus Gewürzen, Kräutern, Tee, Trockengemüse, Früchten, Gemüse.
- Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) an wasserarmen Bestandteilen von Lebensmitteln wie Knochen, Gräten, Schalen, Samen, Kernen, aber auch an Trockenfrüchten
- Gaschromatographische und massenspektrometrische (GC-MS) Bestimmung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen in fetthaltigen Lebensmitteln (Schreiber 1991).

Diese drei Methoden sind zurzeit Routineuntersuchungsmethoden und in § 64 LFGB-Sammlung aufgenommen.

Neben den oben genannten Verfahren sind weiterhin die Chemilumineszenz und photostimulierte Lumineszenz zu nennen. Chemilumineszenz hat durch die Vorteile der Thermolumineszenzanalyse und Elektronenspinresonanzspektroskopie ihre Bedeutung beim Nachweis der Lebensmittelbestrahlung verloren (Zachäus 1993).

Bei der ESR-Methode wird die Probe einer definierten Mikrowellenfrequenz in einem starken, variierbaren Magnetfeld ausgesetzt. Bei der so genannten Resonanzfrequenz erfolgt die Induktion von Spinübergängen, wobei ein Teil der Mikrowellenenergie absorbiert wird. Die Stärke des Spektrums ist von der Struktur des Radikals anhängig.

Bei der Thermolumineszenz wird ein Teil der durch Bestrahlung in den Proben erzeugten Radikale oder angeregten Energiezustände, die über längere Zeit erhalten bleiben, durch Erhitzen in Form von Licht freigesetzt. Wird das emittierte Licht als Funktion der Temperatur gemessen, so erhält man Kurven, die für das betreffende Material mehr oder weniger charakteristisch sind (Schüttler 1993).

Bei der GC-MS werden bestimmte Verbindungen (Radiolyseprodukte wie z.B. Cyclobutanon), die durch Bestrahlung von fetthaltigen Lebensmitteln entstanden sind, als Markierung (Marker) für bestrahlte Lebensmittel verwendet. Im Jahr 1993 wurde diese Methode als validierte Methode für den Nachweis bestrahlter Hähnchen,

Schweinefleischprodukte und Rindfleischprodukte im Bundesinstitut für Risikobewertung-BfR für § 64 LFGB bestätigt (Schreiber 1993).

Schulzki (1996, 1997) verwendet GC-MS und LC-GC zur Identifizierung bestrahlter Meeresprodukte, Eiprodukte und Früchte anhand der Radiolyseprodukte.

Über die oben genannten Verfahren und weitere Nachweisverfahren, wie DNA-, immunochemische- und biologische Verfahren, sind detaillierte Informationen der Monographie von McMurray aus dem Jahr 1996 zu entnehmen.

1.8.2 Nachweis bestrahlter Verpackungsmaterialien aus Kunststoffen

Der Nachweis bestrahlter Kunststoffe ist sehr interessant für eine indirekte Identifizierung von bestrahlten Lebensmittelsprodukten, in denen eine direkte Identifizierung zurzeit unmöglich ist. Bei sterilisierten medizinischen Produkten unterstützen diese Methoden jedoch weder die Kontrolle, ob die Kennzeichnung der Produkte richtig ist, noch ob diese Produkte vielfachen Sterilisationszyklen unterworfen wurden.

Meines Erachtens gibt es zurzeit keine validierte Methode zur Identifizierung bestrahlter Kunststoffe, obwohl die Strahlenbehandlung von Kunststoffen unterschiedliche Veränderungen verursacht, die von der Absorptionsdosis abhängig sind und die als Marker für den Nachweis von bestrahlten Kunststoffen verwendet werden können. Darüber hinaus haben einige Autoren bewiesen, dass es möglich ist, die Bestrahlung von Kunststoff nachzuweisen. Wie beim Nachweis von bestrahlten Lebensmitteln wurde auch die ESR seit längerem für die Untersuchung der durch Bestrahlung induzierten Veränderungen von bestrahlten Kunststoffen eingesetzt.

Zachäus (1993) berichtet, dass die Verwendung von ESR als indirekte Nachweismethode von bestrahlten Lebensmitteln durch Messung der gebildeten Radikale im bestrahlten Verpackungsmaterial (PE, PP, PS, ABS, PET) nur für einige Tage in der bei Raumtemperatur gelagerten Probe und bis drei Monate in der bei Tiefkühltemperatur gelagerten Probe möglich ist, da die gebildeten Radikale in den untersuchten Kunststoffen nur so lange stabil sind. Neben der Arbeit von Zachäus berichten viele Autoren über die Nachweismöglichkeiten bestrahlter Kunststoffe.

Marqué (1994) behauptet, dass es möglich ist, das ESR-Signal der NO-Radikale, die aus Aminstabilisatoren durch Bestrahlung entstehen, zum Nachweis von bestrahlten Polypropylen zu verwenden.

Bourges (1991) schlägt die Verwendung von 1,3-Bis-(1,1-dimethylethyl)-benzen, ein Degradationsprodukt von phenolischen Antioxidanten, als analytische Markierung für bestrahltes Polypropylen vor.

Allen (1989, 1990) hat beobachtet, dass sich Irganox 565 (Triazinantioxidant), oft als interner Standard bei HPLC-Untersuchungen von bestrahlten Kunststoffen verwendet, zersetzt, wenn es zu bestrahlten Proben zugegeben wird. Folglich schlug er vor, dass man dieses Phänomen verwenden könnte, um einen Nachweistest für bestrahlte Kunststoffe zu entwickeln.

Kron (1997) verwendet die Chemilumineszenz- und Thermolumineszenztechnik für ein Monitoring der oxidativen Degradation in bestrahlten Kunststoffen (HDPE und LLDPE).

Aus den vorliegenden Untersuchungen mit TDS-GC-MS über Polyamide ergibt sich, dass die Radiolyseprodukte (Amide, Lactone, Säuren und Pyrrolidinone bzw. Pyrodine) als Markierung für den Nachweis bestrahlter linearer Polyamide (PA 6, PA 66 und PA 6,66) verwendet werden könnten.

1.9 Vergleich der Kaltsterilisation (Gamma- und Elektronenstrahlen) mit der Sterilisation mit Ethylenoxid (ETO) bei Packmitteln

Eine Sterilisierung medizinischer Artikel sowie von Packmitteln für medizinische und Lebensmittelsprodukte wird durch Wärme- (trocken, feucht), chemische (ETO) und Bestrahlungsverfahren erzielt. Feuchte Wärme ist effektiver als trockene. Ihr

Sterilisationseffekt beruht darauf, dass sie die thermische Denaturierung und Oxidation der Proteine der Mikroorganismen verursacht. Zudem deaktiviert sie die Enzyme, womit metabolische Prozesse verhindert werden. Die Bestrahlung mit Gamma- oder Elektronenstrahlen ionisiert die zellulären Schlüsselverbindungen DNA und RNA, was zum Tode führt. ETO alkalisiert die Aminogruppen der DNA mit dem gleichen Ergebnis (Williams 1997).

Die kalte Sterilisation (Gamma-, Elektronenstrahlen) wird bei Packmitteln bevorzugt, bei denen die Glastemperatur niedrig ist, wodurch sie einer Sterilisierung mit der Wärmetechnik nicht widerstehen können.

Die kalte Sterilisation mit ionisierenden Strahlen gewinnt immer mehr an Bedeutung in der kalten Sterilisierungstechnik. Die Verwendung der Gammastrahlen stieg von zwei Prozent im Jahr 1970 auf 45 Prozent im Jahr 1994 (Bedward 1995). Die Verwendung der ionisierenden Strahlen verdrängt den Einsatz der ETO aus folgenden Gründen:

- Die Prozesskontrolle ist einfach: Nur die absorbierende Dosis muss kontrolliert werden.
- Die hohe Durchdringungskraft garantiert eine volle Sterilisation des Bestrahlungsgutes.
- Ein biologischer Indikator sowie eine Rückstandskontrolle werden nicht mehr gebraucht.
- Das toxikologische Risiko der ETO für die Mitarbeiter und die Umwelt wird vermieden (Bedward 1995, Buchalla 2000).

ETO wurde von der internationalen Behörde für Krebsforschung von Klasse 2A in Klasse 1 wiedereingestuft (Bedward 1995).

1.10 Sensorische Veränderungen der Lebensmittel durch Taint

§ 31 LFGB verbietet die Qualitätsbeeinträchtigung der Lebensmittel durch aktive Inhaltsstoffe der Verpackungsmittel. Der Begriff Taint wurde als der unakzeptable Geruch oder Flavour, der durch externe Quellen an Lebensmittel übermittelt wird, definiert (Kilcast 1990, 1993). Dieser ist im Gegenteil zu Off-Flavour, welcher durch interne Quellen verursacht wird, durch externe Quellen determiniert.

Mit Ausnahme von Glas können alle Verpackungsmaterialien Ursachen für Off-Flavour sein. Die kommen selten von der Hauptkomponente des Verpackungsmaterials, sondern eher von niedermolekularen Verbindungen wie Spuren von Lösungsmitteln, Monomeren, Zusatzstoffen und Lösungsmitteln der Drucktinte oder Vermittlungsmittel (Matheis 2000, Heath 1986).

Substanzen, die Geruch in Polymeren verursachen können, sind hauptsächlich Carbonyl-Verbindungen wie Aldehyde, Ketone oder Säureverbindungen. Der Geruch kann durch eine Einzelsubstanz oder durch einen Mix mehrerer Substanzen entstehen. Die Geruchswahrnehmung ist von der Schwellenwert-Konzentration der Verbindung abhängig. Die Schwellenwerte der Kohlenhydrate sind größer als die von Carbonyl-Verbindungen, z.B.: Ethan $6,47 \times 10^5 \text{ mg/ m}^3$ und Ethanol $0,70 \text{ mg/ m}^3$ (Oscar 2002).

Kim-Kang (1990) bearbeitet in einem Critical Review 149 Literaturstellen, die mit niedermolekularen Verbindungen in verschiedenen Polymeren, ihrer Bestimmung und ihrem Beitrag zur sensorischen Veränderung des Lebensmittels zusammenhängen. Mögliche Veränderungen der sensorischen Eigenschaften des Füllguts in bestrahlten Verpackungsmaterialien beschreibt Azuma (1983). Er untersuchte unterschiedlich bestrahlte LDPE-Folien nach der Bestrahlung mit Elektronenstrahlen und mit einer Bestrahlungsdosis von 20 kGy. Die identifizierten Radiolyseprodukte sind zu 35 Prozent aliphatische Kohlenwasserstoffe, (C3-C13) gesättigte und (C6-C10) ungesättigte, Aldehyde(C2-C5), Ketone (C4-C8) und Säuren (C1-C5). Carbonyl-Verbindungen haben sehr niedrige Schwellenwerte, wie zum Beispiel Propanal 9,5 ppb, Butanal 9 ppb, Pentanal 12 ppb, Essigsäure 30,7 ppm,

Propionsäure 40,3 ppm, Buttersäure 1,11 ppm und Pentansäure 1,37 ppm. Daher ist die Wirkung dieser Carbonyl-Verbindungen für Off-Flavour sehr bedeutend. Die Radiolyseprodukte wurden nach ihrem Peakflächenverhältnis gemischt und sensorisch untersucht. Azuma fand heraus, dass sich die Off-Flavour der bestrahlten LDPE auf die Radiolyseprodukte zurückführen lassen.

Kilcast (1990) untersuchte Polymerfolien außer Polyamid, die von der FDA für die Bestrahlung von Lebensmitteln zugelassen sind (s. Anlage 1). Er berichtet von sensorischen Veränderungen der Simulationsmittel (Wasser, Ethanol und hydriertes Palmkernöl), die in bestrahlten Kunststoffen (Bestrahlungsdosis 2,6-3,9 kGy) abgefühlt wurden. Teile dieser Polymere, wie Nitrocellulose, Cellophan, PVDC-beschichtetes Polyester / Polyethylen zeigen einen Transport von Taint in das Simulationslösungsmittel Wasser. Mit Nitrocellulose beschichtetes Cellophan und PS zeigen etwas Taint im Alkohol.

Deschene (1995) berichtet, dass die Gammabestrahlung (0,1 und 5 kGy) von Nylon/Saran/EVA-Copolymer als Barrierefilm (Saran = PVDC = Polyvinylidenchlorid) sensorische Fehler bei der verwendeten Lebensmittelsimulation (Wasser) verursacht, die stärker als bei β -Bestrahlung (0,1 und 5 kGy) ist. Als Grund dafür nannte er die Entstehung von geruchsaktiven Aldehyden (C₆-C₉), deren Konzentration bei einer Gammabestrahlung größer als bei einer β -Bestrahlung ist. Diese sensorischen Veränderungen sind bei einer Bestrahlungsdosis <1 kGy zu bemerken.

Welle (1998) berichtet nach seinen sensorischen Untersuchungen über die bestrahlten Kunststoffe PE, PP, PET, PVC und PA11, dass die Gammabestrahlung (44 kGy) von Kunststoffen die sensorischen Eigenschaften dieser Kunststoffe sowie deren Füllgut verschlechtert. Es wurde weiterhin die Untersuchung an Kunststoffen durchgeführt, die von der FDA für eine Bestrahlung von Lebensmitteln zugelassen sind.

Piringer (2000) berichtet von der Entstehung von katzenartigen Geruchsnoten in Kochschinken, die in Polyamid/Ionomer-Verbundfolien verpackt wurden. Der Geruch entwickelt sich als Folge komplexer Wechselwirkungen zwischen der Substanz Diacetonalkohol, die im Druckmittel vorhanden ist, und der Ionomerschicht und dem Füllgut. Durch die sauren Eigenschaften der Ionomerschicht wird der Diacetonalkohol zum Mesityloxid dehydriert, der mit schwefelhaltigen Verbindungen im Schinken in 4-Methyl-4-mercapto-pentan-2-on umgewandelt wird, das diesen katzenartigen Geruch verursacht. Daher ist es nötig, bei der Bedruckung von Ionomerfolien oder Verbundfolien, die für die Verpackung von Lebensmitteln mit schwefelhaltigen Proteinen eingesetzt werden, Mesityloxid und dessen chemische Vorstufen, wie Aceton oder Diacetonalkohol strikt auszuschließen.

Mutsuga (2006) und andere berichten, dass Formaldehyd und Acetaldehyd durch Polyethylenterephthalat (PET)-Flaschen im ppb-Bereich in Mineralwasser migrieren. Acetaldehyd verursacht eine unakzeptable leichte Süße und einen fruchtigen Geschmack in Mineralwasser.

Allgemein kann die Verpackung die Aromabalance der Lebensmittel auf eine der folgenden Weisen beeinflussen (s Abb. 1.5):

1. Durchdringung (Permeation)
2. Migration
3. Absorption
4. Reaktion (z. B Metall in metallhaltigen Verpackungen katalysiert die Zersetzung der Zutaten der Lebensmittel)

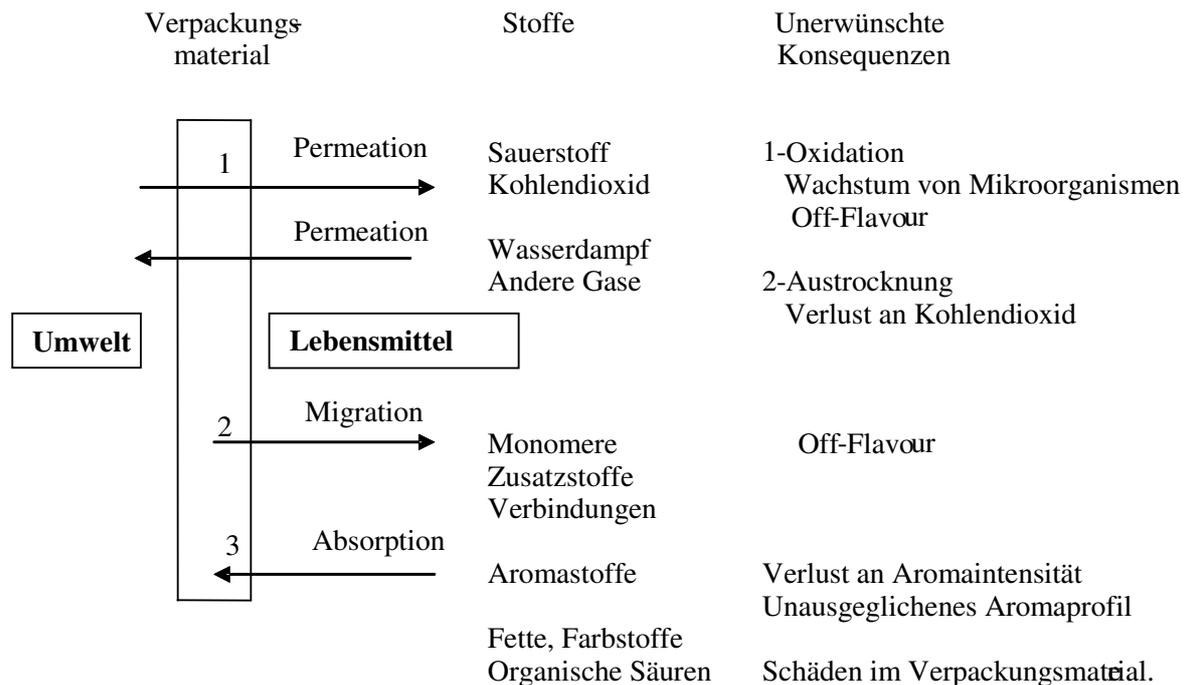


Abb. 1.5: Die möglichen Wechselwirkungen zwischen Lebensmitteln, ihrer Verpackung und der Umwelt, einschließlich unerwünschter Konsequenzen

1.11 Radiolyseprodukte in den Polymeren: flüchtige Verbindungen (Volatile Organic Compounds = VOC)

1.11.1 Definition

Ligon (1978) definiert als flüchtige Materialien (Volatile) in Polymeren solche, die mit hohem Dampfdruck vorliegen, so dass sie beim Erhitzen bei Temperaturen niedriger als der Degradationstemperatur des Polymers desorbiert werden.

Schmidt (1988) nannte drei verschiedene Herkünfte für solche Verbindungen in Polymeren. Die erste Quelle ist der Herstellungsprozess, z.B. Monomerenreste, Lösungsmittel oder Degradationsprodukte des Aushärtmittels. Eine zweite Quelle sind additive Produkte wie Weichmacher, Flammenhemmstoffe, UV-Stabilisatoren und Antioxidationsmittel. Die dritte mögliche Quelle ist eine Absorption aus der Umgebung, wie z.B. organische Lösungsmittel (s. Schmidt, L. Blomberg und T. Wännman 1988). Eine zusätzliche Herkunft, die nicht von Schmidt, Blomberg und Wännman erwähnt wurde, sind niedermolekulare Verbindungen, die durch Strahlenbehandlung von Polymeren mit Gamma- und β -Strahlen entstehen können.

1.11.2 Einfluss der Bestrahlung auf Polymere (Verpackungsmaterialien)

Ionisierende Strahlen wirken nicht nur sterilisierend, sondern verursachen auch physikalische und chemische Veränderungen am Packmittel. Die chemischen Hauptveränderungen, die durch Bestrahlung induziert werden, sind folgende:

- Vernetzung einzelner Makromoleküle
- Abbau (Degradation) der Hauptketten von Makromolekülen
- Bildung von gasförmigen und niedermolekularen Radiolyseprodukten (Oxidationsprodukte bei der Bestrahlung in Luft)
- Bildung von ungesättigten Verbindungen

Diese induzierten chemischen Veränderungen entstehen dadurch, dass die Bestrahlung zur Anregung und Ionisation von Molekülen führt. Dadurch werden chemische Radikale gebildet, die die oben genannten Reaktionen auslösen können. Die Ausbeute dieser strahleninduzierten chemischen Veränderungen ist von verschiedenen Parametern abhängig. Diese sind:

- Bestrahlungsbedingungen (die absorbierte Dosis, Bestrahlungsatmosphäre, Vakuum, Sauerstoff)
- Polymertyp
- Zusatzstoffe, die für die Herstellung des Polymers verwendet wurden.

Bei der Bestrahlung in der Anwesenheit von Sauerstoff findet ein zusätzlicher oxidativer Abbau der Hauptkette und die Oxidation des Polymers statt, die zur Bildung von Peroxiden, Alkohol, Carbonylgruppen, CO, CO₂ und anderen sauerstoffhaltigen niedermolekularen Verbindungen führt. Die entstandenen Radikale werden im Polymer gefangen und verursachen die so genannte Polymeralterung.

Bei der Vernetzung werden Makromoleküle verbunden, wodurch das mittlere Molgewicht steigt. Diese verleihen dem Polymer neue physikalische Eigenschaften, z. B. wird das Polymer härter, temperaturbeständiger und chemikalienbeständiger (Lösungsmittel, Säuren, usw.). Anders ist die Situation beim Abbau der Hauptkette. Das mittlere Molgewicht sinkt, der Schmelzpunkt wird niedriger und die mechanische Festigkeit lässt nach.

Dieses Thema wird in zahlreichen Büchern und Zeitschriften über die Bestrahlung von Polymeren diskutiert, vgl. Anonymous (1996); D. W. Clegg (1991); Buchalla (1992); Ernst, Rexer (1965).

1.11.3 Radiolyseprodukte von Polyamiden

Frühere Untersuchungen zum Einfluss der Strahlenbehandlung auf Polyamide für Verpackungsmaterial sowie bei weiteren Polymeren wurden hauptsächlich vom Standpunkt der physikalischen Aspekte durchgeführt, d.h., Modifizierung der Polymeren und deren physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Zugfestigkeit, Reißfestigkeit, Schlagfestigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit, Sauerstoffdurchlässigkeit, usw., um die Eignung der Kunststoffe für die Verpackungsherstellung zu verbessern. Darüber gibt es zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten. Die Literaturrecherche über Radiolyseprodukte von bestrahlten Polyamid-Polymeren ergab, dass Untersuchungen der Radiolyseprodukte von bestrahlten Polyamiden nicht ausreichend durchgeführt wurden.

Majury und Pinner (1958) untersuchten den Einfluss der Gamma- und Elektronenstrahlen auf PA 6. Sie berichten, dass die ungewaschenen Polyamide acht bis zehn Prozent w/w zyklische Verbindungen enthalten, zwei Drittel dieser Menge macht das Monomer aus, und der Rest ist eine Mischung von Dimeren, Trimeren und Tetrameren. Durch Laboruntersuchungen wurde festgestellt, dass im Polyamid durch Erhitzung des Polymers bei Temperaturen, die niedriger als sein Schmelzpunkt sind, diese Menge auf ein Prozent reduziert wird. PA 6 wurde nach der Behandlung mit Gamma- und Elektronenstrahlen mit einer Bestrahlungsdosis von 1 Mrad. bis 50 Mrad. Gy (1Mrad. = 10kGy) auf die unextrahierte Menge von zyklischen Verbindungen (Monomere und Oligomere), End-Gruppen (-NH₂, -COOH) und Gelenkstellung untersucht. Man ist zu dem Ergebnis gekommen, dass die Monomerenmenge bei allen Bestrahlungsdosen eine leichte Abnahme im Vergleich zu den unbestrahlten Proben zeigt. Die Zahl der Amino-Endgruppen zeigt eine Zunahme mit der Zunahme der Bestrahlungsdosis, während die Zahl der Carboxylgruppen eine Abnahme bei höheren Dosen zeigt. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit dem prognostizierten Ergebnis des hydrolitischen Spaltungsmechanismus der Amidbindung überein, welcher die gleichen Mengen von Amino- und Carboxylgruppen produzieren sollte. Majury und Pinner interpretieren diese Ergebnisse so, dass die entstandenen Carboxylgruppen durch die Bestrahlung weiter zu CO₂ und Kohlenwasserstoffe zersetzt werden. Als alternative Mechanismen haben sie vorgeschlagen, dass durch die

homolytische Spaltung von Amidbindungen durch die Bestrahlung ein Immino- und ein freies Carbonylradikal entstehen. Das freie Imminoradikal zieht ein Wasserstoffatom einer Methylengruppe an, um eine Aminogruppe zu bilden. Das freie Carbonylradikal wird entweder durch Abspaltung von CO in Kohlenwasserstoffe umgewandelt oder durch den Transfer eines Wasserstoffatoms in Aldehyde umgesetzt. Aufgrund dieses Mechanismus enthält das Degradationsprodukt der Polyamide mehr Aminogruppen als Carboxylgruppen. Der G-Wert für die Aminogruppen beträgt 0,6 und für die Carboxylgruppen 0,3. Zudem wurde berichtet, dass die Entstehung von Gel mit der Zunahme der Bestrahlungsdosis zunimmt.

Payne (1965) untersuchte im Rahmen eines US-Projektes zur Findung geeigneter Kunststoffe für Verpackungsmaterialien für Lebensmittel, die für die Bestrahlung von Lebensmitteln kompatibel sind, Polyethylen, Polyamid 6 Polyvinyliden-Vinylchlorid-Copolymer, Polyester und Polystyrol. Er bestimmte die globale Migration in Simulationslösungsmitteln für die bestrahlten Polymere (Bestrahlungsdosis von 4-6 Mrad.) und unbestrahlten Polymere gravimetrisch. Er kam zu dem Ergebnis, dass die Bestrahlung dieser Polymere keine bedeutsamen Unterschiede aufweist. Er hat nicht die durch die Bestrahlung induzierten Verbindungen identifiziert.

Key (1968) untersuchte Polyester-Polyethylen-Laminat, Polypropylen-Polyethylen-Laminat und Polyamid 11 auf Bestrahlungseffekte (Radiolyseprodukte) mittels statischer Headspace-GC nach Bestrahlung mit verschiedenen Bestrahlungsdosen von 1, 2, 3, 5, 8-16 Mrad (10, 20, 30, 50, 80-160 kGy). Er fand heraus, dass die Zahl und die Menge der induzierten Verbindungen durch die Bestrahlung bei Polyester-Polyethylene-Laminat und Polypropylen-Polyethylen-Laminat mit Zunahme der Bestrahlungsdosis ansteigen. Dies ist nicht den Fall bei Polyamid 11, d.h., Polyamid 11 ist gegen Bestrahlung beständig. Es wurde nur die Zahl der gefundenen Verbindungen angegeben, jedoch keine identifiziert. Mit dem gleichen Ziel hat er die Proben mittels IR untersucht. Er ist zu dem Ergebnis gekommen, dass es nur einen sehr kleinen Unterschied zwischen den bestrahlten Proben und den unbestrahlten Proben bei der höheren Dosis von 6 Mrad. gibt. Bei der sensorischen Untersuchung wurde festgestellt, dass alle bestrahlten Proben leicht gelb wurden und diese Farbe mit der Zunahme der Bestrahlungsdosis intensiver wird. Während Polyamid 11 keine Geruchsveränderung zeigt, wird bei Polyester-Polyethylen Acryl-Geruch und bei Polypropylen-Polyethylen Paraffin-Wachsergeruch festgestellt. Diese Gerüche nehmen mit Zunahme der Bestrahlungsdosis zu.

Killoran (1972) (siehe Kap.1.3.2) geht in seinem Review über den Einfluss der Gamma- und Elektronenbestrahlung auf die in den USA durch die FDA zugelassenen flexiblen Kunststoffe für Lebensmittelverpackungen ein. Er fasst den Wissensstand in diesem Bereich bis zum Jahr 1972 zusammen. Er berichtet, dass die Analyse von Radiolyseprodukten einer bestrahlten Polyamid-6-Folie im Vakuum (10^{-3} torr) mittels GC-MS ergibt, dass bei Bestrahlungsdosen von 9-11 kGy keine aliphatischen Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Erst bei Dosen von 54-66 kGy und 108-132 kGy werden aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen gebildet. Ihr molekulares Gewicht streckt sich zwischen 30 (C_2H_6 = Ethan) und 128 (C_9H_{20} = Nonan). Wasserstoff und Kohlendioxid werden bei allen Dosisbereichen gebildet. Die Global Migration von bestrahltem Polyamid 6 und Polyamid 11 mit Bestrahlungsdosen von 60 kGy mittels Gamma- und Elektronenbestrahlung in Simulationslösungen von destilliertem Wasser, 0,1n Essigsäure und n-Heptan wurde für sechs Wochen bei 38 °C durchgeführt. Die mit Chloroform extrahierten Verbindungen aus der Simulationslösung Wasser und 0,1n Essigsäure sowie die migrierenden Substanzen in n-Heptan wurden mittel IR-Spektroskopie identifiziert. Die Global Migration in Wasser im Fall von Polyamid 6 nimmt nach der Bestrahlung mit Gammastrahlen zu, während sie bei Elektronenstrahlen abnimmt. Die Konzentration im Chloroformextrakt von Wasser nimmt von 0,15 mg/in² für die Kontrolle bis 0,04 mg/in² für Gammastrahlen und bis 0,02 mg/in² für Elektronenstrahlen ab. Im Fall von

Polyamid 11 nimmt die Total Global Migration in Wasser mit einer Gammabestahlung zu, während bei der Elektronenbestahlung nur minimale Veränderung auftreten. Das Chloroformextrakt war gleich oder kleiner als die unbestrahlten Proben. Die Total Migration in 0,1n Essigsäure beider Polyamide und die Chloroformextrakte zeigten den gleichen Trend wie das Wasser. Die Global Migration in n-Heptan zeigte für Polyamid 6 minimale Veränderungen im Vergleich zu den unbestrahlten Proben. Für Polyamid 11 zeigt sich eine Zunahme nach der Bestahlung mit Gammastrahlen und eine minimale Veränderung nach Elektronenbestahlung. Die IR-Identifizierung des Chloroformextraktes von unbestrahltem und bestrahltem Polyamid 6 ergab, dass bei Polyamid 6 niedermolekulare Amidverbindungen und Caprolactam entstehen. In Heptan wurden keine Verbindungen identifiziert. Im unbestrahlten und bestrahlten Polyamid 11 traten keine Verbindungen im Chloroformextrakt auf. Im n-Heptan-Extrakt der mit Gammastrahlen behandelten Probe wurden niedermolekulare Polyamide identifiziert.

In späteren Literaturstudien von Fielitz (1979) und Stockhausen (1979) zur Frage der Strahlenbehandlung von medizinischen Artikeln und Verpackungsmaterial für medizinische Artikel und Lebensmittel werden wichtige Daten über physikalische und chemische Veränderungen zusammengefasst, die durch die Behandlung von Polymeren (darunter Polyamide) und Glas mit Gamma- und Elektronenstrahlen entstehen. Sie berichten, dass bei einer Bestahlungsdosis von 2,5 Mrad. die Gesamtausbeute der Radiolyseprodukte des bestrahlten Polyamids 5,45 $\mu\text{mol/g}$ beträgt. Diese Ausbeute ist wie folgt einzuteilen: gasförmige Radiolyseprodukte 2,075 $\mu\text{mol/g}$, chemische Radikale 1,8 $\mu\text{mol/g}$, Oxidationsprodukte 1,55 $\mu\text{mol/g}$. Mit den Oxidationsprodukten sind Amino- und Carboxylgruppen gemeint. Informationen über die Art der gasförmigen Radiolyseprodukte und der chemischen Radikale sind nicht zu finden. Auch die Art des untersuchten Polyamids ist nicht angegeben, aber es konnte durch Vergleich einiger Daten dieser Studie mit den Daten von vorherigen Literaturstellen herausgefunden werden, dass es sich um Polyamid 6 handelt.

Buchalla (1992) bietet in seiner Literaturstudie über den Einfluss der ionisierenden Strahlen auf Polymere sehr wichtige und detaillierte Informationen über die chemischen Veränderungen in den bestrahlten Polymeren. Aber über Polyamide wurde nur die vorherige Literatur von Killoran (1972) zusammengefasst.

Deschene (1995) untersuchte Nylon/Saran/EVA-Copolymere (Saran = PVDC = Polyvinylidenchlorid) mittels dynamischer Headspace-GC-MS-Technik, die mit γ - und β -Strahlen (jeweils 10 kGy) behandelt wurden. Er fand heraus, dass die Zahl und die Menge der Radiolyseprodukte in mit γ -Strahlen behandelten Proben deutlich höher sind. Die identifizierten Radiolyseprodukte Hexanal, Heptanal, Octanal und Nonanal sind in ziemlich hoher Konzentration vorhanden und verursachen sensorische Fehler in den bestrahlten Polymeren sowie im Füllgut.

Buchalla (1997) untersuchte bestrahlte Polyamid-6-Granulate (24,7 kGy) mit der TDS-GC-MS-Technik und berichtet, dass die Hauptradiolyseprodukte der bestrahlten Polyamide homologe Amide (C1 = Formamid bis C5 = Pentanamid) sind. Die Peakfläche von Pentanamid ist die größte und beträgt ca. ein Drittel des Restmonomeren ϵ -Caprolactam.

1.11.4 Identifizierung von Radiolyseprodukten in bestrahlten Kunststoffen

Die niedermolekularen Radiolyseprodukte von verschiedenen Polymeren werden hauptsächlich mit verschiedenen dynamischen Headspace- und/oder thermischen Desorptionstechniken extrahiert, anschließend off- oder on-line mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) qualifiziert bzw. quantifiziert. Neben dynamischen Headspace- und thermischen Desorptionstechniken sind Lösungsmittelextraktionen und moderne Extraktionstechniken wie überkritische flüssige Extraktion (SFE = Supercritical Fluid Extraction) und die Solid Phase Mikroextraktion (SPME) verwendbar.

Direkt nach Beginn der Lebensmittelbestrahlungsforschung in den fünfziger Jahren wurde ein Forschungsprojekt in der US-Armee über bestrahlte Kunststoffe in Gang gesetzt. Ziel dieses Projektes war es, geeignete Kunststoffe als Verpackungsmaterial für bestrahlte Lebensmittel zu finden. Wie Killoran (1972) berichtet, wurden im Rahmen dieses Projektes die Polymerfolien LDPE, HDPE, Polyamid 6 und Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymer (PVDC-VC) unter Vakuum mit Elektronenstrahlen (10, 60, 120 kGy) behandelt. Die niedermolekularen Radiolyseprodukte wurden mit Hilfe der so genannten Niedrig-Temperatur-Hoch-Vakuum-Technik gesammelt und anschließend mit GC-MS analysiert. Neunzig verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen produzierte jede Polyethylenfolie. Ihr Molekulargewicht erstreckt sich zwischen 16 (CH_4 = Methan) und 184 ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ = Tridekan). Die Menge der niedermolekularen Radiolyseprodukte steigt mit Zunahme der Bestrahlungsdosis. Polyamid 6 produziert ab einer Dosis von 60 kGy aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen. Ihr Molekulargewicht erstreckt sich zwischen 30 (C_2H_6 = Ethan) und 128 (C_9H_{20} = Nonan). Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymer (PVDC-VC) produziert aliphatische chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen, ihre Kettenlänge erstreckt sich zwischen C_2 und C_{10} .

Azuma (1983) untersuchte sechs verschiedene Polyethylene niedriger Dichte (LDPE) mittels dynamischer Headspace-GC-MS. Die Proben wurden mit Elektronenstrahlen mit einer Bestrahlungsdosis von 20 kGy bei Raumtemperatur behandelt. Es wurden mehr als einhundert niedermolekulare Radiolyseprodukte identifiziert. Er hat diese Verbindungen nach ihrer chemischen Zusammensetzung in vier Klassen eingeordnet:

1. Aliphatische Kohlenwasserstoffe: Ihr Anteil beträgt 35 Prozent der Gesamtpeakfläche aller Verbindungen. Als gesättigte Kohlenwasserstoffe sind Propan (C_3) bis Tridekan (C_{13}) vertreten. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind Hexen (C_6) bis Decen (C_{10})
2. Aldehyde und Ketone: Ihr Anteil beträgt 26 Prozent der Gesamtpeakfläche aller Verbindungen. Die identifizierten Aldehyde sind Acetaldehyd, Propanal, Butanal und Pentanal. Die vorhandenen Ketone sind Methylethylketone, 3-Pentanone, 3-Hexanone, 3-Heptanone und 3-Octanone. Die Aldehyde und Ketone sind als Oxidationsprodukte zu betrachten, die durch die Reaktion mit Sauerstoff während der Bestrahlung entstanden sind.
3. Aliphatische Säuren: Ihr Anteil beträgt 18 Prozent der Gesamtpeakfläche aller Verbindungen. Die identifizierten aliphatischen Säuren sind Essigsäure, Propansäure, Buttersäure, Pentansäure und Iso-Pentansäure.
4. Andere: Kleine Mengen von Toluol und Phenol als aromatische Kohlenwasserstoffe wie auch aliphatische Alkohole, Ethanol und Propanol sind zu identifizieren.

Über die Rolle der Aldehyde, Ketone und Säuren bei Off-Flavour in bestrahlten Kunststoffen und dadurch über Lebensmittel (siehe Kap.1.10).

Rojas De Gante und Pascat (1990) fanden ähnliche Ergebnisse wie Azuma bei der Untersuchung von bestrahlten LDPE und OPP mittels dynamischer Headspace-GC-MS. Die Bestrahlung mit Elektronenstrahlen mittels einer Dosis von 10 und 25 kGy in Anwesenheit von Sauerstoff produziert 100 Verbindungen in LDPE und 58 in OPP. Bei diesen Radiolyseprodukten handelt es sich um aliphatische Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone und Säuren.

Im Fraunhofer Institut wurden sechs flexible Verpackungsmaterialien für Lebensmittel und medizinische Anwendungen (PP, PE, PET, PVC, PS und PA11) mit Gammastrahlung mit einer Dosis von 44 kGy behandelt und die Radiolyseprodukte mit Lösungsmitteln extrahiert und mittels GC-MS charakterisiert (Welle und Franz 1998, 1999 und Demertzis 1999). So wurden einige Produkte in PE, PP und PVC, wie Oligomere und Degradationsprodukte von Antioxidantien, identifiziert. Die Extraktanalyse von PS, PET und PA 11 ergab keine

bedeutsamen Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Proben. Das zeigt, dass diese Polymere gegen Bestrahlung stabil sind.

Kim-Kang und Gilbert (1991a, b) analysierten die Radiolyseprodukte von bestrahltem PETG/PVDC/PE-Laminat mittels GC-MS und GC-IR nach der Extraktion mittels Soxhlet. Die Bestrahlung wurde mit Gammastrahlen mit einer Bestrahlungsdosis von 2.7-3.2 Megarad (27-32 kGy) durchgeführt. Es wurden drei große neue Verbindungen neben 20 kleineren in dem bestrahlten Laminat identifiziert.

Shintani, (1992, 1995, 1996) berichtet über die Entstehung des Karzinogens 4,4'-Methylenedianiline (MDA) durch die Bestrahlung von Polyurethan, das für die Herstellung von medizinischen Geräten und Artikeln verwendet wurde. Die Konzentration der MDA bei Bestrahlungsdosen von 25 kGy ist <1ppm und bei 100 kGy beträgt sie einige ppm und stellt somit kein Risiko für die Menschen dar. Außerdem fand er im Serumextrakt der bestrahlten Materialien weitere undefinierte Verbindungen, die mutagen sind und somit ein toxikologisches Potential für die Gesundheit der Menschen darstellen. Er fordert weitere Untersuchungen dieser Verbindungen (Shintani 1996).

Buchalla (1997, 2000) untersuchte die Radiolyseprodukte von sechs Polymeren (PE, PP, PVC, PS, ABS und PA 6) mittels thermischer Desorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TDS-GC-MS). Er berichtet, dass die Behandlung der sechs Polymere mit Gammastrahlen nachweisbare Radiolyseprodukte produziert. Die Radiolyseprodukte und ihre Konzentration sind charakteristisch für jedes Polymer. Die Radiolyseprodukte von PE und PP stimmen zum größtem Teil mit den Ergebnissen von Azuma (1983) und Rojas De Gante und Pascat (1990) überein.

1.11.5 Analyse flüchtiger Verbindungen in Kunststoff mittels Thermodesorption/ Dynamische Headspace-Technik

Der zunehmende Verbrauch von Kunststoff in verschiedenen Lebensbereichen, wie Lebensmittelverpackung, medizinische Artikel, Medikamentenverpackung, u.a., macht die Charakterisierung der flüchtigen Verbindungen, die in Polymeren „getrappt“ sind, sehr wichtig, da diese Substanzen wie Restmonomere, Lösungsmittel, Zusatzstoffe oder Kontaminanten in sehr niedrigen Konzentrationen deutliche Einflüsse auf die thermische Stabilität, Farbe, Geruch sowie physikalische und elektrische Eigenschaften des Polymeres haben. Außerdem können diese Verbindungen die Gesundheit der Menschen während der Herstellung und der Verwendung der Kunststoffprodukte gefährden. Eine schnelle und präzise Methode zur Charakterisierung dieser Substanzen ist erwünscht. Es wurden zahlreiche Behandlungs- und Injektionstechniken entwickelt, um dieses Ziel zu erreichen. Als Extraktionstechniken sind Thermodesorption/Dynamische Headspace- und Lösungsmitteltechnik am meisten verwendeten Techniken. Danach wird die GC zur Analyse eingesetzt. Jede Methode hat ihre Einsatzgrenze und ihre Nachteile (Meyer 1974, Myers 1982 und Hagman 1987, et al).

1.11.5.1 Charakterisierung von flüchtigen Verbindungen mittels Thermodesorption/ Dynamische Headspace-Technik (und andere Methoden)

Thermodesorption, Dynamische Headspace und ähnliche Techniken sind seit langem relevante Techniken zur Charakterisierung der flüchtigen Verbindungen in Polymeren sowie in anderen Bereichen wie Umweltchemie und Lebensmittelanalytik. Zahlreiche Literatur ist zu finden, die sich mit dem analytischen Prinzip, Problematiken der Thermodesorptionstechnik, dynamischer Headspace und anderen Extraktionstechniken wie Extraktion mit Lösungsmitteln befasst. Es ist zu bemerken, dass die Mehrheit der Autoren ihre eigenen Vorrichtungen zur thermischen Desorption/Dynamischen Headspace entwickelt und

konstruiert hat, daher sehen diese Systeme unterschiedlich aus. Als Beispiele sind folgende Literaturstellen zu nennen:

Mlejnek (1972) fasst die Möglichkeiten von Injektionstechniken zusammen, die bis zu seinen Untersuchungen für die Bestimmung von flüchtigen Verbindungen in festen, unlöslichen oder viskosen Proben verwendet wurden. Anhand dieser Studie hat er ein Desorptionsgerät (TDS) entwickelt und nennt es „Mikroreaktor“. Die untersuchte Probe wird in einer Glasampulle eingeschlossen, in das TDS-Gerät eingelegt und mit entsprechender Temperatur behandelt. Die entstandenen flüchtigen Verbindungen werden nach Aufbrechen beider Enden der Ampulle mit dem Trägergas auf die GC-Säule gespült. Mit dieser Technik hat er die flüchtigen Verbindungen in Polyethylen, Polyesterimid und in Butadien-Styrol-Laminat identifiziert. Zum Beispiel wurden bei Butadien-Styrol-Laminat die flüchtigen Verbindungen Ethanol, Toluol, Styrol-Monomere und Acetophenon identifiziert.

Shen (1977) berichtet in seiner Arbeit über das von ihm eingesetzte so genannte „In-Situ-Sampling-System“ als regulärer Injektor für die GC-MS. Er untersuchte verschiedene kommerzielle flammenhemmende Polystyrolharze und deren Herstellungsparameter. Er erhitzte im In-Situ-Sampling System 15-20 Pellets bei 250 °C in Anwesenheit von Sauerstoff für eine Zeit, die gleich ist der Zeit, die ein Polymer in der Moldungsmaschine verbraucht. Die erhaltenen flüchtigen Verbindungen wurden mittels GC-MS identifiziert. Die identifizierten Verbindungen des Polystyrols sind Styrol, Ethylbenzol, sowie andere aromatische Verbindungen z.B. Benzol, Xylen, Propylbenzol, Methylstyrol, Aldehyde, wie z.B. Acetyldehyd und Benzaldehyd, Alkene, z.B. Ethylen, Buten, Butadien und Vinylcyclohexan sowie halogenorganische Verbindungen, z.B. Methylenchlorid und Bromochloromethan. Die Halogenverbindungen sind die Lösungsmittel, die für die Lösung der flammenhemmenden Mittel verwendet wurden.

Ligon und Georg (1978) haben keine quantitativen Untersuchungen durchgeführt, aber sie haben die Parameter, die die Extraktionseffizienz und -rate der flüchtigen Verbindungen beeinflussen können, gründlich diskutiert. Sie sind zu dem Schluss gekommen, dass eine schnelle, effiziente Extraktion der flüchtigen Verbindungen aus dem Polymer erreichbar ist, wenn die Extraktionstemperatur über der Glasübergangstemperatur des Polymers und unter seiner Degradationstemperatur liegt. Die Autoren untersuchten High-Impact-Polystyrol (HIPS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC) und PA 66 mittels TDS-GC-MS. Die Desorptionstemperatur lag zwischen 175 °C für HIPS und 300 °C für PMMA und PC. Durch Charakterisierung der flüchtigen Verbindungen der untersuchten Polymere haben die Autoren bewiesen, dass die thermische Desorptionstechnik für verschiedene analytische Ziele bei Polymeren verwendet werden kann, wie z.B. bei der:

- Identifizierung der Monomere, was eine wichtige Rolle bei der Bestätigung der Identifizierung unbekannter Polymere spielt,
- Identifizierung der Hersteller eines Polymers dadurch, dass die flüchtigen Verbindungen der gleichen Polymere je nach Hersteller (Herstellungsprozess) qualitativ sowie quantitativ variieren können,
- Identifizierung der Ausgangsmaterialien der Monomere eines Polymers.

Hagman (1987) verwendet die DHA-Multidimensional-GC-MS-Technik zur Untersuchung der flüchtigen Verbindungen (VOC) im Kunststoff mit dem Ziel, zunehmende Auflösung für ausgewählte Verbindungen zu erreichen, um Überlappungen dieser Verbindungen zu minimieren oder zu beseitigen und damit exakte Analysenergebnisse zu erhalten.

„Multidimensional“ bedeutet in dieser Arbeit, dass Säulen unterschiedlicher Polarität aneinander angeschlossen sind und mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen betrieben wurden. Mit dieser Technik ist es ihm gelungen, die sich auf einer Säule überlappenden Verbindungen deutlich zu trennen und danach zu identifizieren.

Taylor (1989) verwendet TDS-GC-MS kombiniert mit rechnergestützter Mustererkennung, um der Hersteller eines Polymers zu identifizieren.

Lieshout (1996, 1997) verwendet ein modifiziertes analytisches System, genannt „Multistep Thermal Desorption/Pyrolysis GC“. In dieses System ist ein PTV-Injektor integriert, der als Thermodesorptionseinheit und programmierbarer Pyrolyser verwendet werden kann. Bei niedriger Temperatur (Thermodesorption) erhält man Informationen über die flüchtigen Verbindungen. Bei hohen Temperaturen (Pyrolyse) bekommt man Informationen über die Hauptzusammensetzung der Probe durch die Degradationsprodukte.

Kiselev (1983) hat die Desorptionskapazität mehrere Absorbentien wie Tenax GC, modifiziertes Silicagel mit Pyrocarbon oder Hexamethyldisilazane und Polyphenylchinoxalin auf Anreicherung von flüchtigen Verbindungen aus Baumaterial wie PVC, Relin und Acronal untersucht. Die Desorptionskapazität der Absorbentien wurde anhand der Retentionsvolumen der relevanten flüchtigen Verbindungen gemessen. Die extrahierten flüchtigen Verbindungen wurden entweder bei Raumtemperatur oder unter Kryokühlung mittels Flüssigstickstoff bis – 70 °C angereichert. Durch diese Arbeit wurde bewiesen, dass Tenax GC als Absorbent für flüchtige Verbindung gut geeignet ist.

1.11.5.2 Quantitative Bestimmung von flüchtigen Verbindungen in Polymeren mittels TDS

Meyer (1974) entwickelte die erste allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung von flüchtigen Verbindungen in unflüchtigen Proben wie Polymeren. Die Methode heißt Integrierte Vakuum-Destillations-GC-Methode. Diese Methode ist im Prinzip ähnlich wie eine TDS. Er entwickelte diese Methode nach konkreter Auseinandersetzung mit den Vorteilen, Nachteilen und Einsatzmöglichkeiten der bekannten Extraktionstechniken Headspace und Destillation mit Lösungsmitteln, um die Extraktionsprobleme zu vermeiden. Die Headspace-Methode ist die einfachste Methode, aber nur einsetzbar für die Substanzen, die relativ niedrige Siedetemperaturen besitzen. Die Extraktion mit Lösungsmitteln hat einige Nachteile, z.B. wird eine große Menge von Lösungsmittel verbraucht, die manche flüchtige Verbindung so verdünnt, dass sie nicht mehr nachweisbar ist. Außerdem kann der große Peak des Lösungsmittels wichtige Peaks verdecken. Die Destillation ist eine einfache Technik für die Extraktion von flüchtigen Verbindungen, aber unpräzise, weil ein Teil der flüchtigen Verbindungen durch Destillation und uneffiziente Kondensation verloren geht.

Für die quantitative Bestimmung der flüchtigen Verbindungen in Polymeren wurden die Extraktionsparameter wie Probenmenge, Extraktionstemperatur und –zeit für jedes Polymer optimiert. Die bestimmte Konzentration von n-Butanol, das für die Fehlnote bei HDPE verantwortlich ist, beträgt 300 ppm. Die Geruchsschwelle des n-Butanol wurde durch weitere Untersuchungen mit 1ppm bestimmt. Mit der Integrierten Vakuum-Destillations-Gas-Chromatographie ist es möglich, n-Butanol in Konzentration < 1 ppm zu bestimmen.

Kolb und Pospisil (1977) kritisieren in ihrer Diskussion zur Bestimmung der flüchtigen Verbindungen in festen Proben, wie Polymere, mittels Extraktion mit Lösungsmitteln die Methode und führen die gleichen Kritikpunkte wie Meyer (1974) an.

Die Headspace-Technik kann für quantitative Analysen mit Kalibrierungsstandard der flüchtigen Verbindungen in flüssigen Proben sowie festen Proben, die mit einem entsprechenden Lösungsmittel gelöst sind, verwendet werden. Aber diese Technik kann nicht für unlösliche Proben eingesetzt werden.

Kolb bedient sich daher der so genannten diskontinuierlichen Gas- Extraktionstechnik, bei der die völlige Extraktion der flüchtigen Verbindungen in mehreren Schritten stattfindet. Da diese Methode eine zeitabhängige Methode ist, verwendet er eine Kalkulationsmethode, die mindestens zwei Extraktionsschritte benötigt, um die totale Peakfläche jeder Verbindung zu berechnen.

Moncur et al. (1981) verwenden ein DesorptionPyrolyse-System, gekoppelt mit GC-MS und mit Kryokühlung-Trapping, um die Ursachen für Herstellungsfehler einiger Industrieprodukte aus Kunststoff herauszufinden. Es wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von Benzothiazol in sehr niedrigen Konzentrationen im Bereich von 50-125 pg pro mg Probe die Dehnfestigkeit der Bienenwabe abnehmen lässt. Zudem wurde auch in dieser Arbeit den Einfluss der Kryokühlung und des Split-/Splitlosemodus auf die Charakterisierung der Desorptions- und Pyrolyseprodukte untersucht.

Neben einer Beschreibung der von ihm verwendeten thermischen Desorptionssystem (TDS) diskutiert Myers (1982) anhand einiger Beispiele die Einsatzmöglichkeiten dieser Technik zur Charakterisierung von technischen Fehlern oder Verfärbungen von Kunststoffartikeln, welche durch die Anwesenheit von sehr niedrigen Konzentrationen flüchtiger Verbindungen im Polymer entstehen. In einem Fall fand er eine Korrelation zwischen der Anwesenheit von 0,1 Prozent flüchtiger Verbindungen und mechanischen Fehlern, wie Rissbildung, in Kunststoffartikeln aus Polyethylen, welche für die Herstellung von Motoren verwendet werden. In einem weiteren Fall entdeckte er, dass die Anwesenheit von Dimethylformamid in hoher Konzentration die Ursache für die Trennung der Schichten in Schaltkreisen aus Epoxydharz ist. Dimethylformamid ist ein Lösungsmittel, welches bei der Herstellung von Epoxydharz oft verwendet wird. Weiterhin ergaben die Untersuchungen, dass die Anwesenheit von 1,1,1-Trichlorethan die Ursache für die Verfärbung von Kunststoffartikeln aus Polypropylenoxid ist. 1,1,1-Trichlorethan wird in der Industrie für Reinigungszwecke eingesetzt.

Venema (1986) diskutiert die Vorteile und Nachteile zur quantitativen Bestimmung von flüchtigen Verbindungen in Polymeren durch die Methoden statische Headspace, Mehrfachheadspace und dynamische Headspace. Im Fall flüssiger Proben kann man mit statischer Headspace gute Ergebnisse erhalten, vorausgesetzt ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Probe entsteht. Eine Grenze dieser Methode ist, dass eine quantitative Bestimmung von festen unlöslichen Proben unmöglich ist, da ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Probe in diesem Fall schwer zu erreichen ist. Eine gute Lösung für dieses Problem ist die Methode der Mehrfachheadspace, die selbst allerdings folgende Nachteile hat:

- Die Methode braucht viel Zeit, da jede Probe mindestens vier Mal extrahiert werden sollte.
- Adsorption des Analyten auf dem Septum
- Begrenzte Desorptionstemperatur wegen des Septums (bis 140 °C)
- Sekundärreaktionen in der Gasphase zwischen reaktiven Verbindungen
- Die Empfindlichkeit ist nicht hoch, da nur ein Teil der Gasphase analysiert wird.

Diese Nachteile der statischen Headspace konnten mittels dynamischer Headspace beseitigt werden. Bei dieser Technik wird die Probe kontinuierlich mit Gas gespült, und die desorbierten flüchtigen Verbindungen werden auf einer „Trap“ absorbiert. Danach wird der Trap schnell aufgeheizt, wodurch die flüchtigen Verbindungen auf die GC –Säule transportiert werden.

Die Vorteile dieser Technik sind folgende:

- Das thermische Gleichgewicht zwischen Gasphase und Probe ist nicht mehr nötig.
- Die Desorptionszeit kann so ausgewählt werden, dass die flüchtigen Verbindungen völlig extrahiert werden.
- Für quantitative Bestimmungen reicht ein Extraktionsschritt.
- Unbegrenzte Desorptionstemperatur, da kein Septum mehr gebraucht wird.
- Es besteht eine höhere Empfindlichkeit im Vergleich zur statischen Headspace.
- Die Wahrscheinlichkeit, dass Sekundärreaktionen auftreten, ist sehr niedrig, da die Verbindungen direkt nach der Desorption (Heizzone) in einer gekühlten Trap absorbiert werden.

Venema hat im praktischen Einsatz die Dynamische Headspace für die Bestimmung der Methylmethacrylate in PMMA verwendet, dessen Konzentration steigt von 2,4 mg /kg bei 80 °C auf 130 mg/ kg bei 140 °C.

Pfannkoch (2000) vergleicht die Empfindlichkeiten der Statischen Headspace, Solid-Phase-Mikroextraktion (SPME) und Direkten Thermischen Desorption (TDS = dynamische Headspace). Die Empfindlichkeit der Statischen Headspace ist 10-50 mal niedriger als die der SPME, und die Empfindlichkeit der Direkten Thermischen Desorption (TDS) ist 50-100 mal größer als die der SPME.

Hagman (1988) berichtet, dass die bekannteste Methode für eine quantitative Bestimmung der flüchtigen Verbindungen in Polymeren die Multiple Headspace Extraktion (MHE) ist. Gute Ergebnisse erzielt man, wenn die Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Probe ist. Dieses kann bei löslichen Proben einfach erreicht werden. Bei festen Proben, wie Polymeren, kann die MHE eventuell zu unkorrekten quantitativen Bestimmungen führen, besonders bei Verbindungen mit niedriger Volatilität und mit niedriger Diffusionsrate. Die Multiple Dynamische Headspace Extraktion (MDHE) erzielt bessere quantitative Ergebnisse.

Das Wiederfinden der flüchtigen Verbindungen ist von mehreren Faktoren abhängig:

- 1- Probenvolumen
- 2- Temperatur
- 3- Flussrate des Purge-Gases
- 4- Purgezeit
- 5- Geometrie der Probe
- 6- Anreicherung (Trapping) und Desorptionseffizienz.
- 7- Die Flüchtigkeit, Löslichkeit, die Affinität der Substanzen und ihre Diffusionsrate sowie die Eigenschaften des Polymers (Kristallinität, Kettenlänge, Dichte) beeinflussen ebenfalls sehr stark die quantitativen Ergebnisse.
- 8- Auch die Filmdicke spielt eine wichtige Rolle für die Verdampfungsrate und Reproduzierbarkeit der flüchtigen Verbindungen. Dünnere Filme haben einen höheren Fläche-/Gewicht-Quotienten, denn der Diffusionsabstand bis zur Oberfläche ist gering.

Im Allgemeinen ist die quantitative Bestimmung der flüchtigen Verbindungen in festen Proben, wie Polymeren, sehr kompliziert. Da die Multiple Dynamische Headspace (MDHE) zeitraubend ist, hat Hagman (1989) ein theoretisches Modell entwickelt und verwendet es für die quantitative Bestimmung von flüchtigen Verbindungen in Polymeren. Dieses Modell beschreibt die thermischen Desorptionsprozesse und stellt die Korrelation zwischen den Desorptionsparametern (Temperatur, Flussrate, Zeit) und den Polymereigenschaften (wie Diffusionsfaktor, Verteilungsfaktor) her. Durch dieses Modell kann die thermische Extraktion von flüchtigen Verbindungen in Polymeren in einem Schritt bestimmt werden. Ein Vergleich zwischen dem theoretischen Modell und dem Experiment zeigt eine gute Korrelation.

Watanabe et al (1991) entwickelten eine Zweischrittpyrolyse für die Charakterisierung von Polymeren mittels Thermodesorption oder/und Pyrolyse. Optimierungsparameter und Reproduzierbarkeit wurden anhand der desorbierten Weichmacher DOA, DOP und DOS von Acrylnitril-Butadien-Gummi (NBR) untersucht. Mit diesem System wurden bei Desorptionstemperaturen von 300 °C für zehn Minuten sehr gute Wiederfindungsraten und Reproduzierbarkeiten mit weniger als zwei Prozent RSD erreicht.

McNeal und Hollifield (1993) untersuchten elf Mikrowellenverpackungsmaterialien, z. B. Polyesterfilm, Klebemittel und Papierverpackungen. Sie untersuchten diese Proben unter praktischen Bedingungen. Für qualitative Untersuchungen wurde die HSA (Statische Headspace)-GC-MS-Technik eingesetzt. Die quantitativen Untersuchungen wurden mittels GC-FID und Standard-Additions-Technik durchgeführt. Mehr als 140 flüchtige Verbindungen

wurden gefunden. Krebserregende Verbindungen wie Acrylnitril, Methylenechlorid, Chloroform und Ethylacrylat wurden nicht gefunden, nur Benzol in acht Proben mit Konzentrationen von $<0.01-0.22 \mu\text{g}/\text{in}^2$.

Manura (1993) hat die Thermodesorptionstechnik als Extraktionstechnik anstelle der Extraktion mit Lösungsmitteln zur Quantifizierung von BHT in Kunststoff und Lebensmitteln verwendet. BHT wird in großer Konzentration in Lebensmittelverpackungen, handelsüblichem Kunststoff und in Lebensmitteln sowie in Kaugummi verwendet. BHT ist toxikologisch bedenklich. Der Autor nutzte eine Standardlösung von deuteriertem BHT- d_{20} als Internen Standard für die Quantifizierung. BHT wurde im Bereich von 20 bis 400 ppm mit einer guten Reproduzierbarkeit < 5 Prozent bestimmt.

Panceram und Pernak (1996) verwenden das Prinzip von Manura zur Quantifizierung flüchtiger Verbindungen in PU-Schäumen. Als Standard haben sie Tetradekan verwendet.

Buchalla (1998, 2000) hat die Hauptradiolyseprodukte von Polystrol, Acetophenon, Benzaldehyd, Phenol, 1-Phenylethanol und Phenylacetaldehyd mittels TDS-GC-MS-Technik quantifiziert. Zuerst wurde durch direkte Desorption der Polymerprobe in der TDS quantifiziert, weiterhin wurde die Polymerprobe in Dichlormethan gelöst und anschließend im KAS desorbiert. Er nannte diese Methode DSC-Methode (DSC = Dissolution Solvent Casting Method). Die Konzentration von 1-Phenylethanol betrug 6-8 ppm (mg/kg) und von Acetophenon 30-40 ppm (mg/kg) bei einer Bestrahlungsdosis von 25 kGy. Die Konzentration der anderen Radiolyseprodukte lag im Konzentrationsbereich von Acetophenon und 1-Phenylethanol.

1.12. Mechanismus der Bildung stabiler Radiolyseprodukte von bestrahlten Polyamiden

Der Mechanismus der Interpretation der Bildung von Radiolyseprodukten in bestrahlten Polyamiden ist wie die Radiolyseprodukte selbst nicht genügend untersucht. Dagegen sind Mechanismen der Thermo- und Photodegradation von Polyamiden in zahlreicher Literatur beschrieben. Diese Mechanismen sind von den vorgeschlagenen Mechanismen für die Photodegradation der Polyamide von Sharkey and Mochel (1959) abgeleitet. Sie studierten die Photodegradation von N-Pentylhexanamid als Modell für die Polyamide. Sie berichten, dass die Hauptphotooxidationsprodukte n-Pentanal, Pentansäure und Hexanamid sind. Während n-Pentanal und Pentansäure aus dem Aminteil der Amidbindung entstehen, entsteht Hexanamid aus dem Säureteil der Amidbindung. Die Bildung dieser Produkte deutet daraufhin, dass die Photooxidation von Amiden über einen Angriff von Säurestoff an der N-vicinalen Methylengruppe erfolgt (Peroxygenierung). Dieses Ergebnis wurde bestätigt durch die Untersuchung von substituierten Amiden mit Alkylgruppen in unterschiedlichen Positionen.

Sagar (1967) hat den von Sharkey und Mochel vorgeschlagenen Mechanismus auch für die Thermodegradation von Amiden bestätigt.

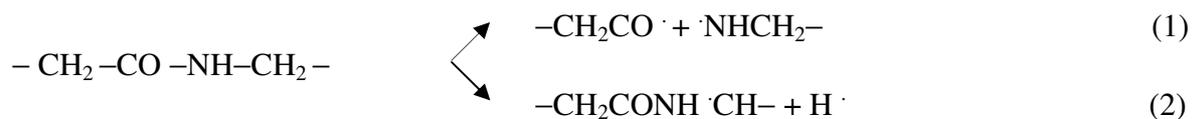
Valk (1969) berichtet in seiner Arbeit über Thermodegradation von Polycaprolactam, Die Bildung der Degradationsprodukte kann nicht nur über einen Angriff an der N-vicinalen Methylengruppe erfolgen, welche die reaktivste Position des Caprolactam ist, sondern auch über andere Positionen der Kohlenstoffkette. Er fügt hinzu, dass bedingt durch die unterschiedliche Reaktivität der Methylengruppen bei Polyamiden ein komplizierter Mechanismus vorliegt. Zudem kann die Entstehung von unterschiedlichen Substanzen beim Abbau von Polyamid nicht durch einen einheitlichen Mechanismus interpretiert werden.

Um die Bildung von Radiolyseprodukten in bestrahlten Polyamiden interpretieren zu können, sind weitere wichtige Untersuchungen durchgeführt worden.

- Die Konzentration des Wasserstoffs nimmt geradlinig mit der Dosis in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre zu, ist aber im letzten Fall niedriger.
- Der Verbrauch von Sauerstoff steigt mit Dosis und Oligomerenlänge.

Um diese Ergebnisse zu interpretieren, wurde der folgende Mechanismus vorgeschlagen: Bei Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre laufen die Reaktionen wie folgt; es kommt zur Bildung von Wasserstoff, Aldehyden und Aminen.

Die Zunahme der Konzentration von Wasserstoff verläuft geradlinig mit der Dosis, das bedeutet, dass der Wasserstoff in einer früheren Stufe der Radiolyse entsteht.



Die Abnahme der Amin-Konzentration nach dem Erreichen des Maximums wird durch eine sekundäre Reaktion mit Aldehydgruppen wie folgt interpretiert:



Die Konzentration des Kohlenmonoxids nimmt mit Zunahme der Dosis zu, aber nicht geradlinig. Kohlenmonoxid könnte nach den folgenden beiden Reaktionen entstehen:

Direkt nach der Zersetzung der Oligomere bzw. Polymere wie in Gleichung (1) wird Kohlenmonoxid wie in der folgenden Reaktion gebildet:

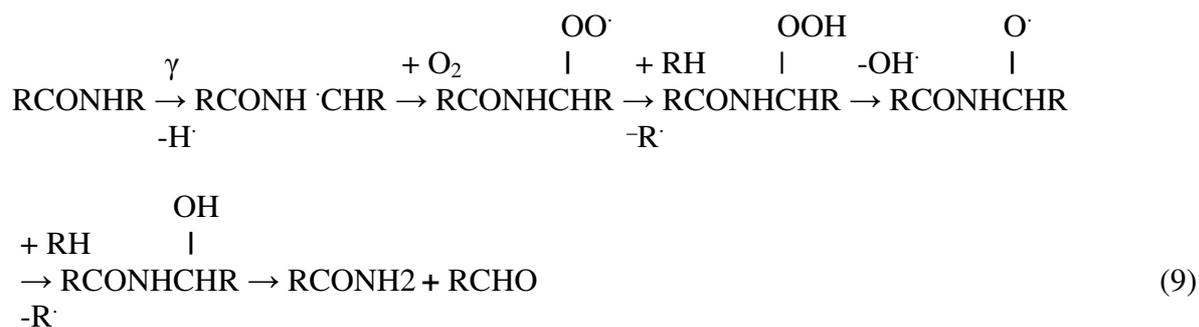


Ebenfalls jedoch ist ein Einfluss von Gammastrahlen auf die Aldehyde denkbar, die nach Gleichung (3) gebildet werden:



Die Abhängigkeit der Konzentration der CHO-Gruppen und des CO von der Dosis ist gleich. Vergleicht man diese Abhängigkeit mit der Veränderung der Konzentration der Amidgruppen, so lässt sich erkennen, dass CHO und CO aus den Amidgruppen nach Gleichung (3) und (7) entstehen.

Bei Bestrahlung in Sauerstoffatmosphäre laufen die Reaktionen wie folgt:



Nach diesem Schema sind Aldehyde und Amide die Hauptradiolyseprodukte der bestrahlten Oligomere bzw. Polyamide. Dies erklärt die geringe Zunahme der Konzentration der NH₂-Gruppen im Fall einer Bestrahlung in Luftatmosphäre.

Die geringe Menge an NH₂-Gruppen beruht auf dem gleichzeitigen Ablauf der Reaktionen (1), (5) und (9). Reaktion (9) ist dominant. Neben der Oxidationsreaktion (9) ermöglichen andere Reaktionen die Zunahme der CHO-Gruppen.



Die hohe Konzentration von CHO wird verursacht durch eine schnelle Abnahme der NH₂-Konzentration nach Gleichung (6) und Zunahme der CO-Konzentration nach Gleichung (8).

Die Wasserstoffkonzentration ist unter Sauerstoffatmosphäre niedriger als unter Stickstoffatmosphäre, weil Wasserstoffradikale mit dem Sauerstoff reagieren.



Die Zunahme der COOH-Konzentration bei höheren Oligomeren und Polymeren entsteht durch die Oxidation der Aldehyde.



Diese wird durch die Zunahme der COOH-Konzentration für höhere Oligomere und Polymere während einer Abnahme der CHO-Konzentration bestätigt.

Dieser vorgeschlagene Mechanismus kann nur einen Teil der Klassen der Radiolyseprodukte der bestrahlten Polyamide interpretieren, wie im Fall von Amidverbindungen (9), Aldehyden (9, 10, 11) und Säuren (13). Andere Klassen der Radiolyseprodukte wie Lactone, Pyrrolidinone, Pyridone und andere weitere in PA6, PA66, PA6, 66, PA12 (s. Kap. 4) werden nicht erwähnt. Daher ist noch weitere Arbeit nötig, um die Entstehungsmechanismen dieser Verbindungen zu erklären.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden höhere Konzentrationen von Amidn nachgewiesen, an zweiter Stelle stehen die Säuren. Aldehyde waren in kleiner Zahl und Konzentration nachzuweisen. Dies bedeutet, dass die Reaktion (9) dominant ist und die meisten der CHO-Gruppen, die nach den Reaktionen (9), (10), und (11) gebildet sind, durch die Reaktion (13) in Säure gewandelt werden.

Es ist weiterhin anzumerken, dass die vorgeschlagenen Mechanismen von Szymanski und Truzkowski für die Degradation von bestrahlten Polyamiden mit Gammastrahlen dem Mechanismus von Sharkey und Mochel für die Fotodegradation von Polyamiden ähneln.

2 Material und Methode

2.1 Das Untersuchungsprogramm

2.1.1 Qualitative Bestimmung der Radiolyseprodukte von aliphatischen Polyamiden - Schritt 1

Wie man aus Abschnitt 1.11.3 entnehmen kann, sind die Radiolyseprodukte von Polyamiden nicht ausreichend untersucht. Aufgrund dessen wurden verschiedene Polyamidfolien unterschiedlicher Hersteller ausgewählt, die für medizinische Produkte und Verpackungsmaterialien in der Lebensmittelindustrie verwendet werden. Diese Polyamidfolien lassen sich mit variierender Bestrahlungsdosis behandeln, um die durch die Bestrahlung induzierten Radiolyseprodukte zu charakterisieren. Nach der kompletten Optimierung der Parameter des analytischen Systems erhielt man für die ausgesuchten Polyamide ein charakteristische Fingerabdruck-Chromatogramm. Die Chromatogramme der bestrahlten Polymere unterscheiden sich sehr deutlich von denen der Unbestrahlten. Die dargestellten Chromatogramme sind nach Optimierung des Systems erhalten worden. Die Ergebnisse dieses Schrittes werden ausführlich in **Kapitel 3** behandelt. Tabelle 2.2 gibt detaillierte Informationen über die bei dieser Untersuchung verwendeten Polymere. Die optimierten Parameter sind Punkt 2.9 zu entnehmen.

2.1.2 Einfluss verschiedener Parameter auf die Radiolyseprodukte - Schritt 2

In Schritt 2 wurden die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Entstehung von Radiolyseprodukten von bestrahlten Polyamiden untersucht. Die untersuchten Faktoren sind die molare Masse des Polymers, die absorbierte Dosis, die Lagerzeit und der Polymerhersteller. Weiterhin wurden die Unterschiede der Radiolyseprodukte zwischen den verschiedenen Polymeren dargestellt. Ebenfalls wurde die Caprolactamkonzentration von verschiedenen Polymeren betrachtet. Die Ergebnisse dieses Schrittes werden ausführlich in **Kapitel 4** behandelt.

2.1.3 Quantitative Analyse der Radiolyseprodukte von Polyamiden – Schritt 3

In diesem Schritt wurden die bedeutenden Radiolyseprodukte von PA 6, PA 66 und PA6, 66, mittels TDS-GC-MS und mittels externen Standards quantifiziert. Die Ergebnisse dieses Schrittes werden ausführlich in **Kapitel 5** behandelt.

2.2 Das analytische System - TDS-KAS-GC-MS

Um die Radiolyseprodukte in Polymeren charakterisieren zu können, müssen diese Substanzen erst extrahiert werden. Für die Extraktion und Anreicherung dieser Substanzen wurden die TDS- und KAS-Einheiten verwendet. Anschließend wurden die Radiolyseprodukte mittels GC-MS analysiert.

Wie in Abb. 2.1 zu sehen, besteht das analytische System aus folgenden Bestandteilen:

- 1- Thermodesorptionsystem TDS1 der Firma Gerstel (Gerstel GmbH, 45473 Mülheim/Ruhr, Deutschland)
- 2- Kaltaufgabesystem KAS3 der Firma Gerstel (In Englisch: CIS3: a cooled injection system oder PTV-split/splitless injector) als Schnittstelle zur GC-Säule
- 3- Gerstel Steuereinheit 504 und Master Software der Firma Gerstel, die das TDS- und das Kaltaufgabesystem steuern
- 4- Gaschromatograph der Firma Hewlett Packard: HP 5890 Serie II
- 5- Massenspektrometer der Firma Hewlett Packard: HP 5971A MSD (mass selective detector).

- 6- PC der Firma Hewlett Packard „Viktra“ mit Auswertungsprogramm HP-Chemstation G1701AA Version A.03.00 und Wiley 275.1 MS-Bibliothek
- 7- Helium der Firma Linde als Trägergas mit der Qualität 5,0, d. h., die Reinheit des Heliums beträgt 99,999%. Anschließend wird auf eine Qualität von weit über 7,0 mittels der Laborgasnachreiniger Megasorb (8) und Oxisorb (9) der Firma Messer Griesheim gereinigt, die die Verunreinigungen wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Feuchtigkeit und Sauerstoff entfernen.

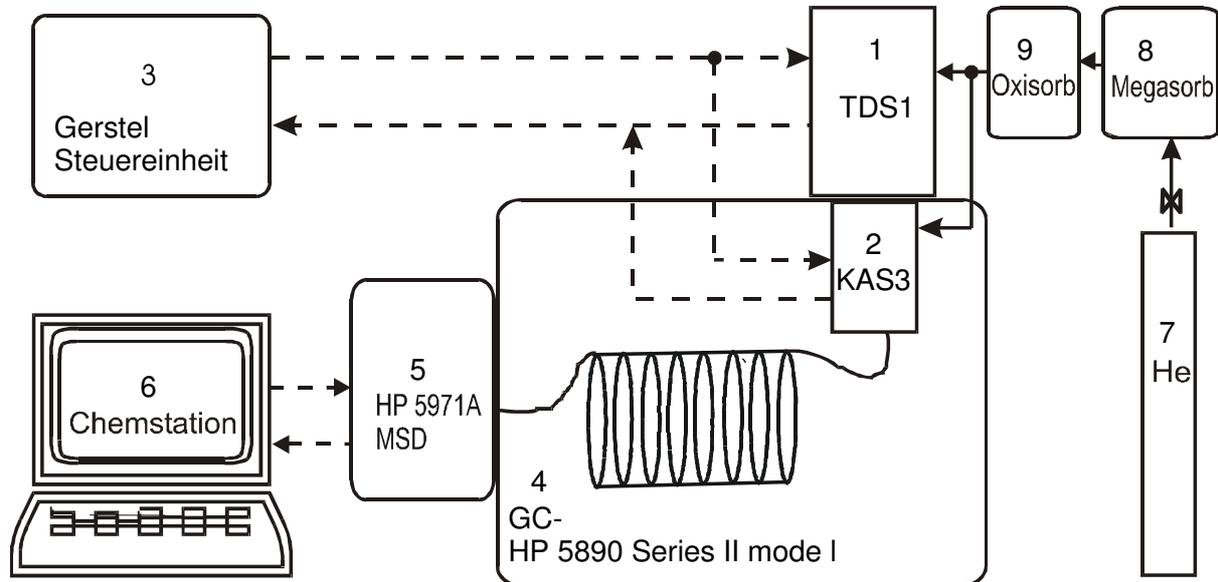


Abb. 2.1: TDS-KAS-GC-MS System:

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1- Thermodesorptionsystem TDS | 2- Kaltaufgabe oder PTV- System |
| 3- Gerstel Steuerungseinheit 504 | 4- Gaschromatograph |
| 5- Massenspektrometer (MSD) | 6- Akquisition und Datenanalyse mittels HP-Chemstation |
| 7- Heliumflasche (5.0) | 8- Megasorb Einheit |
| 9- Oxisorb Einheit | |
- > Gaszufuhr
 - - - - -> Signal bzw. Information

2.2.1 Thermodesorptionsystem (TDS).

Das TDS wurde im Wesentlichen entwickelt, um die flüchtigen und halbflüchtigen Substanzen in gas- und dampfförmigen Proben in Verbindung mit dem KAS3 on- und offline anreichern zu können. Heutzutage wird das TDS auch zur Analyse von flüssigen und festen Proben problemlos verwendet. Das TDS besteht in erster Linie aus einem temperaturprogrammierbaren Injektor aus Edelstahl und einem TDS-Glasrohr. Im unteren Teil des Glasrohres wird etwas deaktivierte Glaswolle eingebracht, um ein Weiterrutschen der Probe zu verhindern. Die zu untersuchende Probe wird im Glasrohr über die Glaswolle eingelegt und nachfolgend extrahiert. Die extrahierten Substanzen aus der Probe werden mit Hilfe des Trägergases durch die Injektionsnadel auf die Glasverdampferrohre (Liner) des Kaltaufgabesystems überführt. Mehr Informationen über die Funktion des TDS findet man in Hoffmann und Bremer (1992, 1994), die die Zusammensetzung und die Funktion des TDS-KAS detailliert beschrieben haben. Den Aufbau der TDS zeigt Abb. 2.2.

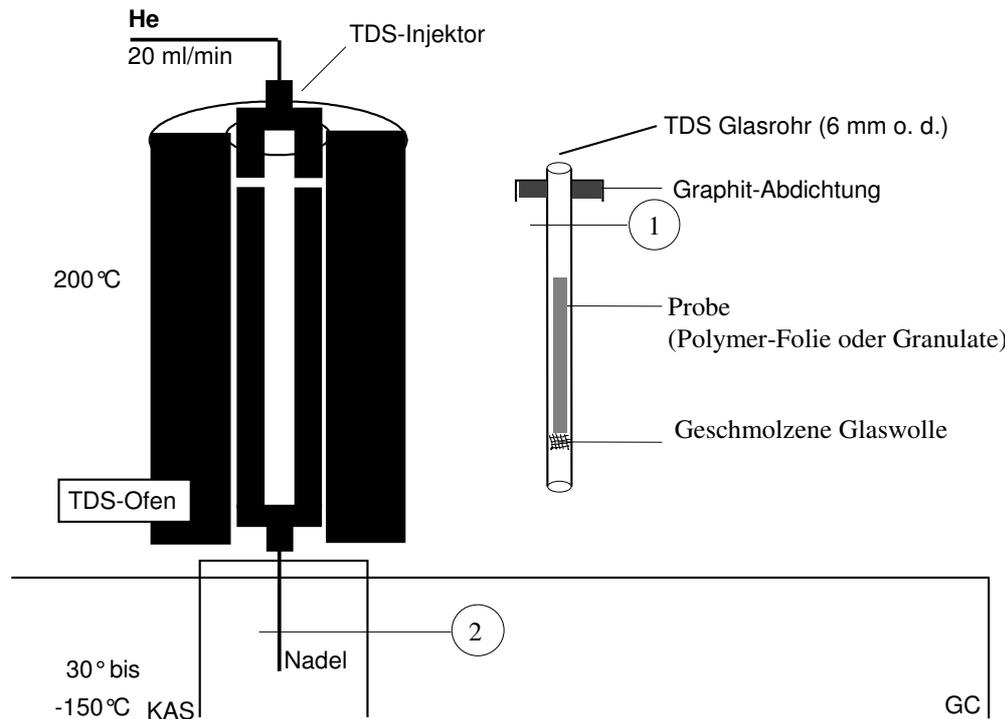


Abb. 2.2: Aufbau des TDS-Injektors (Buchalla 1997, 2000).

1, 2 = Modifizierung des Injektors : (s. Text: Instrumentelle Modifikationen)

2.2.2 Kaltaufgabesystem (KAS)

KAS ist ein septumfreier Injektor, der als Schnittstelle zwischen der TDS-Einheit und der GC-Säulen dient, wobei die Aufgabe der Probe direkt in ein Glasverdampferrohr (äußerer Durchmesser beträgt 2 mm) erfolgt. Die Injektion ist bei Raumtemperatur oder bei niedriger Temperatur (bis zu -150 °C) durchführbar. Die Kühlung erfolgt primär durch ein Peltier-Element und bei Bedarf sekundär mit flüssigem Stickstoff. Die Substanzen werden durch das Absorptionsmittels Tenax A¹, welches sich in einem Glasverdampferrohr befindet, angereichert. Nach der Anreicherungsphase wird das Glasverdampferrohr schrittweise aufgeheizt mit einer Geschwindigkeit von $0,5\text{ °C/s}$ bis 12 °C/s . Während der Aufheizphase werden die Substanzen desorpiert und mit Hilfe des Trägergases in die Kapillarsäule überführt. Das Kaltaufgabesystem kann in drei Betriebsarten (Split-Aufgabe, Splitlose-Aufgabe und Lösungsmittelausblendung) verwendet werden. Bei diesen Untersuchungen wird vorwiegend die Betriebsart Splitlose-Aufgabe mit einer Aufheizrate von 12 °C/s benutzt. Eine Übersicht über die KAS-Betriebsart Splitlose-Aufgabe ist in Abbildung 2.3 skizziert.

¹ Tenax A (35 - 60 mesh; Chrompack, Lot. No. A 35) ist ein poröses Polymer und besteht aus 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxiden (Anonymous 1982). Tenax A hat den Vorteil im Vergleich zu anderen Absorbentien, dass es sehr stabil bei hoher Temperatur und inaktiv ist (Steven C. Hodgson 1998). Zudem hat Tenax A sehr gute Adsorptionskapazitäten im Vergleich zu anderen Absorbentien (Kiselev 1983).

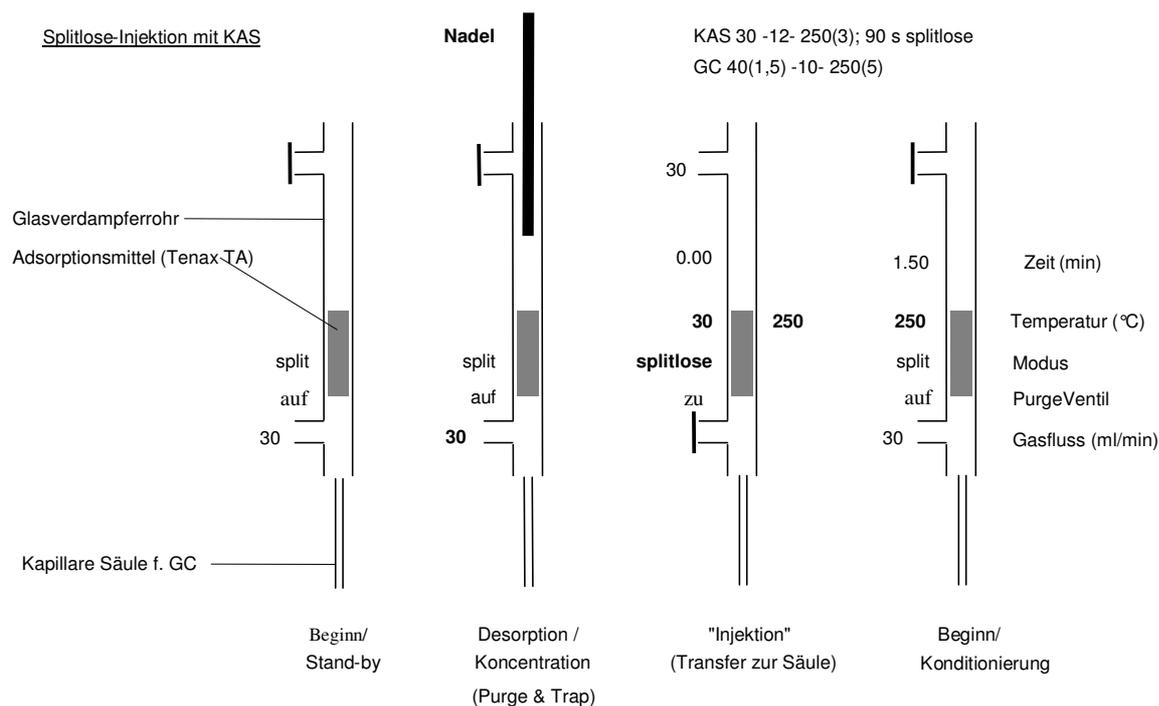


Abb. 2.3 Der Betriebszustände des temperaturprogrammierbaren Kaltaufgabesystem (KAS) während der Anreicherung von Radiolyseprodukte und deren Transport an der GC- Säule (Desorption)- in Splitlosemodus. (Buchalla 1997, 2000):

2.2.3 Instrumentelle Modifikationen

Für diese Untersuchungen waren zwei Modifikationen bei der TDS-Einheit notwendig. Bei der ersten Modifikation wurde der obere Teil des Glasrohres der TDS-Einheits ca. 1 cm unterhalb der Graphitabdichtung abgeschnitten. Dadurch braucht man bei einem weiteren Versuch nicht mehr das gesamte Glasrohr auszuwechseln, sondern nur den unteren Teil. Bei der zweiten Modifikation wurde ca. ein 2 cm langes Ende der Injektionsnadel abgeschnitten, um den so genannten "Cold-Spot"-Effekt, der bei Kryokühlung auftritt, zu verhindern. Bei diesem Effekt kondensieren Verbindungen mit hohem Dampfdruck an der Spitze der Injektionsnadel stärker als solche mit niedrigerem Dampfdruck. Ohne Modifikationen würde ein Teil der zu untersuchenden Substanzen verloren gehen, was eine Beeinflussung der Ergebnisse zur Folge hätte. An mehreren Stellen in der Literatur (Buchalla 1997, 2000 u. a) wird dieses Problem erwähnt.

2.3 Extraktion der Radiolyseprodukte der Polyamidproben

Nach der Optimierung der TDS-Parameter (Extraktionstemperatur, Extraktionszeit und Gasfluss (s. Kap 5), wurden die bestrahlten und unbestrahlten Polyamidproben direkt ohne vorherige Behandlung in das TDS-Glasrohr gelegt. Im Anschluss wurden die Radiolyseprodukte mit optimierten TDS-Parametern extrahiert. Die extrahierten flüchtigen Verbindungen werden im KAS bei Raumtemperatur mit Hilfe des Adsorptionsmittels Tenax A angereichert. Bei einigen Untersuchungen wurde die Temperatur des KAS bis -80 °C abgesenkt, um eine erhöhte Effizienz bei der Anreicherung von leicht flüchtigen Substanzen zu erzielen. Danach erfolgte durch unterständigen Fluss von Trägergas und schnelle Aufheizung des KAS die quantitative Überführung der Radiolyseprodukte auf die Säule.

2.4 GC-Kapillarsäulen

2.4.1 Die verwendeten Kapillarsäulen

Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Kapillarsäulen, die bei den Untersuchungen verwendet wurden. Sie sind untergliedert nach technischer Zusammensetzung, Polarität, Säulenparameter, Einsatz und Hersteller.

Tabelle 2.1 Überblick der verwendeten Kapillarsäulen

Säule	Stationäre Phase	Polarität	Säulenparameter	Einsatz
HP-5MS	5 % diphenyl- 95 % Dimethylsiloxane	unpolar	30 m, 25 mm, 0,25 µm	Voroptimierung
RTX1701	14 % Cyanopropyl- phenyl, 86 % Dimethylsiloxane	mittel- polar	30 m, 25 mm, 1,0 µm	Qualitativer Teil
DB-Wax.	Polyethylenglycol	polar	30 m, 25 mm, 0,25 µm	qualitativer & quantitativer Teil

2.4.2 Auswahl der Säulen

Gute Hinweise zur Auswahl geeigneter Säulen für spezielle analytische Probleme befindet sich sowohl in der Literatur über Gaschromatographie als auch in den Katalogen der Hersteller von Kapillarsäulen. Es wird empfohlen, dass man zu Beginn der Untersuchung von unbekanntem Proben eine unpolare Säule verwenden sollte. Dieser Empfehlung wurde hier gefolgt. Deshalb ist hier die unpolare HP-5MS-Säule am Anfang der Untersuchung eingesetzt worden (Tabelle 2.1). Da die Trennungsphase der PH-5MS-Säule durch eine sehr niedrige Blutung charakterisiert ist, verbessert sich dadurch die Substanzentrennung und die Nachweisgrenze des MS-Detektors und der anderen Detektoren. Bei Verwendung dieser Säule für die Trennung der Radiolyseprodukte von Polyamiden konnte trotz Veränderung der Parameter wie Säulenvordruck, Säulentemperatur und Probenmenge keine zufriedenstellende Substanzentrennung erreicht werden. Da es sich bei den durch die Bestrahlung induzierten Radiolyseprodukten nach dem Vorschlag der Chemstation-Bibliothek um polare Verbindungen handelt (Säure und Amide, s. Kapitel 3), werden sie nicht lange in der stationären Phase gehalten und eluieren in kurzer Zeit aus der unpolaren Säule. Dies hat zur Folge, dass sich die Auflösung der Verbindungen im vorderen Teil des Chromatogramms verschlechtert (s. Anlage 2). Dabei weisen die Peakformen der Verbindungen im Chromatogramm ein starkes Fronting auf. Um die Peakform und die Trennung der Verbindungen zu verbessern, sollte man eine Säule mit kleinerem Phasenverhältnis und anderer Polarität verwenden. Es wurde die RTX1701-Säule von der Firma Restek mit einer Filmdicke von 1 µm eingesetzt. Mit dieser wird durch Optimierung des GC-Temperaturprogramms eine gute Peakform und Trennung über das gesamte Chromatogramm erhalten (s. Kapitel 3). Einige größere Peaks, wie Pentanamid und Caprolactam, zeigen wegen ihrer hohen Konzentration Fronting, aber mit guter Trennung. Die polare DB-Wax-Säule wurde auch für den qualitativen Teil der Arbeit eingesetzt, um mögliche, nicht nachweisbare Verbindungen mit der RTX 1701 nachzuweisen und zu identifizieren. DB-Wax hat ein größeres Phasenverhältnis als die RTX1701, was die Analysezeit verkürzt. Durch Verwendung von kleinen Probenmengen konnte ebenfalls eine gute Trennung der Peaks mit dieser Säule ermöglicht werden (s. Kapitel 3). Für die quantitative Arbeit wurde die DB-Wax-Säule verwendet.

2.5 Untersuchte Kunststoffe

Tabelle 2.2 enthält die Folienmaterialien, die für die Untersuchungen herangezogen wurden. Es handelt sich dabei um handelsübliche Folienmaterialien, die nach den europäischen Richtlinien und den FDA-Bestimmungen 21 CFR §177, über den Kontakt mit Lebensmitteln, hergestellt werden. Daher können sie für die Herstellung von Materialien und Produkten, die mit Lebensmitteln in Kontakt stehen, verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Grenzwerte zur Migration der im Polymer vorhandenen niedermolekularen Verbindungen und das Geschmacksverhalten beachtet werden.

Tabelle 2.2 Beschreibung der zur Untersuchung herangezogenen Folien

Name des Polymers	Abkürzung	Typ	Hersteller	Lot Nr./Dicke	Absorbierte Dosis in kGy
Polycabrolactam -Polyamid 6	PA 6	Ultramid - B 35	BASF	Keine Angabe/ 40 µm	2,9; 11,6; 25,4; 28,2; 48,9
Polycabrolactam- Polyamid 6	PA 6	Ultramid-B4	"	" / 40 µm	28,2
Polycabrolactam- Polyamid 6	PA 6	Ultramid-B5	"	" / 40 µm	28,2
Polyhexamethylenadipinamid-Polyamid 66	PA 66	Ultramid - A4	"	" / 50 µm	11,6; 25,4; 28,2
Polyhexamethylenadipinamid-Polyamid 66	PA 66	Ultramid-A5	"	" / 50 µm	11,6; 25,4; 28,2
Caprolactam, hexamethylenadipinsäure Copolymer-Polyamid6/66	PA 6,66	Ultramid - C35	"	" / 30 µm	2,9;11,6; 25,4; 29,8; 48,9
Polycabrolactam-Polyamid 6	PA 6		Wolff Walsrode "	2300092146 / 68 µm	28,2
Polylaurinlactam ²	PA12	Vestamid L2101F	Hüls	721641 / 65 µm?	2,9; 11,6; 25,4; 28,2; 48,9
Polyamid, Trogamid	PAPA-CM12	Trogamid CX7323	"	730788 /	25,4
Polyamid, Selar PA	Selar.PA	SelarPA 3426	Dupont	Keine Angabe	25,4; 28,2
		80%PA6+ 20%Selar	"	ZF9503453	28,2
		60% PA6 40%Selar	"	ZF9503454	28,2
Caprolactam 99%			Aldrich	Cat.No: C2204	28,2

² Die PA12 Folie enthält ca. 0,04 Gew. % Calciumstearat als Verarbeitungshilfe. Alle Folien sind handelsübliche Produkte außer der PA12-Folie, die für die Untersuchung im Technikum von Hüls gefertigt wurde.

2.6 Gammabestrahlung der Polymerfolien

Im Jahr 1997 beriet das FAO/IAEO/WHO Joint Expertenkomitee über die Sterilisierung von Lebensmitteln mit hoher Strahlungsdosis >10 kGy. Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Bestrahlung von Lebensmitteln mit mittlerer Bestrahlungsdosis von 10 kGy nach dem Beschluss des FAO/IAEO/WHO Joint Expertenkomitees im Jahr 1981 erlaubt (s. 1.6). Aufgrund dieser Veränderung im Jahr 1997 ist für den qualitativen Teil hauptsächlich eine Bestrahlungsdosis von ca. 30 kGy (25,4; 28,2, 29,8 kGy) ausgewählt worden. Im weiteren Verlauf wurden einige Proben zusätzlich mit 2,9, 11,6 48,9 kGy bestrahlt, um den Einfluss der Bestrahlungsdosis auf die Radiolyseprodukte zu schätzen und um die bei niedriger Bestrahlungsdosis induzierten Radiolyseprodukte mit relativ kleiner Peakfläche besser identifizieren zu können. Für den quantitativen Teil wurden Probenmaterialien mit einbezogen, welche mit 11,6, 25,4 und 48,9 kGy bestrahlt wurden.

Die Bestrahlung wurde bei der Firma Gammaster bei München durchgeführt. Die Proben wurden in eine Alu-Folie gewickelt und darüber hinaus in einen Umschlag gelegt. In Anwesenheit von Sauerstoff bei Raumtemperatur wurden die Proben mit der vorgeschriebenen Dosis bestrahlt. Die Gammaster-Anlage benutzt Co-60 als Gammastrahlenquelle. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die untersuchten Folien mit der entsprechenden Bestrahlungsdosis.

2.7 Analytische Waage

Beim Abwiegen der Kunststoffprobe für die qualitative und quantitative Bestimmung sowie beim Abwiegen der Standardsubstanzen wurde eine Waage der Fa. Sartorius Typ A200S verwendet. Die Anzeigegenauigkeit der Waage beträgt 1/10000 Gramm (vier Stellen nach dem Komma).

2.8 Standardmaterialien und Lösungsmittel

Tabelle 2.3 enthält die Standardmaterialien und Lösungsmittel, die für die qualitative und quantitative Arbeit verwendet wurden.

Für die Herstellung von Vergleichs- und Standardlösungen von Amid- und Säureverbindungen wurden die Substanzen Amide und Säure in einem Messkolben gewogen, danach in ca. 1-2 ml Dichlormethan gelöst und anschließend mit Hexan bis zur Marke aufgefüllt. Diese Vorgehensweise hat zwei Gründe. Erstens lösen sich aufgrund der Polarität Vergleichs- und Standardmaterial besser in Dichloromethan als in Hexan. Zum anderen wird dadurch verhindert, dass sich Standardsubstanzen auf dem Kolben der Injektionsspritze absetzen, was bei der Verwendung von reinem Dichloromethan als Lösungsmittel beobachtet wurde. Ein derartiges Absetzen kann zur Folge haben, dass die quantitativen Ergebnisse beeinträchtigt werden.

Tabelle 2.3 Standardmaterialien und Lösungsmittel

Substanz	Qualität	Lieferant	Art. No.
Amide:			
Formamid	99,5 %	Aldrich	22,119-8
Acetamid	99 % Purum (GC)	Fluka	00160
Propanamid	>98 %	Merck	821046
Buttersäureamid	>98 % Purum	Fluka	19240
Valerinsäureamid (Pentanamid)	99,5 % (GC)	Acros Organic	42244.0250
Hexansäureamid (Hexanamid)	98 %	Aldrich	29,339-3
Säure:			
Buttersäure	99 % (GC, T)	Aldrich	B 10,350-0
Pentansäure	99 % (GC, T)	Aldrich	11,014-0
Salpetersäure	100 %	Fluka	84390
Lactone:			
γ -Butyrolacton	99 % (GC)	Aldrich	B 10,360-8
γ -Valerolacton	99 %	Aldrich	V,40-3
Andere:			
2-Pyrrolidinon, 1-Ethenyl	99 %	Aldrich	V 340-9
Grob-Mischung ³	-----	Fluka	86501
Lösungsmittel:			
n-Hexan	95 %	J.T Baker	9262-54
Dichloromethan	Für Spektroskopie	Merck	1.06048
Acetone	Zur Analyse	Merck	1.0014.2500

2.9 Experimentelle Parameter

Für die qualitativen und quantitativen Teile der Arbeit wurden folgende Parameter der TDS vor der Untersuchung optimiert:

- Desorptionstemperatur, Desorptionszeit und Gasfluss,
- die Kaltaufgabesystemparameter wie Injektionstemperatur, Splitlose-Zeit,
- die Säulenparameter: Phase, Filmdicke, Säulenvordruck. GC- Temperaturprogramme,
- die MS Parameter und
- die Probenmenge.

Die Optimierung erfolgte mit Polyamid 6 (Ultramid B35). Nach der Optimierung sind folgende Parameter ermittelt worden:

³ Testmischung 2 für Kapillarsäulen nach Grob: Diese Testmischung wurde für die Überprüfung der Säule- bzw. der TDS-GC-Leistung benutzt.

	qualitative Untersuchungen	quantitative Untersuchungen
TDS:		
Temperatur:	200 °C ⁴	200 °C
Gasfluss:	20 ml/min(Helium)	25 ml/min(Helium)
Zeit:	10 min	10 min
KAS:		
Anreicherungstemperatur:	30 °C ⁵	30 °C
Desorptionstemperatur		
Programme:	12 °C/s-250 (3 min)	12 °C/s-250 (3 min)
Splitlesszeit:	90 s	120 s
Säule:		
Säulentyp:	RTX 1701(30m, 25mm, 1,0µm) DB-Wax. (30m, 25mm, 0, 25µm)	DB-Wax (30m, 25mm, 0,25µm)
Säulenvordruck:	0, 8 bar	0,8 bar
Trägergas:	30 ml/min	30 ml/min
GC:		
Temperaturprogramm	40(1,5)-5-184-20-250(5)-RTX1701 40(2)-10-250(5)-DB-Wax.	40(2)-10-250(5)-DB-Wax.
MS:		
GC/MS-		
Temperatur:	280 °C	280 °C
Elektron Impakt (EI):		
Ionisation:	70 e.V.	70 e.V.
Scan Bereich:	30-300 amu	30-300 amu
Scan Threshold:	500 amu	500 amu
Elektron Multiplayer		
Spannung (EMV):	ca : 2000 V	ca: 2000 V

Bemerkung:

Im weiteren wird bei der Bezeichnung der Parameter auch die Kurzform der Parameterbezeichnung verwendet. Beispielsweise werden mit der Bezeichnung

TDS: 200(10)20; KAS: 30-12- 250(3) Spls 1,5; GC: 40(1,5)-10-250(5)

die TDS-Parameter:

- Desorptionstemperatur = 200 [°C],
- Extraktionsdauer = 10 [min] und
- Volumenstrom des Extraktionsgases (Purgegas) = 20 [ml/min] angegeben.

In demselben Beispiel lauten die KAS- bzw. GC-Parameter wie folgt.

⁴ Die TDS-Desorptionstemperatur wurde ca. um 20 °C unter dem Schmelzpunkt des jeweiligen Polymers festgelegt.

⁵ In manchen Untersuchungen wurden Injektionstemperatur bzw. Anreicherungstemperatur auf 0 °C, -80 °C, - 150 °C eingestellt (siehe Kapitel 4).

KAS-Parameter:

- Anreicherungstemperatur = 30 [°C],
 - Aufheizungsrate des Glasverdampferrohres = 12 [°C/s],
 - Aufheizungstemperatur = 250 [°C],
 - Aufheizungsdauer = 3 [min] und
- Spls 1,5: Das Splitventil ist während der Aufheizung des Glasverdampferrohres für 1,5 [min] geschlossen.

GC-Parameter:

- Anfangstemperatur der Säulentemperatur- bzw. GC-Temperaturprogramm = 40 [°C],
- Anhaltensdauer bei dieser Temperatur in Minuten = 2 [min],
- Aufheizungsrate der Temperatur = 10 [°C/min],
- max. Temperatur der Säule = 250 [°C] und
- Anhaltensdauer bei diese Temperatur = 5 [min].

2.10 Identifizierung der Radiolyseprodukte

Die Identifikation der Radiolyseprodukte erfolgt mit dem Programm HP-Chemstation durch Vergleich der Spektren von Radiolyseprodukten mit den Spektren der MS-Bibliothek. Der Identifikationsprinzip dieses Programms liegt dem PBM-Algorithmus (Probability Based Matching) zugrunde. Der Algorithmus wurde von Professor F. McLafferty und seinen Mitarbeitern in der Universität Cornell in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts in Amerika entwickelt und wird auch als Cornell-Algorithmus bezeichnet. Dieses mathematisch-statistische Verfahren ermittelt die wahrscheinliche Identität eines unbekanntes Spektrums mit einem Referenzspektrum.

Der PBM-Algorithmus verwendet die Masse und die Intensität des Massensignals als Signifikanzwichtungen für die Identifikation der größten signifikanten Peaks in den Referenzspektren und bildet damit eine kondensierte Datenbank von Referenzspektren für die schnelle Identifikation des unbekanntes Spektrums. Ebenso verfährt der PBM-Algorithmus mit den unbekanntes Spektren. Er identifiziert die Peaks mit größter Signifikanz im unbekanntes Spektrum und vergleicht sie mit den kondensierten Spektren. Die herausortierten Spektren (Vor-Suche des PBM-Verfahren) werden noch einmal mit dem kompletten unbekanntes Spektrum verglichen, um das Referenzspektrum, das mit dem unbekanntes Spektrum mit größter Wahrscheinlichkeit identisch ist, herauszufinden.

Das PBM-Vergleichsverfahren kann auf zwei Wegen durchgeführt werden, nämlich im „Pure Search Modus“ auch „Forward Search“ genannt oder im „Mixture Search Modus“ auch „Reverse Search“ genannt.

Bei dem ersten Weg, Pure Search Modus, werden die Massensignale des unbekanntes Spektrums mit denen des Referenzspektrums verglichen. Dieses Suchverfahren kann man nur bei Chromatogrammen einsetzen, die keine Peaküberlagerung aufweisen und matrixfrei sind.

Bei dem zweiten Verfahren, Mixture Search Modus, wird überprüft, ob die Massensignale des Referenzspektrums im unbekanntes Spektrum enthalten sind. Dieses Verfahren wird am häufigsten eingesetzt, weil damit überlagerte Spektren identifiziert werden können. Die Identifizierung einer Überlagerung erfolgt durch Subtraktion eines vorgeschlagenes Spektrums von dem unbekanntes Spektrum und einen weiteren Vergleich der Subtraktionsergebnisse mit den Referenzspektren.

Die Qualität der Übereinstimmung des Spektrums einer unbekanntes Verbindung mit einem Referenzspektrum ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Einige Faktoren sind z.B.

- die Art des Instruments, das für die Aufnahme des Referenzspektrums und des Spektrums der unbekanntes Verbindung verwendet wird,
- die experimentellen Bedingungen während der Aufnahme des Referenzspektrums und des Spektrums der unbekanntes Verbindung,
- die Parameter des PBM-Algorithmus und
- die Qualität der Referenzspektren in der Datenbank usw.

Um den Einfluss der oben genannten Faktoren bei der Identifizierung unbekannter Verbindungen mit dem PBM-Verfahren zu vermeiden, sollte das Spektrum der Referenzsubstanzen und die Spektren der unbekanntes Verbindungen auf dem gleichem Instrument unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden.

Die Identifizierung der unbekanntes Substanzen mit dem PBM-Algorithmus ist nicht als endgültig erfolgt zu betrachten. Es ist vielmehr als Voridentifizierung zu verstehen. D. h., die Ergebnisse des PBM-Suchverfahrens müssen mit Referenzsubstanzen und/oder anderen Verfahren verifiziert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Radiolyseprodukt mittels dem PBM-Algorithmus als identifiziert (voridentifiziert) betrachtet, wenn dessen Spektrum mit dem Referenzspektrum eine hohe Übereinstimmung aufgewiesen hat. Radiolyseprodukte, die keine hohe Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum aufweisen, werden als unbekannt bezeichnet.

Die Verifizierung der PBM-Suchergebnisse wurde in dieser Arbeit aus Kostengründen in begrenztem Maße durchgeführt, wie im Fall der Radiolyseprodukte von PA 6. Da sehr wichtige Radiolyseprodukte, wie Amide und organische Säuren, in höherer Konzentration entstanden sind, wird eine Standardlösung aus diesen Substanzen hergestellt. Diese Standardlösung wird unter den gleichen Bedingungen untersucht, die bei der Analyse der bestrahlten Polyamide vorherrschten. Beim Vergleich der Retentionszeit und der Spektren der Amide der Standardlösung mit denen der Radiolyseprodukte konnte man sicher sein, dass es sich bei den Vorschlägen des PBM-Verfahrens über die Radiolyseprodukte um Amid-Substanzen handelt. Dieses Ergebnis hat sich durch Injektion der Standardlösung auf die bestrahlte Polyamide bestätigt. Die Zunahme der Peakfläche der Radiolyseprodukte deutet darauf hin, dass die Substanzen der Standardlösung und der Radiolyseprodukten der bestrahlten PA 6 identisch sind (s. Anlage 3).

2.11 Untergrund und Leistung des Systems

Die aktiven Stellen im TDS, insbesondere im TDS-Glasrohr und in der TDS-Nadel absorbieren Substanzen. Diese absorbierten Substanzen verursachen einen so genannten „Memory-Effect“, der zu einer weiteren Erhöhung des Rauschen des Systems führen kann. Dies kann die Identifizierung bzw. die Quantifizierung der Zielverbindungen erschweren. Um einen akzeptablen Basislinie zu erhalten, wurde das TDS-Glasrohr (Liner) mit Aceton gewaschen und anschließend über Nacht im Ofen bei 450 °C gelassen. Dadurch wurden die an dem Glasrohr haftenden organischen Substanzen in CO₂ und H₂O oxidiert. Die an TDS-Körper und -Nadel haftenden Substanzen (wie zum Beispiel Caprolactam in Fall von PA 6 und PA 6,66) wurden durch Aufheizen des TDS auf 300 °C und Spülen mit Helium (Volumenstrom von 20 ml/min) für 30-40 min nach jeder Messung beseitigt. Zur Kontrolle der Leistung des Systems während des qualitativen Teils der experimentellen Arbeit wurde jeden Tag nach dem ersten Leerlauf ein 1 µl des mit Hexan verdünntem Grobtest (1:5) gespritzt und mit dem Chromatogramm des vorherigen Tages verglichen. Während des quantitativen Teils wurde zusätzlich nach dem Grobtest 1 µl einer der externen Standards gespritzt und mit dem Ergebnis des vorherigen Tags verglichen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Polyamid 6

3.1.1 Untersuchung von PA 6 mit der RTX1701- Säule:

Bestrahlte und unbestrahlte PA 6-Proben (Ultramid B35, B4 und B5) mit einer Bestrahlungsdosis von 28.2 kGy wurden mit der RTX1701-Säule untersucht. Abb. 3.1 zeigt das erhaltene Chromatogramm von PA6 mit der RTX1701-Säule. Abb. 3.2 und Tabelle 3.1 geben detaillierte Informationen über die durch Bestrahlung induzierten Radiolyseprodukte von PA 6.

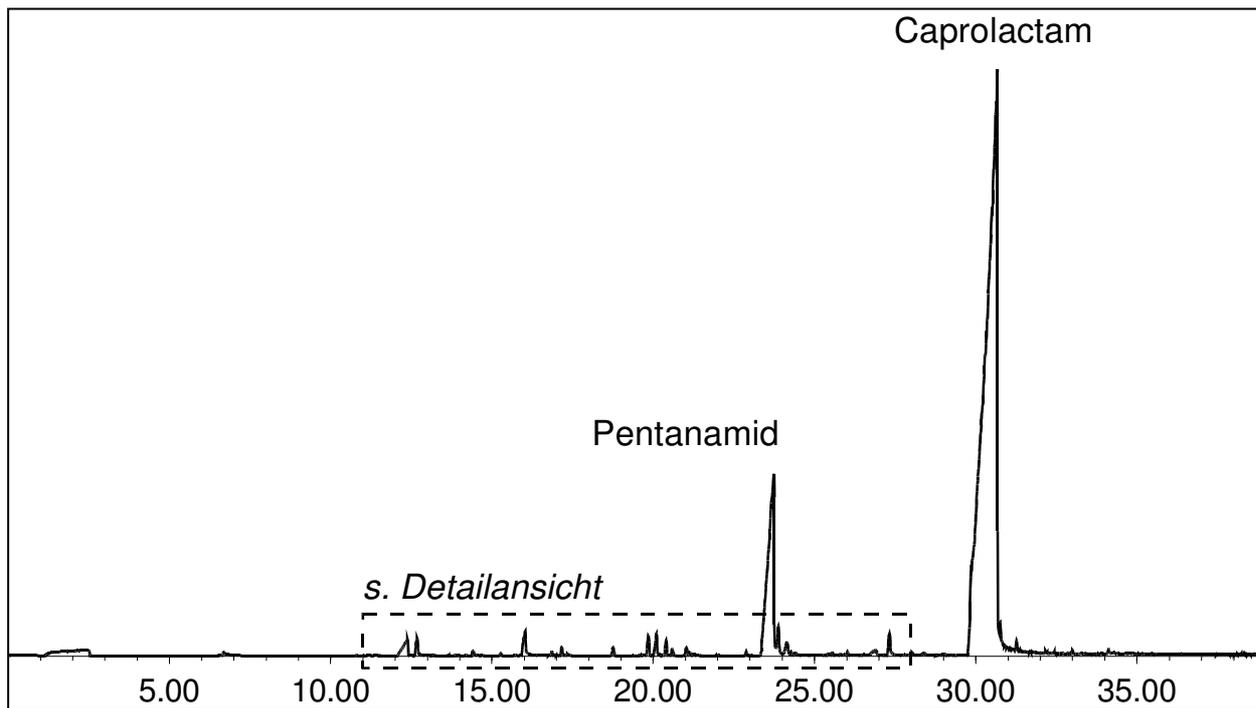


Abb. 3.1: Fingerabdruck-Chromatogramm von bestrahltem PA 6 (BASF Ultramid B4; 28,2 kGy, einen Monat nach der Bestrahlung mit der RTX1701-Säule)

Durch die experimentellen Untersuchungen von PA 6 (Ultramid B35, -B4 und -B5) ist ersichtlich, dass das Fingerabdruck-Chromatogramm von PA 6 der bestrahlten und der unbestrahlten Proben von dem riesigen Peak des Restmonomers Caprolactam dominiert wird (Abb.3.1). Die Konzentration des Caprolactams in den untersuchten Proben ist zu groß, dadurch ist die stationäre Phase der Säule mit der Substanz Caprolactam überladen. Infolgedessen zeigt der Caprolactampeak ein sehr starkes Fronting. Daher ist im Injektionsmodus Splitlose der Einfluss der Bestrahlung auf die Konzentration des Caprolactam nicht deutlich zu erkennen. Bei Durchführung der Untersuchungen im Split-Modus war dagegen deutlich zu erkennen, dass die Konzentration von Caprolactam in der bestrahlten Probe (Bestrahlungsdosis 25,4 kGy) niedriger als bei der unbestrahlten Probe ist, während bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy die Konzentration von Caprolactam größer ist als bei der unbestrahlten (s 4.5). Dies kann so interpretiert werden, dass bei der niedrigen Dosis 25,4 kGy Caprolactam einem Polymerisationsprozess unterworfen wird, während bei hoher Dosis mehr Polyamidketten abgebaut werden als durch die Polymerisation gebildet wurden.

Der Pentanamidpeak ist der größte Peak der Radiolyseprodukte und beträgt ca. 30 % der Peakfläche des Monomers Caprolactam. Dieser Peak zeigt auch wie der Caprolactampeak ein deutliches Fronting. Die Reste der Radiolyseprodukte haben kleine Peakflächen im Vergleich zu den Caprolactam- und Pentanamidpeaks.

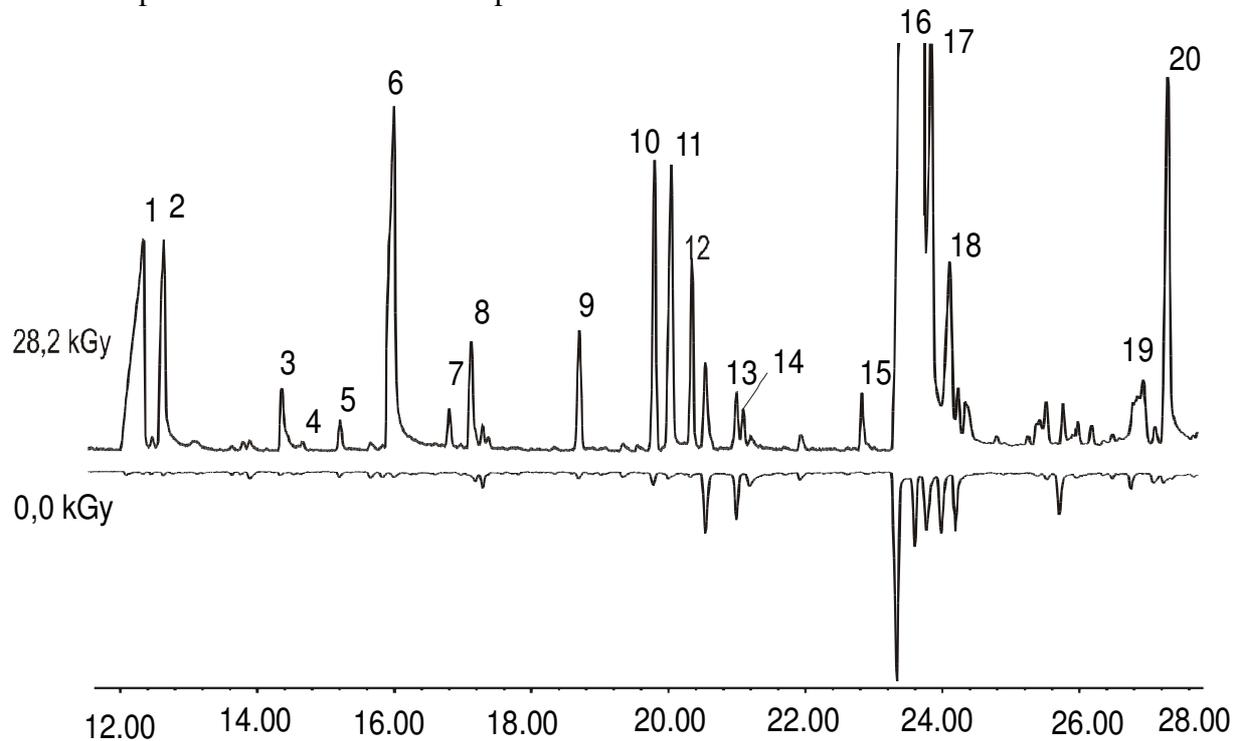


Abb. 3.2: Detailansicht der Radiolyseprodukte von PA 6

Teilchromatogramm (Rt.: 12-28 min) der Radiolyseprodukte von PA 6 (BASF Ultramid B35) einen Monat nach der Bestrahlung mit einer Bestrahlungsdosis von 28,2 kGy (oben) und unbestrahlte Probe zur Kontrolle (unten). Detaillierte Informationen über diese Radiolyseprodukte sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Versuchsparameter: TDS:200 (10)20; KAS: 30 -12-250(3) Spls. 1,5 min; GC :40(1,5)-5-184-20-240(5) Säule:RTX1701 F: 30 D: 0.8 b; Probe: 3x50 mm unbestrahltes und bestrahltes PA6-B35.

Die Radiolyseprodukte des bestrahlten PA 6 lassen sich nach ihrer funktionalen Gruppe wie folgt einteilen:

3.1.1.1 Amide

Die identifizierten Amide Formamid (Nr.1), Acetamid (Nr.3), Propanamid (Nr. 8), Butanamid (Nr.11), Pentanamid (Nr.16) und Hexanamid (Nr.19) (C1: Formamid bis C6: Hexamid) sind die wichtigsten Radiolyseprodukte des bestrahlten PA 6. Ihre Wichtigkeit liegt darin, dass sie als analytische Marker zum Nachweis bestrahlter Polyamide einbezogen werden können (s. 1.8.1. und 1.8.2). Auf der RTX1701-Säule eluieren diese Verbindungen in der Reihe nach Zunahme ihrer C-Atome. Gemäß ihres Peakflächenanteils lassen sich die Amide wie folgt ordnen:

Pentanamid > Formamid > Butanamid > Propanamid > Hexanamid > Acetamid.

Diese Verbindungen wurden sowohl mittels des Programms HP-Chemstation als auch durch Vergleichsubstanzen identifiziert (s. Anhang 3).

Auch Buchalla (1997, 1998, 2000) hat diese Verbindungen im bestrahlten PA 6 (BASF Ultramid B3S- Granulat) identifiziert. In Anhang. 4 werden die Spektren dieser Verbindungen dargestellt.

Neben diesen Amidern wurde das Amidderivat N-Butyl-formamid (Nr. 15) nachgewiesen und identifiziert. Szymanski und Truzkowski (1985) haben durch Untersuchung bestrahlter Oligomere der Aminocaprinsäure und PA 6 den Entstehungsmechanismus von Amidern in

den bestrahlten Polyamiden in Anwesenheit von Sauerstoff beschrieben (s. 1.12). Sie haben auch berichtet, dass die Hauptradiolyseprodukte des bestrahlten PA 6 die Amide sind, an zweiter Stelle kommen die Säuren, gefolgt von den Aldehyden. Von der Entstehung von Lactonen oder Pyrrolidinonen bzw. Pyridonen, die bei der vorliegenden Arbeit bei bestrahlten Polyamiden nachgewiesen wurden, war nichts zu entnehmen. Die Reihenfolge der Radiolyseprodukte nach ihrer Größe bei dieser Untersuchung ist folgende:

Amide ca. 75,5 % > Lactone 7,9 % > Säuren 6,6 % > Pyrrolidinone bzw. Pyridine 4,6 % (mit der RTX1701-Säule).

Die Aldehyde konnten mit der RTX1701-Säule bei KAS-Temperatur von 30 °C nicht nachgewiesen werden. Erst unter Kryokühlungsbedingungen (Senken der KAS Temperatur) wurden Butanal und Pentanal in sehr kleinen Mengen nachgewiesen (s. Abb. 3.6). Bei der Untersuchung von PA 6 mit der DB-Wax-Säule wurden bei KAS-Temperaturen von 30 °C Nonanal und Dekanal in kleinen Mengen nachgewiesen. Szymanski und Truzkowski (1985) begründeten die zu niedrige Menge an Aldehyde dadurch, dass die entstandenen Aldehyde weiter Oxidationsreaktionen zu Säuren durchlaufen (s.1.12).

Tabelle 3.1 Radiolyseprodukte von PA 6 (Ultramid B35) einen Monat nach der Bestrahlung mit 28,2 kGy (s. Abb. 3.2). Die Untersuchungen sind mit der RTX1701-Säule durchgeführt.

Nr. ^a	Rt.	Substanz	MW ^b	Molekular- Formel	Char.- Ion ^c	Qual. ^d	PF ^e		Quotient ^f	% ^g
							0,0 kGy	28,2 kGy		
1	12,45	Formamid	45	CH ₃ NO	45	90	Spuren	138	-	4,5
2	12,8	Butansäure	88	C ₄ H ₈ O ₂	42,60,73,88	91	-	68,9	-	2,2
3	14,58	Acetamid	59	C ₂ H ₅ NO	44,59	90	Spuren	19	-	0,6
4	14,92	Hexannitril	97	C ₆ H ₁₁ N	41,54,68,82,96	86	Spuren	2,5	-	0,1
5	15,47	2-Butanon	72	C ₄ H ₈ O	43,57,72	64	1,5	7,2	4,8	0,2
6	16,14	Pentansäure	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	60,73	90	-	134,2	-	4,4
7	16,89	Pentandial (Glutaral)	100	C ₅ H ₈ O ₂	44,57,72,82	76	-	10,2	-	0,3
8	17,32	Propanamid	73	C ₃ H ₇ NO	44,57,72,73	90	2,1	28	13,3	0,9
9	18,96	Butyrolacton	86	C ₄ H ₆ O ₂	42,56,86	86	2,2	27,3	12,4	0,9
10	20,05	Gamma Valerolacton	100	C ₅ H ₈ O ₂	41,56,85,100	91	4,6	62,2	13,5	2,0
11	20,27	Butanamid	87	C ₄ H ₉ NO	44,59,72,87	91	Spuren	64,2	-	2,1
12	20,59	Unbekannt	115		43,71,115		Spuren	39,5	-	1,3
13	21,09	Acetophenon	120	C ₈ H ₈ O	43,51,77,105,120	97	6,3	13,6	2,2	0,4
14	21,19	Unbekannt	87		43,44,59,87		-	8,8	-	0,3
15	23,11	N-Butyl-formamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	46,58,72,86,101	91	-	11,4	-	0,4
16	23,82	Pentanamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	44,54,72,86,101	91	78,4	2054	26,2	66,7
		Tridekan	184	C ₁₃ H ₂₈	Coeluiert mit Pentamid					
17	24,1	Delta Valerolacton	100	C ₅ H ₈ NO	42,56,70,100	86	22,5	154,7	6,9	5,0
18	24,32	3,4- Dihydro-2- pyridon	97	C ₅ H ₇ NO	43,54,68,97	86	22	54	1,7	0,5
19	27,12	Hexanamid	115	C ₆ H ₁₃ NO	44,59,72,86,115	83	-	22,8	-	0,7
20	27,77	1-Etheny-2- pyrrolidinon ##	111	C ₆ H ₉ NO	56,68,82,111	76	4,4	126,5	28,8	4,1
21	31,3	Unbekannt	127		42,55,84,99,127		-	68,5	-	2,2

a: Peaknummer in Abbildung 3.2 b: Molekulargewicht der identifizierten Substanz

c: Charakteristisches Ion des Spektrums der jeweiligen Substanz

d: Qualität der Übereinstimmung der unbekannt Verbindung mit der Referenz der Chemstation

e: Die Peakfläche (PF) in Million der unbestrahlten (0,0 kGy) u. bestrahlten (28,2 kGy) Proben.

f: Quotient = PF der bestrahlten Proben / PF der unbestrahlten Proben. Er gibt an, wie sich die PF durch die Bestrahlung verändert. (-) bedeutet, dass die Verbindung nur in der bestrahlten Probe nachgewiesen wurde.

g: Prozentualanteil der einzelnen Radiolyseprodukte zu den gesamten Radiolyseprodukten

##. Siehe Anhang 5

3.1.1.2 Lactone

Bei den bestrahlten Proben des PA6 wurden drei Lactone identifiziert und zwar Butyrolacton (Nr. 9), Gamma Valerolacton (Nr.10) und Delta Valerolacton (Nr.17).

Lactone sind in den unbestrahlten Proben in Spuren vorhanden, jedoch nimmt durch die Bestrahlung ihre Peakfläche signifikant zu. Lactone als Radiolyseprodukte treten bei allen bestrahlten Polyamiden, die untersucht wurden (s. Tabelle 2.2), auf. Delta Valerolacton wurde nicht bei Trogamid und PA 12 nachgewiesen. Daher können Lactone neben Amiden als analytische Marker zum Nachweis bestrahlter Polyamide herangezogen werden. Über ihren Entstehungsmechanismus in bestrahlten Polyamiden wurde nichts in der Literatur erwähnt.

3.1.1.3 Säuren

Aliphatische Säuren (C1–C5) wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butansäure und Pentansäure wurden im bestrahlten PA 6 identifiziert. Bei einer KAS-Temperatur von 30 °C bei dem Einsatz der RTX1701-Säule konnten nur Butansäure und Pentansäure identifiziert werden (s. Tabelle 3.1 u. Abb. 3.2). Erst unter Kryokühlungsbedingungen (KAS-Temperatur: 0,0 °C, -40 °C, -80 °C) sind Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure nachweis- und identifizierbar (s. Abb.3.6). Bei dem Einsatz der DB-Wax-Säule unter KAS-Temperatur von 30 °C lassen sich alle oben genannten Säuren außer Ameisensäure deutlich identifizieren (s. Abb. 3.3, Abb.3.6 u. Tabelle 3.2).

Bei einer KAS-Temperatur von -80 °C wird die Sensitivität des Systems für Ameisensäure erhöht und dadurch die Identifizierung von Ameisensäure ermöglicht. Die bedeutenden Säuren sind die Butansäure und Pentansäure, da sie in relativ größerer Menge durch die Bestrahlung entstanden.

3.1.1.4 Pyrrolidinone und Pyridone:

Pyrrolidinone und Pyridone wurden in den unbestrahlten sowie in den bestrahlten Proben identifiziert. Deren Peakflächen werden durch den Einfluss der Bestrahlung vergrößert. Ein Mechanismus, der die Entstehung von Pyrrolidinonen und Pyridonen bei der Herstellung von unbestrahltem PA 6 oder durch ihre Bestrahlung erklären kann, ist nicht bekannt. Nur Runge und Taeger (1976) berichten über die Entstehung von Pyrrolidinonen aus Gamma-Aminocarbonsäure und von Pyridonen aus Delta-Aminocarbonsäure durch Zyklisierung bei höherer Temperatur bei der Herstellung von Polyamid. Die Carboxylgruppe der Aminocarbonsäure ist durch den Resonanzeffekt relativ stabil und benötigt zur Aktivierung höhere Temperatur. Bei solch höherer Temperatur findet häufig Zyklisierung statt Polymerisation statt. Daher wird die Herstellung von Polyamiden außer Polyamid 7 und Polyamid 11, aus Lactam-Monomeren, nicht aber aus Aminocarbonsäure durchgeführt. Diese Verbindungsklasse könnte wie die Amide und Lactone als Marker für den Nachweis von bestrahltem Polyamid verwendet werden.

Es wurde die Verbindung 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon, (Nr. 20) als Pyrrolidinon bei bestrahltem PA 6 identifiziert. Diese Verbindung ist in unbestrahlten sowie in bestrahlten Proben nachzuweisen. Nach der Bestrahlung nimmt ihre Peakfläche deutlich zu. Die Peakfläche dieser Verbindung ist die Größte von allen identifizierten Pyridonen und Pyrrolidinonen, und somit ist 1-Ethenyl -2-pyrrolidinoneines der bedeutenden Radiolyseprodukte der PA6, ebenso wie Pentanamid, Formamid, und Pentansäure.

Als Pyridon wurde die Verbindung 3,4-Dihydro-2-Pyridon (Nr.18) identifiziert. Diese Verbindung ist in unbestrahlten sowie in bestrahlten Proben nachzuweisen. Jedoch vergrößert sich die Peakfläche durch die Bestrahlung

3.1.1.5 Alkane

Es wurde Tridekan in kleinen Mengen in den unbestrahlten Proben nachgewiesen. Bei den bestrahlten Proben coeluiert Tridekan mit Pentanamid. Da der Peak von Pentanamid im Vergleich zu dem Peak von Tridekan zu groß ist, war es schwer, den Tridekanpeak in der bestrahlten Probe nachzuweisen.

3.1.1.6 Sonstige Radiolyseprodukte

Neben den oben genannten Gruppen wurden einige Verbindungen, die zu anderen Klassen zugeordnet werden können, identifiziert. Die meisten dieser Verbindungen sind in Spuren bzw. in relativ kleinen Mengen in unbestrahlten Proben nachgewiesen. Durch die Bestrahlung wurde ihre Peakfläche vergrößert. Einige Verbindungen wurden nur in den bestrahlten Proben nachgewiesen. Als aliphatische Dialdehyde wurde die Verbindung Pentandial (Glutaral) (Nr.7) nur in den bestrahlten Proben identifiziert. Als aliphatische Ketone wurden 2-Butanon (Nr.5) in den unbestrahlten Proben nachgewiesen, und in den bestrahlten Proben vergrößerte sich die Peakfläche durch die Bestrahlung. Als aromatische Keton wurde Acetophenon (Nr.13) in den unbestrahlten sowie in den bestrahlten Proben identifiziert. Durch die Bestrahlung verdoppelte sich die Peakfläche. Als Nitrile wurde die Verbindung Hexannitril (Nr. 4) nur in den bestrahlten Proben in kleinen Mengen nachgewiesen. Auch Buchalla (1997, 2000) berichtet von Nachweisen dieser Verbindung in den bestrahlten Proben von PA 6. Zudem wurde Pentannitril erst bei Absenkung der KAS-Temperatur in den bestrahlten Proben in kleinen Mengen nachgewiesen (s. Abb. 3.5).

3.1.1.7 Unbekannte Verbindungen

Bei PA 6 konnten drei Verbindungen, nämlich Nr. 12, Nr. 14 und Nr. 21, nicht identifiziert werden. In den bestrahlten Proben sind diese Verbindungen in unterschiedlichen Mengen entstanden. Die bedeutenden Verbindungen der unidentifizierten Verbindungen sind die Verbindung Nr. 21 und Nr. 14. Sie wurden in relativ großen Mengen nachgewiesen. In den unbestrahlten Proben wurde nur die unbekannte Verbindung Nr. 12 in Spuren nachgewiesen. In Abb. 3.3 sind die Spektren der unbekannt Verbindungen Nr.12, Nr. 14 und Nr. 21 dargestellt.

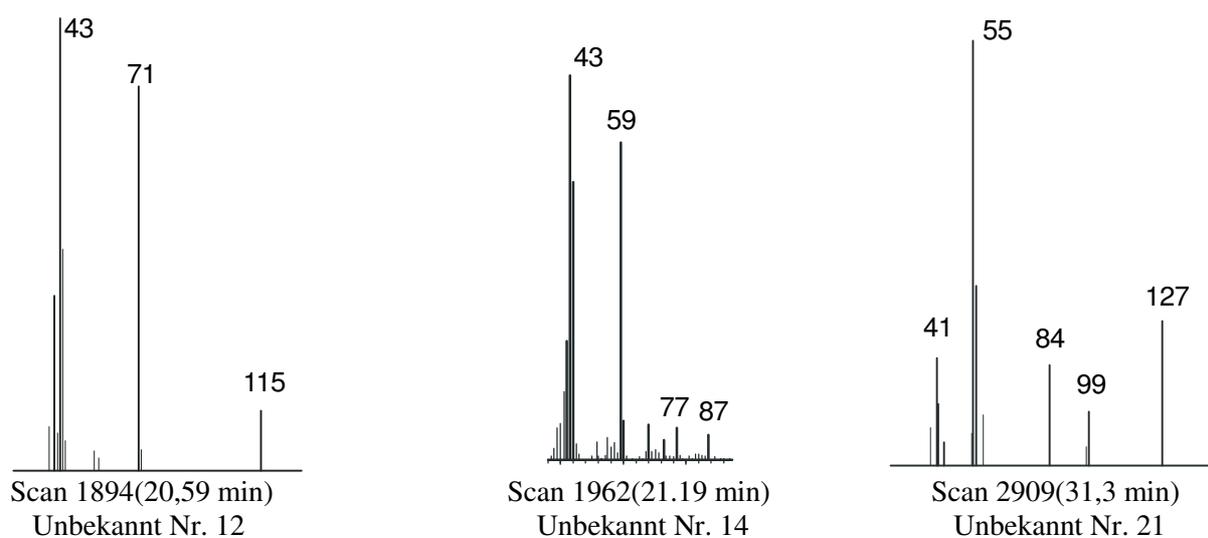


Abb. 3.3 Spektren der unidentifizierten Verbindungen in bestrahltem PA 6

3.1.2 Untersuchung von PA 6 mit der polaren DB-Wax-Säule und Vergleich mit den Ergebnissen der RTX1701-Säule

Wie im Fall der Untersuchung mit der RTX1701-Säule wird das Chromatogramm des bestrahlten PA6 mit der DB-Wax-Säule von dem Caprolactampeak und dem Pentanamidpeak geprägt. Neben den 21 Verbindungen, die mit der RTX1701-Säule nachgewiesen wurden, wurden mit der DB-Wax-Säule weitere zusätzliche zwölf Verbindungen in kleinen Mengen nachgewiesen.

Tabelle 3.2 enthält detaillierte Informationen über Radiolyseprodukte, die bei der Untersuchung von PA 6 mit der DB-Wax-Säule identifiziert wurden. In der Tabelle ist auch mit angegeben, ob die jeweilige Verbindung auch mit der RTX1701-Säule nachgewiesen (+) bzw. nicht nachgewiesen (-) wurde. In Abb. 3.4 sind die ersten 29 Radiolyseprodukte, die mit der DB-Wax-Säule nachgewiesen wurden, dargestellt.

Wie in Abb. 3.4 ersichtlich ist, unterscheidet sich das Chromatogramm des PA 6 mit der polaren DB-Wax-Säule deutlich von dem Chromatogramm des PA 6 mit der mittleren polaren RTX1701-Säule.

Am Anfang des Chromatogramms des PA 6 mit der polaren DB-Wax-Säule sind die Alkane Undekan (Nr. 1), Dodekan (Nr. 3), Tridekan (Nr. 5) und Tetradekan (Nr. 6*) zu sehen. Aufgrund der unterschiedlichen Polarität zwischen der Säule und den Alkanen wurden sie nicht lange in der Säule retardiert, und daher erfolgt ihre Eluierung am Anfang des Chromatogramms. Diese Alkane wurden in den unbestrahlten Proben in kleinen Mengen nachgewiesen. Durch die Bestrahlung zeigten ihre Peakflächen eine leichte Zunahme. Die drei Alkane Undekan, Dodekan und Tetradekan konnten nur mit der DB-Wax-Säule nachgewiesen werden. Tridekan wurde sowohl mit der DB-Wax-Säule als auch mit der RTX1701-Säule nachgewiesen.

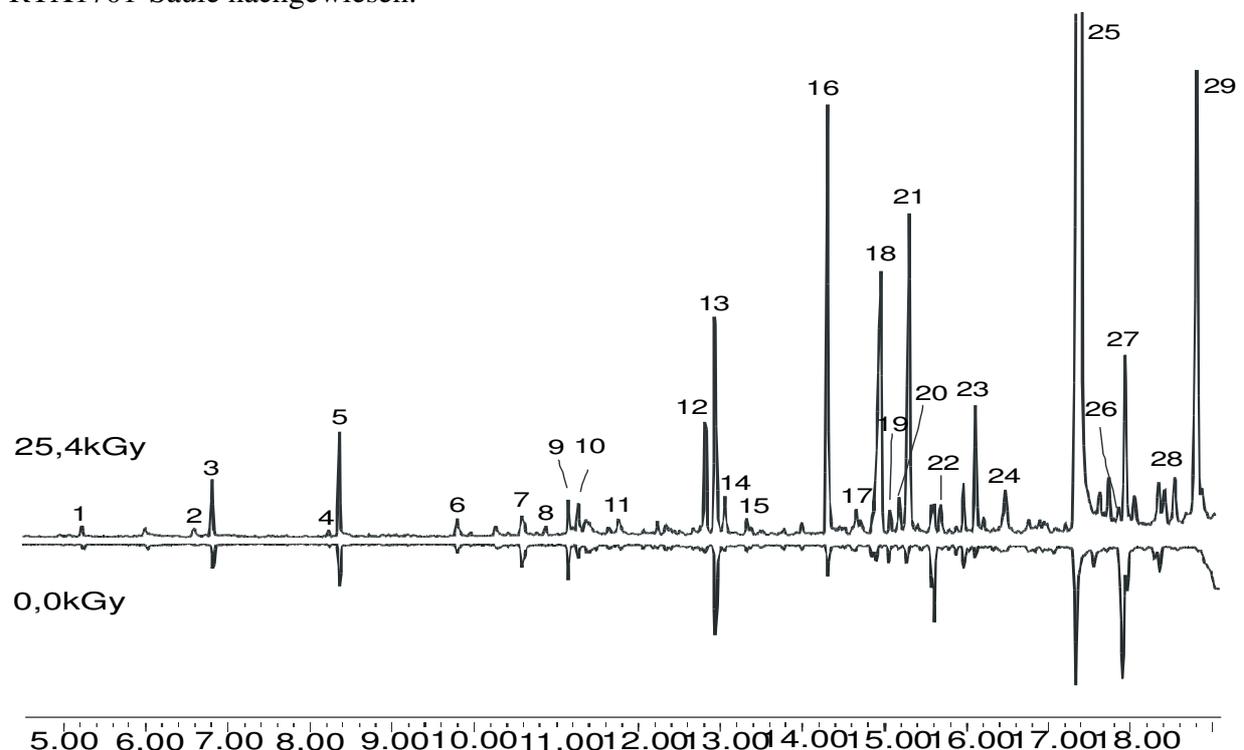


Abb.3.4: Radiolyseprodukte von PA 6 (BASF Ultramid B35) mit der DB-Wax-Säule.

Teilchromatogramm (Rt. 5-19.5 min) der Radiolyseprodukte von PA 6 (BASF Ultramid B 35) einen Monat nach der Bestrahlung mit einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy (oben). Unbestrahlte Probe zur Kontrolle (unten). Detaillierte Informationen über diese Radiolyseprodukte sind in Tabelle 3.2. enthalten.

Versuchsparameter: TDS:200 (10)25; KAS; 30-12-250(3) Spls 2,0; GC :40(2)-10-240(5); Säule: DB-Wax. F: 30 D: 0,8 b; Probe: PA6-B35.: unbestrahlte 3x50 mm (7,7 mg), bestrahlte 3x20 mm (2,3 mg) 25,4kGy.

Tabelle 3.2 Radiolyseprodukte von PA 6 (Ultramid B35) einen Monat nach der Bestrahlung mit 25,4 kGy (s. Abb. 3.4). Untersuchung mit der DB-Wax-Säule und Vergleich mit den Radiolyseprodukten bei der Untersuchung mit der RTX1701-Säule.

Nr.:	Rt.	Substanz	MW	Molekular- Formel	Qual.	PF/mg		RTX1701- Säule
						0,0 kGy	25,4 kGy	
1	5,41	Undekan	156	C ₁₁ H ₂₄	94	0,09	0,30	-
2	6,68	Cyclopentanon	84	C ₅ H ₈ O	64	-	0,06	-
3	6,99	Dodekan	170	C ₁₂ H ₂₆	94	0,39	1,13	-
4	8,41	Oktanal	128	C ₈ H ₁₆ O	90	0,03	0,14	-
5	8,54	Tridekan	184	C ₁₃ H ₂₈	94	0,58	2,39	-
6	9,98	Nonanal	142	C ₉ H ₁₈ O	91	0,13	0,42	-
*	10,01	Tetradekan	198	C ₁₄ H ₃₀	94	0,05	0,17	-
7	10,77	Essigsäure	60	C ₂ H ₃ NO	90	0,69	1,00	+*'
8	11,07	2-Butanon	72	C ₄ H ₈ O	64	0,09	0,31	+
9	11,33	2 Ethylhexanal	130	C ₈ H ₁₈ O	90	0,51	0,92	-
10	11,46	Dekanal	156	C ₁₀ H ₂₀ O	86	0,27	1,04	-
11	11,95	Pentandial (Glutaral)	100	C ₅ H ₈ O ₂	78	-	0,30	+
*		Propionsäure	74	C ₃ H ₆ O ₂		0,10	0,35	+*'
12	13,02	Gamma Valerolacton	100	C ₅ H ₈ O ₂	91	0,19	3,39	+
13	13,13	Butansäure	99	C ₄ H ₈ O ₂	91	0,23	0,57	+
14	13,24	Butyrolacton	86	C ₄ H ₆ O ₂	90	0,16	1,17	+
15	13,51	Acetophenon	120	C ₈ H ₈ O	94	0,13	0,43	+
16	14,48	Pentansäure	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	90	0,60	10,48	+
17	14,84	Acetamid	59	C ₂ H ₅ NO	86	0,12	0,78	+
18	15,13	Formamid	45	CH ₃ NO	90	0,31	11,52	+
19	15,25	2-(2-Butoxyethoxy) Ethanol	162	C ₈ H ₁₈ O ₃	90	0,29	0,61	-
20	15,37	Propanamid	73	C ₃ H ₇ NO	91	0,00	0,96	+
21	15,49	Delta Valerolacton	100	C ₅ H ₈ NO	91	0,36	3,39	+
22	15,87	N -Butyl-formamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	87	-	0,87	+
23	16,3	Butanamid	87	C ₄ H ₉ NO	91	0,23	3,13	+
24	16,67	Unbekannt	115,116		70	-	1,35	+
25	17,61	Pentanamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	94	3,25	110,70	+
26	18,08	2-Pyrrolidinon	97	C ₄ H ₇ NO	94	3,10	0,78	+
27	18,16	3,4-Dihydro-2-pyridon	97	C ₅ H ₇ NO	90	0,49	5,26	+
28	18,76	Hexanamid	115	C ₆ H ₁₃ NO	91	-	2,13	+
29	19,03	1-Ethenyl-2-pyrrolidinon,	111	C ₆ H ₉ NO	60	Spuren	15,91	+
30	20,2	Dekansäure	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	90	-	1,65	-
31	20,87	3-Methyl-2,5- pyrrolidinedion	113	C ₅ H ₇ NO ₂	86	-	4,35	-
32	21,24	Unbekannt	127,128			-	4,83	+
33	24,4	Phthalsäuredibutylester	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	95	0,13	1,04	-

Bemerkungen:

1-Zum deutlichen Vergleich der Peakflächen (PF) der Substanzen in den unbestrahlten (0,0 kGy) und den bestrahlten Proben wurde hier die Peakfläche in Millionen pro mg Probe angegeben, statt der absoluten Peakfläche wie bei der Untersuchung mit der RTX1701-Säule, da die Größe der unbestrahlten (7,7 mg) und bestrahlten (2,3 mg) Proben unterschiedlich war.

2- Bei der Untersuchung der bestrahlten Polyamide mit der DB-Wax-Säule eluieren Gamma-Valerolactone vor Butyrolacton im Unterschied zur Untersuchung mit der RTX1701-Säule. Dies passiert auch bei den Amiden, wobei Acetamid vor Formamid eluiert.

*: Die Verbindungen coeluieren mit der vorherigen Substanz.

+ bedeutet, dass diese Verbindung auch mit der RTX1701-Säule nachgewiesen wurde.

+*' bedeutet, dass diese Verbindung mit der Säule RTX1701 unter Kryokühlung nachgewiesen wurde.

Neben den Alkanen wurden vier Aldehyde, nämlich Oktanal (Nr. 4), Nonanal (Nr. 6), Ethylhexanal (Nr. 9) und Dekanal (Nr. 10), identifiziert. Diese Verbindungen sind nur mit der DB-Wax-Säule nachzuweisen und eluieren am Anfang des Chromatogramms. Diese Aldehyde sind wie die Alkane in unbestrahlten Proben in kleinen Mengen nachzuweisen, und durch die Bestrahlung nehmen ihre Mengen leicht zu.

Die Cycloketon Verbindung Cyclopentanon (Nr. 2) wurde auf der DB-Wax-Säule in einer kleinen Menge in den bestrahlten Proben nachgewiesen. Diese Verbindung ist auch in Spuren in den bestrahlten Proben mit der RTX1701-Säule vor dem Formamid eluiert (Sie wurde in der Tabelle 3.1 nicht aufgeführt, da sie nur in Spuren vorgekommen ist.). Da ihre Menge zu gering (im Spurenbereich) war, war es schwer, sie zu identifizieren. Aber durch Vergleich des Spektrums auf beiden Säulen wurde festgestellt, dass es sich bei dem vor dem Formamidpeak eluierten Peak um Cyclopentanon handelt.

Es wurde auch die Verbindung 2-(2-Butoxyethoxy) Ethanol (Nr.19) in den unbestrahlten und in den bestrahlten Proben nachgewiesen. Ihre Menge zeigt nach der Bestrahlung eine leichte Zunahme.

Als Säure wurde die Verbindung Dekansäure (Nr. 30) nur in der bestrahlten Probe nachgewiesen. Als Pyrrolidinone wurden zwei Verbindungen, nämlich 2-Pyrrolidinon (Nr. 26) und 2,5 Pyrrolidinedion-3 Methyl (Nr. 31), nachgewiesen. Ihr Nachweis erfolgte sowohl in bestrahlten als auch in unbestrahlten Proben. Ihre Menge war aber in den bestrahlten Proben stark reduziert. Die Menge dieser Substanzen liegt auf der RTX1701-Säule im Spurenbereich. Daher wurden sie in der Tabelle 3.1 nicht berücksichtigt. Die Verbindung 3-Methyl-2,5-pyrrolidinon wurde nur in den bestrahlten Proben und in kleinen Mengen nachgewiesen.

Als Weichmacher wurde die Verbindung Phthalsäuredibutylester (Nr. 33) in den unbestrahlten und in den bestrahlten Proben nachgewiesen. Ihre Konzentration zeigt eine leichte Zunahme nach der Bestrahlung. Die Zugabe von Weichmacher bei der Herstellung von PA 6, PA 66 und PA 6,66 ist nicht üblich. Vermutlich handelt es sich die Nachweis von Weichmacher bei diesen Produkten um Verunreinigung

3.1.3 Untersuchung mittels Kryokühlung

Die in den Tabellen 3.1 und 3.2 aufgeführten Radiolyseprodukte wurden bei einer KAS-Temperatur von 30 °C identifiziert. Durch Absenkung der KAS-Temperatur auf 0,0 °C, -40 °C, und -80 °C konnten mit der RTX1701-Säule weitere leicht flüchtige Verbindungen nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die einen niedrigen Siedepunkt haben und damit am Anfang des Chromatogramms (bis Rt. 12,40 min) eluieren (s. Abb.3.5). Diese Verbindungen waren bei der KAS-Temperatur von 30 °C nicht nachweisbar oder kamen nur in Spuren vor. Erst bei einer KAS-Temperatur von 0,0 °C wurden die Verbindungen Hexan (Nr.2), Butanal (Nr.4), Benzol (Nr.5), Ameisensäure (Nr.6), Pentanal (Nr. 7), Essigsäure (Nr. 8), Propionsäure (Nr. 9) und Pentannitril (Nr. 10) in sehr kleinen Mengen nachgewiesen und identifiziert. Diese Verbindungen verhalten sich unterschiedlich bei weiterer Absenkung der Temperatur. Während die Peakflächen von Butanal, Pentanal und Pentannitril mit Absenken der Temperatur leicht zunehmen, nehmen die Peakflächen von Hexan und Propionsäure leicht ab. Benzol zeigt keine signifikante Veränderung in der Peakfläche. Ameisensäure zeigt ihre größte Peakfläche bei der KAS-Temperatur von -40 °C. Die Peakfläche von Essigsäure steigt mit Absenkung der KAS-Temperatur. Die Retentionszeit von Ameisensäure und Essigsäure verschiebt sich mit der Absenkung der KAS-Temperatur. Bei einer KAS-Temperatur von 0,0 °C eluieren beide Verbindungen vor dem Pentanal. Bei weiterer Absenkung der KAS-Temperatur rückt der Peak der Ameisensäure näher dem Peak von Pentanal, während der Essigsäurepeak nach dem Pentanalpeak eluiert.

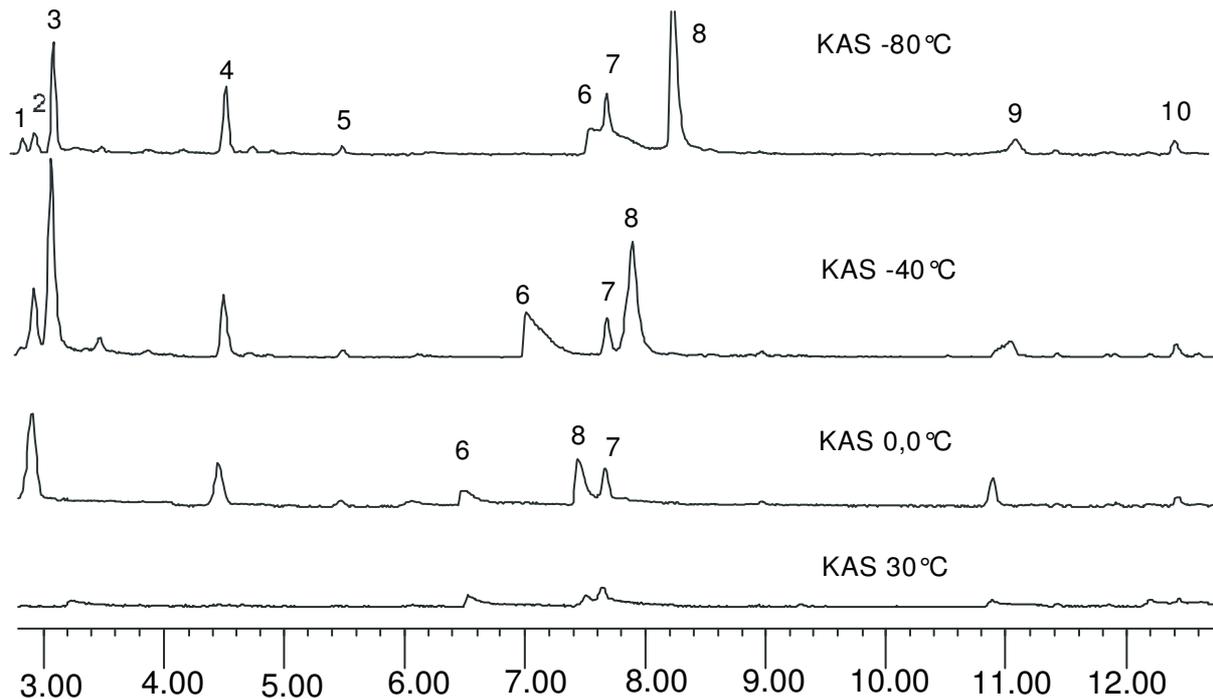


Abb. 3.5: Einfluss der Kryokühlung auf die Radiolyseprodukte des bestrahlten PA6-B35. Chromatogrammausschnitt (Rt. 3-12,40 min).

Versuchsparameter: TDS:200 (10)20; KAS; +30; 0.0; -40; -80-12-250(3) Spls (1,5); GC:40(3)-5-184-20-240(10)
Säule: RTX1701 F:30 D : 0,8 b; Probe: bestrahltes PA6-B35 ca. 3x25 mm Bestrahlungsdosis: 25,4 KGy

Die Radiolyseprodukte, die bei den Untersuchungen mit Kryokühlung erfasst wurden, sind:

- | | | | | |
|-----------------|-------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| 1- Aceton | 2- Hexan | 3- Metylenchlorid | 4- Butanal | 5- Benzol |
| 6- Ameisensäure | 7- Pentanal | 8- Essigsäure | 9- Propionsäure | 10- Pentannitril. |

Die Verbindung Nr. 3 Metylenchlorid ist in einer relativ großen Menge im Vergleich zu den anderen Verbindungen bei einer KAS-Temperatur von -40 °C nachgewiesen worden. Bei einer KAS-Temperatur von -80 °C wird die Konzentration kleiner.

Aceton (Nr.1) wurde erst bei der Temperatur von -80 °C und dann nur in kleinen Mengen nachgewiesen.

Dieser Versuch wurde nur an bestrahlten Proben durchgeführt. Daher kann nicht definitiv entschieden werden, ob es sich bei diesen Verbindungen tatsächlich um Radiolyseprodukte handelt, ob sie auch in den unbestrahlten Proben vorhanden sind oder sogar von evtl. Verunreinigungen im System herrühren. Um diese Unklarheit zu überwinden, wurden weitere Untersuchungen mit bestrahlten und unbestrahlten Proben mit der DB-Wax-Säule bei einer KAS-Temperatur von -80°C durchgeführt.

Bei diesen Versuchen konnten die Verbindungen Aceton, Metylenchlorid und Pentannitril weder in den unbestrahlten noch in bestrahlten Proben nachgewiesen werden. Die Verbindung Hexan wurde bei beiden Proben nachgewiesen, aber die Peakfläche ist nach der Bestrahlung kleiner ausgefallen. Die Verbindungen Butanal und Pentanal sind deutlich als Radiolyseprodukte zu erkennen. Butanal wurde in der unbestrahlten Probe in Spuren nachgewiesen. Nach der Bestrahlung hat sich ihre Peakfläche deutlich vergrößert. Pentanal wurde nur in den bestrahlten Proben in kleinen Mengen nachgewiesen.

Die Benzolverbindung wurde in beiden Proben in sehr kleinen Mengen nachgewiesen und ihre Peakfläche zeigt durch die Bestrahlung keine signifikante Veränderung. Dies könnte u.a. daran liegen, dass Benzol als Verunreinigung bei der Herstellung von Caprolactam verblieben

ist. Benzol ist der Ausgangsstoff für die Herstellung von Cyclohexan, welches zur Herstellung von Caprolactam eingesetzt wird.

Ameisensäure wurde in beiden Proben sehr deutlich und in relativ größeren Mengen nachgewiesen. Durch die Bestrahlung hat sich ihre Peakfläche verdoppelt. Essigsäure wurde in beiden Proben ebenso sehr deutlich und in relativ größeren Mengen nachgewiesen. Im Chromatogramm sieht der Peak der bestrahlten Probe kleiner aus als der der unbestrahlten. Dies liegt aber daran, dass die Menge der bestrahlten Proben kleiner als die der unbestrahlten war. Wenn man die Mengendifferenz der Proben berücksichtigt, stellt man eine leichte Zunahme der Peakfläche der Essigsäure nach der Bestrahlung fest.

Propionsäure wurde in beiden Proben nachgewiesen. Ihre Peakfläche zeigt eine leichte Zunahme nach der Bestrahlung. Essigsäure und Propionsäure konnten bereits bei der Untersuchung mit der DB-Wax-Säule bei einer KAS Temperatur von 30 °C nachgewiesen werden (s. Tabelle 3.2).

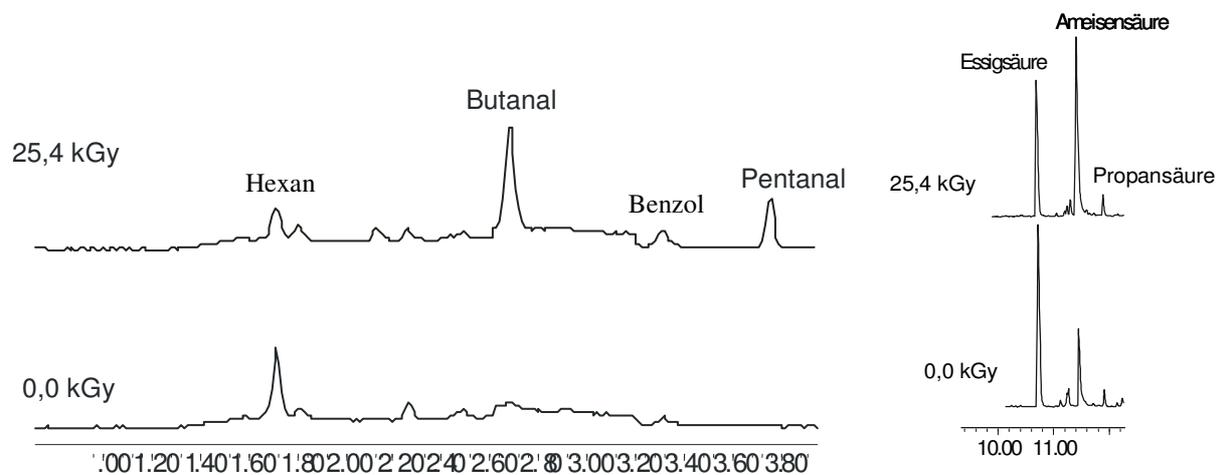


Abb. 3.6: Einfluss der Kryokühlung (KAS-Temperatur von -80 °C) auf die leicht flüchtigen Radiolyseprodukte des bestrahlten PA6-B35, 25,4 kGy mit der DB-Wax-Säule. Bestrahlte Proben im Vergleich mit unbestrahlten. Teilchromatogramm (Rt. ,8-4 min und 9,2-12,2 min): Versuchsparameter: TDS:200 (10)25; KAS; -80-12-250(3) Spls.(1,5) ; GC:40(2)-10-240(10); Säule: DB-Wax. F: 30 D: 0,8 b; Probe: PA6-B35 unbestrahlt (4,2 mg). Bestr. 25,4 KGy (3,2 mg).

Der Nachweis der Aldehyde Butanal und Pentanal erfolgte nur unter Kryokühlungsbedingungen und in sehr kleinen Mengen, während der Nachweis von Säureverbindungen, z.B. Butansäure und Pentansäure, in größeren Mengen und unter Raumtemperatur zu erbringen war. Dies kann daran liegen, dass sich die entstandenen Aldehyde durch weitere Oxidation in Säure umwandeln. Das gleiche Ergebnis haben auch Szymanski und Truzkowski (s. 1.12) erhalten.

3.1.4 Caprolactam-Problematik

Bei der Herstellung von PA 6 bleiben ca. 10 % Caprolactam als Restmonomer im Schmelz. Trotz des Waschens des Schmelzes mit Wasser bei 95 °C bleiben im Polymer signifikante Mengen Caprolactam. Caprolactam ist eine relativ hochsiedende Verbindung. Daher wird bei der Analyse die Injektionsnadel durch die unvollständige Desorption von Caprolactam kontaminiert. Diese Probleme werden dadurch bewältigt, dass das TDS direkt nach Ablauf der Desorptionszeit der Polyamidprobe bei 300 °C (50 °C höher als die Desorptionstemperatur von KAS) unter Heliumgasfluss von 20 ml/min für ca. 30 min beheizt wird.

3.1.5 Weitere Untersuchungen

Neben-Reaktionsprodukte bei der Herstellung von PA 6 und PA 66 sind die sog. Oligomere. Sie sind einer homologen Reihe von Verbindungen, die sich voneinander in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden, und können daher mit den entsprechenden Methoden extrahiert und getrennt werden. Man unterscheidet zwischen zwei Oligomerenarten: einerseits die linearen Oligomere, die als Anfangsstufen in der Polykondensation bzw. als Zwischenprodukte der Bildung längerer Ketten betrachtet werden sowie die zyklischen Oligomere andererseits, die durch intramolekulare Reaktion aus Kettenmolekülen entweder durch zyklisierende Kondensation oder durch zyklisierende Abspaltung vom Kettenende entstehen. Die vorliegenden Untersuchungen von PA 6 wurden bei einer TDS-Temperatur von 200 °C durchgeführt. Eine Temperatur, die unter der Schmelztemperatur des Polymers (200 °C) liegen sollte. Die Oligomere von PA 6 besitzen einen höheren Schmelzpunkt als das Polymer selbst. Der Schmelzpunkt von Dimer beträgt 347 °C und von Trimer 247 °C. Daher konnten bei der TDS-Temperatur von 200 °C keine Oligomere nachgewiesen werden.

Die Oligomere von PA 6, PA 66 und PA 6,66 wurden nur in den unbestrahlten Proben untersucht. Barkby und Lawson (1993) haben zyklische Oligomere (bis Nonamer) von zwei PA 6-Folien (15 µm und 80 µm dick) nach der Migration in siedendem Wasser identifiziert und quantifiziert. Die Konzentration der gesamten Oligomere in der PA 6-Folie beträgt 2,7 mg/dm² in der dünnen Folien (15 µm) und 10,3 mg/dm² in der dickeren Folien (80 µm). Timothy H. Begley (1995) u. a. haben die Oligomere in PA 6, PA 66 und PA 6,66, die als Beutel für das Braten von Lebensmitteln in Öfen verwendet werden, identifiziert und quantifiziert. In PA 6 wurden Oligomere bis Heptamer, in PA 66 bis Tetramer identifiziert. In PA 6, 66 haben sie ebenso Dimere des PA 66 und Tetramere des PA 6 identifiziert. Die Konzentration jedes Oligomers liegt bei ca. 1 mg /g. Die totale Konzentration der Oligomere aus einem Beutel aus PA 6,66 nach der Migration in Öl beträgt 15,5 ppm oder 11,9 µg/cm². Dies beträgt 43 % der Konzentration, die im Verpackungsmaterial vorhanden ist. Soto-Valdez (1997) hat Monomere (Caprolactam) und Oligomere (bis Heptamer) der PA 6 und Oligomere (bis Tetramer) der PA 66 in MRBs („microwave-and-roasting-bags“) aus PA 6 und PA 66 identifiziert und quantifiziert. Er berichtet auch, dass 41,8 % der quantifizierten Mengen der Monomere und Oligomere in Olivenöl (bei 175 °C für eine Stunde) migrierten und die Gesamtmigration dieser Verbindungen 0,916 mg/dm² beträgt. Untersuchungen der Oligomere von bestrahlten Polyamiden sind nicht in der Literatur zu finden. Daher es ist notwendig, solche Versuche durchzuführen, um herauszufinden, welche Oligomere in den bestrahlten Polyamiden nach der Bestrahlung vorkommen bzw. welchen Einfluss die Gamma-Bestrahlung auf die Entstehung dieser Verbindungen hat. Als analytische Methode eignet sich LC-MS, und als Vorlage für solche Versuche könnte die Arbeit von Buchalla (2006) genommen werden. Er hat die Oligomere in Gamma-bestrahlten Proben der Polyethylenterephthalat (PET) mit LC-MS charakterisiert.

3.2 Polyamid 66

Die Verwendung von PA 66 in Europa liegt nach PA 6 (s. 1.3.1) an zweiter Stelle. Deshalb wurde entschieden, das PA 66 zu untersuchen. Des weiteren ist PA 66 ein Homopolyamid, das die gleiche Methylengruppenzahl zwischen den Amidgruppen besitzt wie PA 6, wobei aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsverfahren (Polykondensationsverfahren bei PA 66 und hydrolytische Polymerisation bei PA 6) beim Fortschreiten in Richtung der Kette jede Amidgruppe gegenüber der folgenden um 180 °C verdreht ist, während alle Amidgruppen bei PA 6 beim Fortschreiten in Richtung der Kette gleichgerichtet sind. Deshalb sollte herausgefunden werden, in wieweit diese Strukturverschiedenheit die Art und die Menge der Radiolyseprodukte, die bei der Bestrahlung entstehen, beeinflusst.

Abb. 3.7 zeigt das Fingerabdruck-Chromatogramm des bestrahlten PA 66 (Ultramid A4 von BASF, 28,2 kGy, 12 Tage nach der Bestrahlung). Wie aus diesem Chromatogramm ersichtlich ist, unterscheiden sich die Radiolyseprodukte des Fingerabdruck-Chromatogramms von PA 66 von denen von PA 6 (s. Abb. 3.1 und Abb. 4.5) sehr deutlich dadurch, dass die Hauptradiolyseprodukte, ausgenommen Caprolactam, nicht wie bei PA 6 das Pentanamid (das bei PA 66 an fünfter Stelle liegt) ist, sondern eine undefinierte Substanz (Unbekannt Nr. 20). An zweiter Stelle liegt das Pentanal, das bei PA 6 erst deutlich bei Absenkung der KAS-Temperatur auf – 40 °C nachzuweisen ist (s. Abb. 3.5). An dritter Stelle liegt die Verbindung Pentansäure, die bei PA 6 an vierter Stelle liegt. Danach kommt Unbekannt (Nr. 27), Pentanamid und Formamid. Formamid liegt bei PA 6 an dritter Stelle. Der Rest der Radiolyseprodukte stimmt zum Teil mit den Radiolyseprodukten von PA 6, aber mit unterschiedlichen Peakflächengrößen überein, wie z.B. im Fall der Amidverbindungen Acetamid, Propanamid, Butanamid, und der Lactonverbindungen Butyrolacton, Gamma Valerolacton und Delta Valerolacton. Diese Unterschiedlichkeiten in der Art der Verbindungen und der Menge der Verbindungen in den beiden Polymeren, die als homolytische Polymere zu betrachten sind, liegt vermutlich darin, dass die beiden Polymere aufgrund ihrer unterschiedlichen Strukturelemente (s. 1.1) unterschiedlichen Degradationsmechanismen unterliegen.

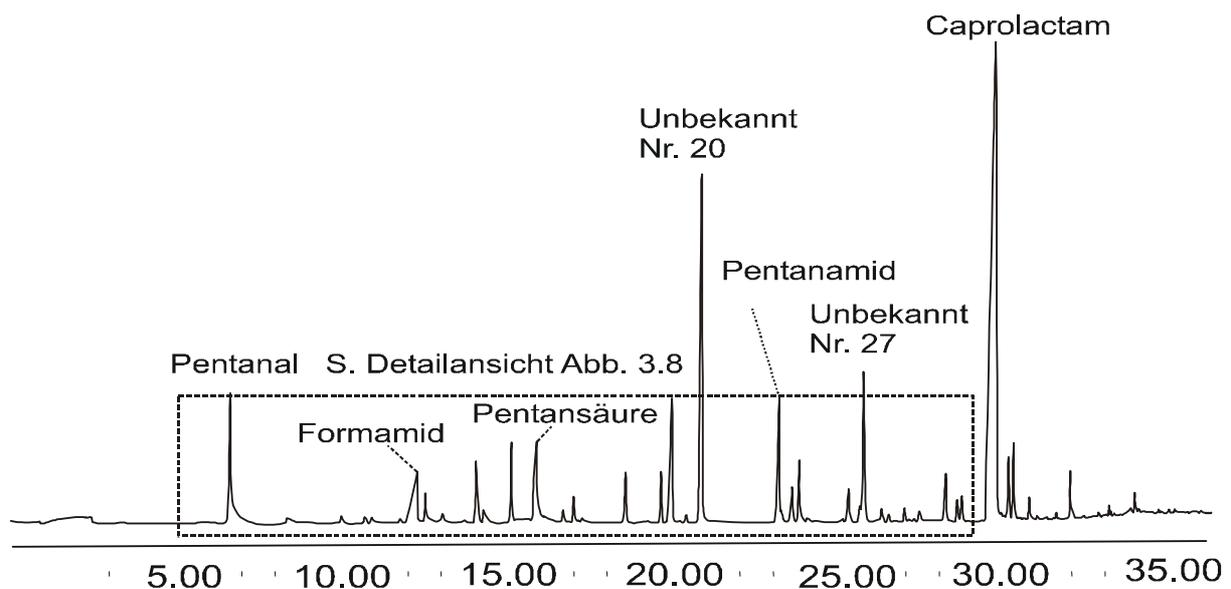


Abb. 3.7: Fingerabdruck-Chromatogramm des bestrahlten PA 66.
(BASF Ultramid A 4, 28,2 kGy, 12 Tage nach der Bestrahlung, mit der RTX1701-Säule)

Abb. 3.8 und Tabelle 3.3 geben detaillierte Informationen über die Radiolyseprodukte von PA 66, wie beispielsweise, ob die Verbindungen in den unbestrahlten Proben nachgewiesen sind und wie die Peakgröße der Radiolyseprodukte durch die Bestrahlung beeinflusst wurde. Die Radiolyseprodukte von bestrahlten PA 66 lassen sich nach ihren Funktionalgruppen in die folgenden Gruppen einteilen:

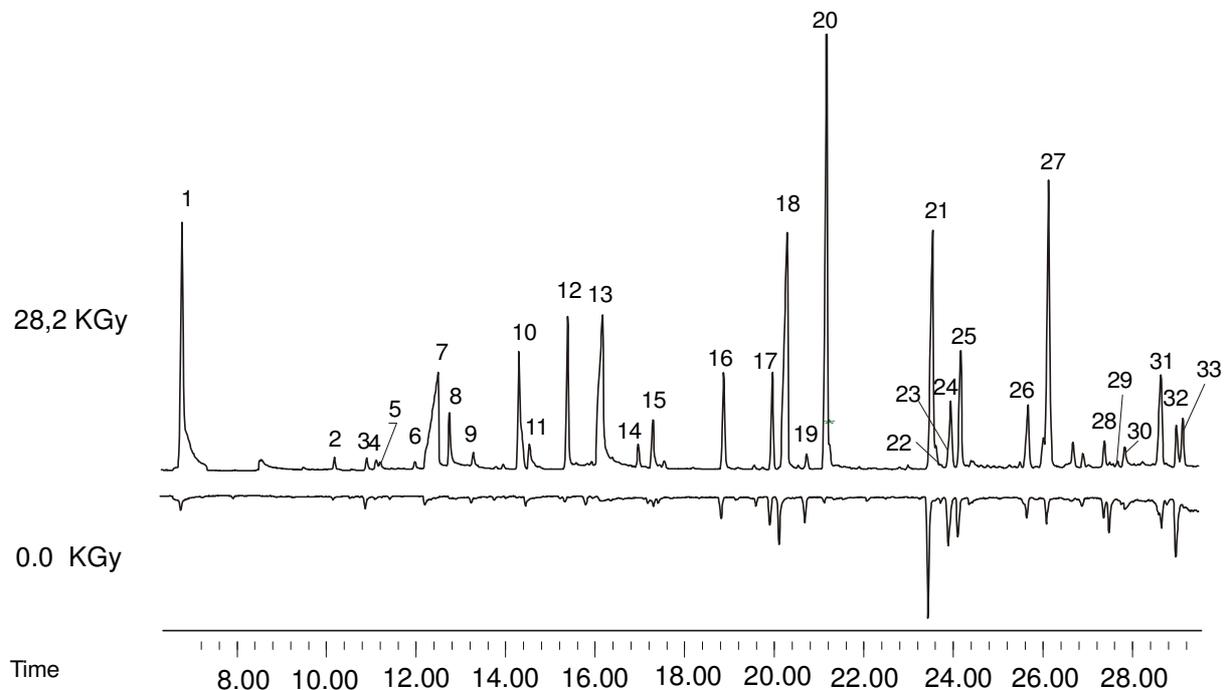


Abb. 3.8: Detailansicht der Radiolyseprodukte von PA66

Teilchromatogramm (Rt.: 6-29.6 min) der Radiolyseprodukte von PA 66 (Ultramid A4) zwölf Tage nach der Bestrahlung mit 28,2 kGy (oben) im Vergleich mit der unbestrahlten Probe (0.0 kGy) (unten). Die Untersuchung ist mit der RTX1701-Säule durchgeführt worden.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20-KAS:30-12-250(3)Spl1,5- GC:40(1.5)-5-184-20-250(5)

Säule: RTX1701 F: 30 D: 0.8 b Probe: PA 66 (Ultramid A4 ca 3x50 mm)

3.2.1 Amide

Amide bei PA 66 bleiben wie bei PA 6 ein wichtiges Merkmal der Radiolyseprodukte, obwohl ihre Peakgröße in PA 66 im Vergleich zu der Peakgröße in PA 6 relativ kleiner ist. Bei PA 66 konnten nur fünf Amide mit der RTX1701-Säule (C1: Formamid bis C5: Pentanamid), statt sechs Amidverbindungen wie bei PA 6 identifiziert werden. Sie eluieren in der Reihe nach Zunahme der C-Atome. Hexanamid coeluiert vermutlich mit dem Peak Nr. 27 in kleinen Mengen. Hexanamid lässt sich gut mit der DB-Wax-Säule in den bestrahlten Proben und in kleinen Mengen nachweisen.

Gemäß ihrem Peakflächenanteil lassen sich die Amide anders als bei PA 6 (s. 3.1) folgendermaßen ordnen:

Butanamid > Pentanamid > Formamid > Propanamid > Acetamid > Hexanamid.

Die Veränderung der Größe der Amide und daher ihrer Reihenfolge bei bestrahltem PA 66 im Vergleich zu der Größe und der Reihenfolge in PA 6 deutet daraufhin, wie es auch vorher erwähnt wurde, dass die Entstehung der Radiolyseprodukte bei PA 66 anderen Mechanismen als bei PA 6 unterliegen könnte

Tabelle 3.3: Radiolyseprodukte von PA 66 (BASF Ultramid A4), zwölf Tage nach der Bestrahlung mit 28,2 kGy, Die Untersuchungen sind mit der RTX1701-Säule durchgeführt.

Nr. ^a	Rt.	Verbindung	MW ^b	Molekular-Formel ^c	Qual. ^d	PF ^e		Quotient ^f
						0,0 kGy	28,2 kGy	
1	6,77	Pentanal	86	C ₅ H ₁₀ O	83	3,8	241,5	63,6
2	10,18	Hexanal	100	C ₆ H ₁₂ O	91	Spuren	6,8	-
3	10,9	Cyclopentanon	84	C ₅ H ₈ O	91	3,2	6,8	2,1
4	11,11	Pentannitril	83	C ₅ H ₉ N	78	-	5,4	-
5	11,21	3-Ethyl-cyclopentan (?)	96	C ₇ H ₁₂	72	-	5,2	-
6	11,9	Cyclopentancarboxaldehyd	98	C ₆ H ₁₀ O	87	-	3,6	-
7	12,44	Formamid	45	CH ₃ NO	90	-	165,9	-
8	12,71	Butansäure	88	C ₄ H ₈ O ₂	90	-	42,4	-
9	13,27	2-Cyclopenten-1- on (?)	82	C ₅ H ₆ O	91	1,5	12,1	8,1
10	14,31	Formylcyclopenten	96	C ₆ H ₈ O	91	-	83,3	-
11	14,49	Acetamid	59	C ₂ H ₅ NO	90	2,4	17,3	7,2
12	15,27	2-Butanon	72	C ₄ H ₈ O	80	-	76,7	-
13	16,1	Pentansäure	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	90	-	196,3	-
14	16,94	Pentandial (Glutaral)	100	C ₆ H ₈ O ₂	80	-	10,9	-
15	17,25	Propanamid	73	C ₃ H ₇ NO	90	Spuren	27,7	-
16	18,84	Butyrolacton + Unbekannt	86	C ₄ H ₆ O ₂	87	5,3	56,6*	10,7
17	19,92	Gamma- Valerolacton	100	C ₅ H ₈ O ₂	95	6,6	50,5	7,7
18	20,26	Butanamid	87	C ₄ H ₉ NO	91	12,7	222	17,5
19	20,68	Nonanal	91	C ₉ H ₁₈ O	91	6,5	8,6	1,3
20	21,19	Unbekannt	?	?	?	1,4	471,8	337,0
21	23,53	Pentanamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	91	29,3	179	6,1
22	23,73	Tridecan	184	C ₁₃ H ₂₈		1,2	Spuren	-
23	23,88	Decanal	156	C ₁₀ H ₂₀ O	91	7,3	6,1	0,8
24	23,94	Delta Valerolacton	100	C ₅ H ₈ O ₂	91	7,3	41,3	5,7
25	24,16	3,4-Dihydro-2-pyridon	97	C ₅ H ₇ NO	85	9,7	73,3	7,6
26	25,68	Dihydro-2,5-furandion	100	C ₄ H ₄ O ₃	80	-	45,7	-
27	26,14	Unbekannt	114/115		?	2,2	195,3	88,8
28	27,4	1-Ethenyl-2-pyrrolidinon-	111	C ₆ H ₉ NO	80	3,5	15,9	4,5
29	27,46	1,1-Bicyclopentyl-2-on (?)	152	C ₁₀ H ₁₆ O	87	8,35	1,4	0,2
30	27,8	2,5-Pyrrolidinedion (Succinimid)	99	C ₄ H ₅ NO ₂	64	2,9	4,5	1,6
31	28,6	3-Methyl -2,5-pyrrolidinedion	113	C ₅ H ₇ NO ₂	80	4,5	72,7	16,2
32	28,99	4- Probyl -piperidin	127	C ₈ H ₁₇ N	81	15,5	25,1	1,6
33	29,12	Unbekannt	100?		?	-	29,6	-
34	30,02	Caprolactam	113	C ₆ H ₁₁ NO	94	634,9	1631,2	2,6
35	30,56	Unbekannt	70 ?		72	-	74,1	-
36	30,71	N-Propyl-butanamid	129	C ₇ H ₁₅ NO	50	77,5	87,4	1,1
37	31,2	Unbekannt	127		?	4,5	19,3	4,3
38	32,45	Unbekannt	169		50	1,8	34	18,9
39	34,4	Phosphorsäuretributylester	266	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	91	7,3	15,6	2,1
40	37,64	Bis(2-methoxyethyl)-1,2-Benzoldicarboxylsäure	282	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	91	15,9	32,1	2,0

a: Peaknummer in Abbildung 3.8

b: Molekulargewicht der identifizierten Substanz

c: Molekular Formulare der Substanz d: Qualität der Übereinstimmung des Sp7ektrum der unbekanntten Verbindung mit der Referenz der Chemstation e: Die Peakfläche in Million der bestrahlten und unbestrahlten Probe f: Der Quotient von Peakfläche der bestrahlten/ Peakfläche der unbestrahlten Probe.

Quotientwert (>1) bedeutet, dass die Substanzmenge durch die Bestrahlung zunimmt.

Quotientwert (<1) bedeutet, dass die Substanzmenge durch die Bestrahlung kleiner wird.

Quotientwert (-) bedeutet, dass die Substanz nur bei der bestrahlten Probe identifiziert wurde.

*: Die Peakfläche des Butyrolactons ist wegen der Coelierung mit anderen unbekanntten Verbindungen größer als die der anderen Lactone.

3.2.2 Säuren

Die folgenden aliphatischen Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butansäure und Pentansäure, Hexansäure, Heptansäure, Oktansäure, Nonansäure und Dekansäure) wurden im bestrahlten PA 66 identifiziert. Mit der RTX1701-Säule und bei einer KAS-Temperatur von 30°C wurden Butansäure und Pentansäure nur in den bestrahlten Proben einfach und deutlich identifiziert (s. Abb. 3.8 und Tabelle 3.3). Die Säureverbindungen Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure wurden erst auf der polaren DB-Wax-Säule bei KAS-Temperaturen von 30°C und -80 °C identifiziert (s. Abb. 3.9). Diese Säuren wurden sowohl in den unbestrahlten als auch in den bestrahlten Proben nachgewiesen, aber ihre Peakflächen vergrößern sich leicht durch die Bestrahlung. Die Säureverbindungen Hexansäure bis zur Dekansäure wurden mit der DB-Wax-Säule bei einer KAS-Temperaturen von 30 °C sowie bei -80 °C sowohl bei den bestrahlten als auch bei den unbestrahlten Proben nachgewiesen, aber ihre Flächen sind im Spurenbereich vorhanden und bleiben unversehrt durch die Bestrahlung. Die Peakfläche der Säureverbindungen vergrößert sich bei Absenkung der KAS-Temperatur von 30 °C auf -80 °C. Da Butansäure und Pentansäure in großen Mengen in den bestrahlten Proben entstanden sind, sind sie daher wie auch im Fall von PA 6 als Teil der Haupttradiolyseprodukte des bestrahlten PA 66 zu betrachten.

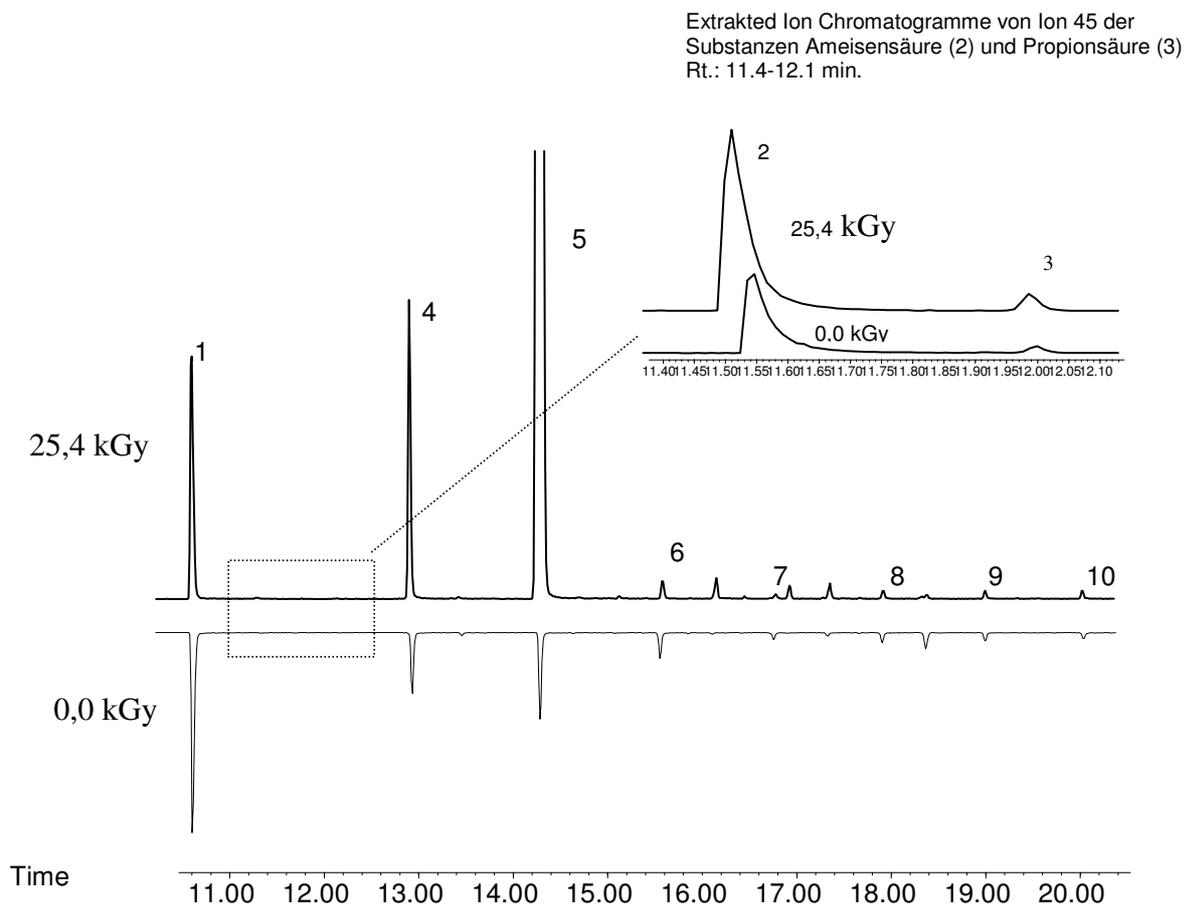


Abb.3.9: Säureverbindungen im bestrahlten PA66

In der Abbildung ist das extracted Ion-Chromatogramm von Ion 45 der aliphatischen Säuren Ameisensäure (2), Propionsäure (3), und von Ion 60 der aliphatischen Säuren Essigsäure (1), Butansäure (4), Pentansäure (5) #, Hexansäure (6), Heptansäure (7), Oktansäure (8), Nonansäure (9) und Dekansäure (10) von PA 66 (A4) dargestellt. Oben: bestrahlte Probe. Unten: unbestrahlte Probe.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)25; KAS:-80-12-250(3)Spls2.0; GC: 40(2)-10-250(5); Säule: DB-Wax F:30 D: 0.8b; Probe: PA 66 (Ultramid A4 ca 3x25 mm)

#: Diese Verbindung wurde nicht vollständig dargestellt, um die Darstellung der kleinen Verbindungen zu ermöglichen.

3.2.3 Lactone

Genau so wie beim bestrahlten PA 6 wurden die drei Lactone Butyrolacton (Nr. 16), Gamma Valerolacton (Nr. 17) und Delta Valerolacton (Nr. 24) auch bei dem bestrahlten PA 66 identifiziert. Diese Verbindungen wurden sowohl mit der RTX1701-Säule als auch mit der DB-Wax-Säule identifiziert (Abb. 3.8 und Tabelle 3.3). Lactone sind in den unbestrahlten Proben in kleinen Mengen vorhanden, aber durch die Bestrahlung nehmen ihre Peakflächen signifikant zu. Bei der Untersuchung mit der RTX1701-Säule coeluiert Butyrolacton mit einer unbekanntem Verbindung. In Folge dessen wurde sowohl die Identifizierung dieser Verbindung als auch die Bestimmung ihrer Fläche erschwert. Daher ist die Peakfläche des Butyrolactons größer als die anderer Lactone. Bei der Untersuchung mit der DB-Wax-Säule ist das Butyrolacton vom anderen Peak sehr gut getrennt und daher wurde ihre Fläche genau bestimmt. Die Lactone lassen sich aufgrund ihrer Peakflächengröße bei der Untersuchung mit der DB-Wax-Säule folgendermaßen ordnen: Gamma Valerolacton >Delta Valerolacton > Butyrolacton.

Die Peakflächenverhältnisse der Lactone zueinander bei bestrahltem PA 66 sind anders als bei PA 6. Dies bekräftigt die Vermutung, dass die Entstehung der Radiolyseprodukte bei PA 66 anderen Mechanismen als bei PA 6 unterliegen könnte.

3.2.4 Pyridone, Pyrrolidinone und Pyrrolidinedione

Als Pyridon wurde bei der Untersuchung von PA 66 mit der RTX1701-Säule die Verbindung 3,4-Dihydro-2-pyridon (Nr. 25) identifiziert. Diese Verbindung wurde auch bei der unbestrahlten Probe nachgewiesen, jedoch nimmt durch die Bestrahlung ihre Peakfläche deutlich zu. Bemerkenswert ist, dass die Peakfläche von 3,4-Dihydro-2-pyridon fast gleich der Peaksgröße von 3-Methyl-pyrrolidinedion, (Nr.31) ist.

Bei der Untersuchung des PA 66 mit der RTX1701-Säule wurden die Substanzen 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon (Nr. 28), 2,5-Pyrrolidinedion (Nr. 30), und 3-Methyl-2,5-pyrrolidinedion (Nr. 31) identifiziert. Diese Substanzen sind in unbestrahlten Proben in kleinen und fast gleichen Mengen nachzuweisen, jedoch nehmen durch die Bestrahlung ihre Flächen unterschiedlich zu, während die Peakfläche von den Verbindungen 1-Ethenyl-pyrrolidinon und 2,5-Pyrrolidinedion sich vervierfachen, wird die Peakfläche von 3-Methyl-pyrrolidinedion, ca. 16 fach größer im Vergleich zu ihrer Peakfläche in der unbestrahlten Probe. Bei der Untersuchung mit der DB-Wax-Säule wurde zusätzlich auch die Verbindung 2-Pyrrolidinon in sehr kleiner Menge in der bestrahlten Probe nachgewiesen. Die Substanz 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon ist die größte Verbindung solcher Art bei bestrahltem PA 6, während die Substanz 3-Methyl-pyrrolidinedion, bei bestrahltem PA 66 die größte ist. Dies ist ein Beweis dafür, dass der Ablauf des Entstehungsmechanismus des Pyrrolidinon bzw. Pyrrolidinedion bei PA 66 vom Ablauf der Entstehungsmechanismen bei PA 6 abweichen kann.

3.2.5 Aldehyde

Die mono-aliphatischen Aldehyde Pentanal (Nr.1), Hexanal (Nr.2), Nonanal (Nr.19) und Dekanal (Nr.23) sowie Dialdehyd Glutaral (Nr.14) wurden beim bestrahlten PA 66 identifiziert. Diese Verbindungen, außer Pentanal, sind in kleinen Mengen in der bestrahlten Probe nachzuweisen. Die Verbindungen Pentanal und Hexanal, im Gegensatz zu PA 6, konnten bei einer KAS-Temperatur von 30 °C mit der RTX1701-Säule identifiziert werden. Pentanal entsteht in großen Mengen in den bestrahlten Proben. Daher ist diese Verbindung eines der Hauptradiolyseprodukte der PA 66 und als einer der charakteristischen Peaks der Chromatogramme des bestrahlten PA 66 betrachtet worden. Des Weiteren zeigt dieser Peak deutlich Tailing. Die Dekanalverbindung nimmt bei der Bestrahlung leicht ab. Bei der Untersuchung mit der DB-Wax-Säule unter Kryokühlungsbedingungen (KAS bei -80 °C) ist der Pentanalpeak der größte Peak des Chromatogramms. Pentanal ist eine leichtflüchtige Substanz, die am Anfang des Chromatogramms eluiert. Durch den Kryokühlungseffekt erhöht

sich die Anreicherung der flüchtigen Substanzen sehr deutlich wie im Fall der Verbindung Pentanal (s. Anhang 6). Weiterhin wurden andere Aldehyde wie Propanal und Butanal in kleinen Mengen nachgewiesen und identifiziert (Abb. 3.10).

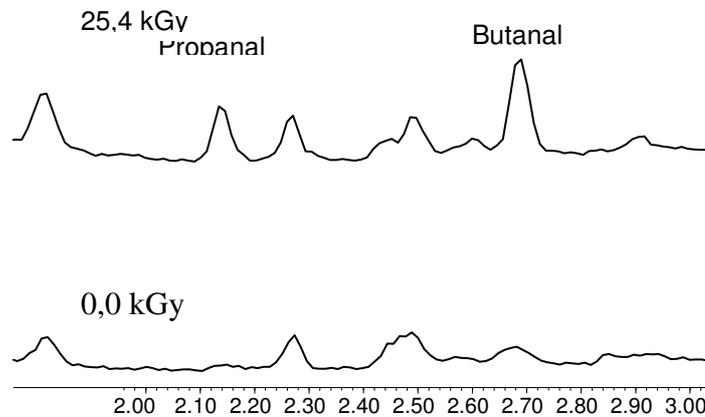


Abb. 3.10 Aliphatische Aldehyde Propanal und Butanal im bestrahlten PA 66

Die aliphatischen Aldehyde Propanal und Butanal wurden durch Senkung der KAS-Temperatur identifiziert. Teilchromatogramm (Rt. 2.00-3.00 min) der bestrahlten (oben) und der unbestrahlten Probe (unten).

Versuchsparameter: TDS: 200(10)25- KAS:-80-12-250(3)Spls 2; GC: 40(2)-10-250(5); Säule: DB-Wax F:30 D:0.8b; Probe: PA 66 (Ultramid A4 ca 3x25 mm)

3.2.6 Zyklische Verbindungen

Wie man aus der Tabelle 3.3 entnehmen kann, wurden bei der Untersuchung der PA 66 mit der RTX1701-Säule sechs zyklische Verbindungen identifiziert. Die identifizierten Substanzen sind Cyclopentanon (Nr.3), 3-Ethyl-cyclopentan (Nr.5), Cyclopentancarboxaldehyd (Nr. 6), 2-Cyclopenten-1-on (Nr. 9), Formylcyclopenten (Nr. 10) und 1,1-Biscyclopentyl-2-on (Nr. 29). Die Substanzen Cyclopentanon, 2-Cyclopenten-1-on, 1,1-Biscyclopentyl-2-on, wurden in der unbestrahlten Probe in kleinen Mengen nachgewiesen. Durch die Bestrahlung nahm die Peakfläche der Substanzen Cyclopentanon, 2-Cyclopenten-1-on deutlich zu. Dagegen nimmt die Peakfläche der Substanz 1,1-Biscyclopentyl-2-on ab. Die Substanzen 3-Ethyl-cyclopentan, Cyclopentancarboxaldehyd, Formylcyclopenten wurden nur in der bestrahlten Probe nachgewiesen. Gemäß ihrer Peakfläche lassen sich diese Substanzengruppen folgendermaßen ordnen:

Formylcyclopenten > 2 Cyclopenten-1-on > Cyclopentanon > 3-Ethyl-cyclopentan > Cyclopentancarboxaldehyd > 1,1-Biscyclopentyl-2-on, wobei die Substanz Formylcyclopenten die größte Verbindung ist. Während in PA 66 eine große Anzahl zyklischer Verbindungen entstanden ist, wurde bei PA 6 nur Cyclopentanon in kleinen Mengen nachgewiesen. Die Verbindung 1,1 Bicyclopentyl-2-on stellt ein deutliches Differenzierungsmerkmal zwischen PA 66-A4 und PA 66-A5 (s. 4.1.2) dar, wobei diese Verbindung im unbestrahlten und bestrahlten PA 66-A5 in relativ großer Menge im Vergleich zu PA 66-A4 gebildet wurde. Diese Verbindung kann auch zur Unterscheidung zwischen PA 6 und PA 66 eingesetzt werden. Mackerron und Gordon (1985) berichten ebenfalls von der Entstehung von zyklischen Verbindungen als Thermodegradationsprodukte von PA 66. Alle Verbindungen, die sie identifiziert haben, sind Cyclopentanon und Cyclopentanonderivate, darunter die vorliegend identifizierten 1,1 Bicyclopentyl-2-one.

3.2.7 Alkane

Kohlenwasserstoffe wie Tridekan (Nr. 22) wurde mit der RTX1701-Säule und DB-Wax-Säule sowohl in den unbestrahlten als auch in den bestrahlten Proben in kleinen Mengen nachgewiesen. Nach der Bestrahlung nimmt die Peakfläche von Tridekan leicht zu (s. Abb. 3.11). Undekan und Dodekan wurden nur bei der Untersuchung mit der DB-Wax-Säule und auch nur in sehr kleinen Mengen in den unbestrahlten Proben nachgewiesen, wobei durch die Bestrahlung ihre Peakfläche eine leichte Zunahme zeigt. Diese drei Verbindungen tauchen auch im Leerlauf (ohne Probe) auch in sehr kleinen Mengen auf, wobei ihre Peakfläche deutlich größer in der unbestrahlten Probe ist als im Leerlauf und durch die Bestrahlung noch größer wird.

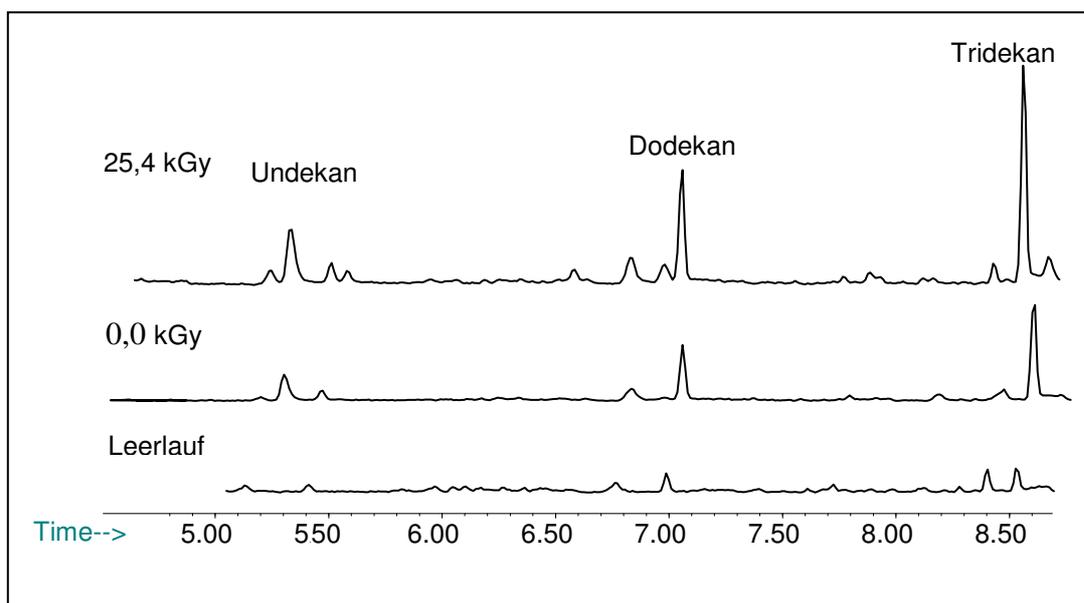


Abb. 3.11: Aliphatische Kohlenwasserstoffe im PA 66

Das Teilchromatogramm (Rt. 4.50- 9.00 min) zeigt die aliphatischen Kohlenhydrate Undekan, Dodekan und Tridekan bei der Untersuchung mit der DB-Wax-Säule. Die bestrahlte Probe (oben), die unbestrahlte Probe (Mitte) und Leerlauf ohne Probe (unten).

Versuchsparameter: TDS: 200(10)25- KAS:30-12-250(3)Spls2.0; GC: 40(2)-10-250(5); Säule: DB-Wax F:30 D: 0.8b Probe: PA 66 (Ultramid A4 ca 3x25 mm)

Butan wurde auch bei einer KAS-Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der DB-Wax-Säule in der unbestrahlten so wie in der bestrahlten Probe nachgewiesen, aber durch die Bestrahlung zeigt sie eine leichte Zunahme (s. Anhang 6).

3.2.8 Unbekannte Verbindungen

In Abb. 3.12 sind die Spektren von sechs Verbindungen dargestellt, die nicht identifiziert werden konnten. Vier dieser Verbindungen (Unbekannt Nr. 20, 27, 37, 38) sind auch in den unbestrahlten Proben in kleinen Mengen nachzuweisen. Die restlichen zwei Verbindungen (Nr. 33 und 35) sind nur in der bestrahlten nachweisbar gewesen. In den bestrahlten Proben sind diese Verbindungen in unterschiedlichen Mengen entstanden. Die bedeutenden Verbindungen der unidentifizierten Verbindungen sind die Verbindung Nr. 20 und Nr. 27. Die unidentifizierte Verbindung Nr. 20 ist, wie beim Anfang dieses Teiles angedeutet wird, der größte Peak des Chromatogramms von PA 66 nach dem Caprolactam (mit der RTX1701-Säule). Diese Verbindung ist auch in PA 66 und PA 66 Copolymeren wie PA 6,66

nachweisbar. Daher können sie als Merkmale der bestrahlten PA 66 und PA 6,66 eingesetzt werden. Die Verbindung Nr. 27 ist der fünftgrößte Peak des Chromatogramms. Daher sind diese Verbindungen Teil der Hauptradiolyseprodukte des PA 66. Nähere Informationen über die Veränderungen der Peakflächen dieser Verbindungen durch die Bestrahlung ergeben sich aus der Tabelle 3.3. Bei der unidentifizierten Verbindung Nr. 37 handelt es sich vermutlich um Enantholactam, da die Molekularmasse 127, also eine ungerade Zahl ist, d.h. die Verbindung enthält eine Stickstoffatom. Zudem sind die Hauptione des Spektrums m/e : 55, 67, 84, 99, 113 identisch mit dem Caprolactampektrum. Bei dieser Verbindung handelt es sich auch um die gleiche (unidentifizierte) Substanz Nr. 21 bei PA 6 und Nr. 28 bei PA 6,66.

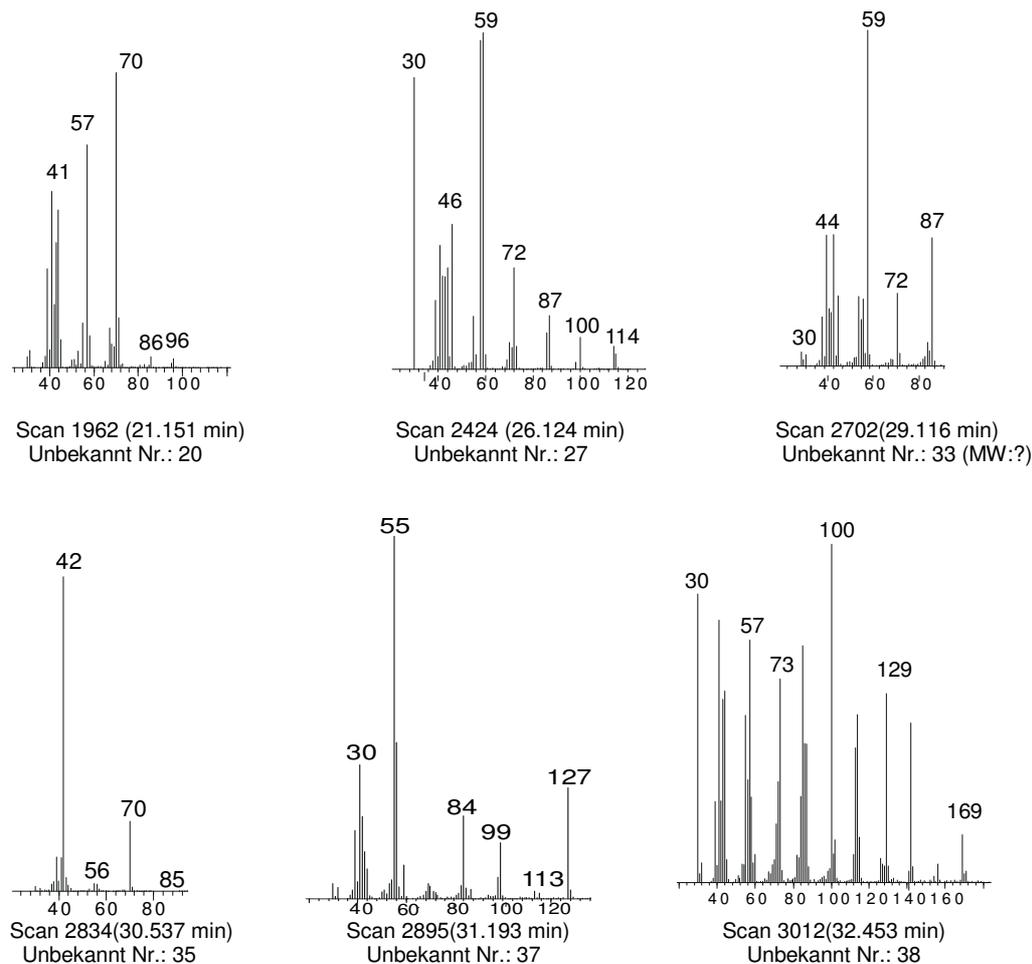


Abb. 3.12: Spektren der unidentifizierten Verbindungen in bestrahltem PA 66

3.2.9 Caprolactam

Vor der Untersuchung wurde nicht erwartet, dass Caprolactam ein wichtiges Radiolyseprodukt von PA 66 werden könnte, da PA 66 nicht aus Lactam, wie im Fall von PA 6 und PA 12, hergestellt ist, sondern aus zwei Monomeren, Diamin und Dicarbonsäure. Als im Rahmen der Untersuchung Caprolactam bei unbestrahltem PA 66 nachgewiesen wurde, kam der Gedanke auf, dass dieses Caprolactam eine Verunreinigung des vorherigen PA 6 sein könnte, da der Peak von Caprolactam bei der bestrahlten PA 66 mehr als das Doppelte der Peakgröße in der unbestrahlte Probe aufzeigte. Es folgte jedoch die sichere Erkenntnis, dass Caprolactam keine Verunreinigung ist, sondern ein Degradationsprodukt, das durch die Herstellung sowie durch die Bestrahlung entstanden. Die Entstehung von Caprolactam, Valerolactam und Enantholactam durch Thermodegradation von PA 66 ist von Mackeron und Gordon (1985) bestätigt. Sie behaupten auch, dass sie die ersten sind, die solche Verbindungen nachgewiesen und identifiziert haben.

Der Caprolactampeak bei PA 66 ist wie bei PA 6 der größte Peak, aber in PA 66 beträgt er ca. ein Zehntel der Peakfläche des PA 6, und zwar weil PA 6 ca 10 % Restmonomer (Caprolactam) enthält, während im Fall von PA 66 die Entstehung von Caprolactam als Degradationsprodukt bei der Herstellung sowie durch die Bestrahlung geschieht. In Abb. 4.8 in Kapitel. 4 ist ein Vergleich der Caprolactampeaks in verschiedenen Polymeren veranschaulicht.

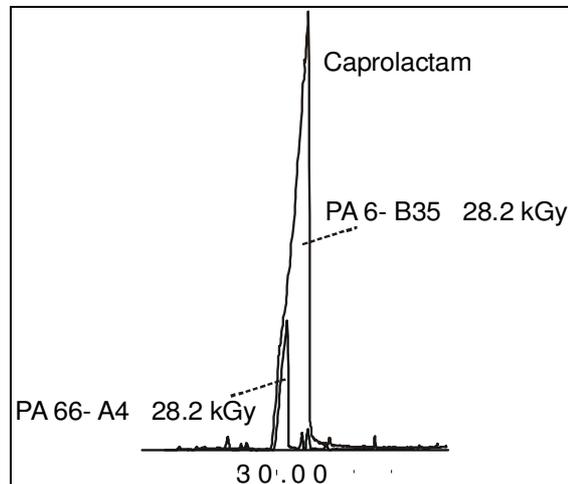


Abb. 3.13: Caprolactampeak im bestrahlten PA 6 und PA 66

3.2.10 Weichmacherverbindungen

Es wurden Spuren von den Verbindungen Phosphorsäuretributylester (Nr. 39) und Bis (2-methoxyethyl)-1,2-benzoldicarbonsäure (Nr. 40) in der bestrahlten sowie in der un-bestrahlten Probe nachgewiesen, deren Peakgröße zeigt relativ kleine Vergrößerungen durch die Bestrahlung. Diese Verbindungen an sich sind keine Radiolyseprodukte von Polyamid. Es handelt sich um Zusatzstoffe, die bei der Polymerherstellung zugegeben wurden.

3.3 Polyamid 6, 66

Das Fingerabdruck-Chromatogramm von PA 6, 66 ist dem Fingerabdruck-Chromatogramm von PA 6 ähnlicher als dem von PA 66 (Abb. 3.14). Der Peak von Caprolactam dominiert die Chromatogramme von PA 6, 66 wie bei PA 6 und zeigt ein großes Fronting. Pentanamid ist auch wie bei PA 6 die zweitgrößte Verbindung nach dem Caprolactam. Im Allgemeinen sind die Radiolyseprodukte des bestrahlten PA 6, 66 eine Mischung aus den Radiolyseprodukten von PA 6 und PA 66. Neben den Amidverbindungen (Formamid bis Hexanamid), den Säureverbindungen (Butansäure, Pentansäure), den Lactonverbindungen (Butyrolacton, Gamma Valerolacton u Delta Valerolacton) sowie 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon und N-Butyl-formamid, die in den Radiolyseprodukten von PA 6 und PA 66 vorhanden sind, finden sich bei PA 6, 66 zusätzlich noch weitere Radiolyseprodukte. Diese Radiolyseprodukte wurden nur in PA 66 identifiziert, z.B. Pentanal, zyklische Verbindungen (2-Cyclopenten-1-on, Formylcyclopenten, 1,1-Bicyclopentyl-2-on), 2,5-Dihydro-furandion und 3-Methyl-2,5-pyrrolidinedion. Die Peakflächen dieser Verbindungen sind in PA 6, 66 deutlich niedriger als bei dem reinen PA 66, da Polyamid 6, 66 ein Copolymer von PA 6 und Polyamid 66 ist

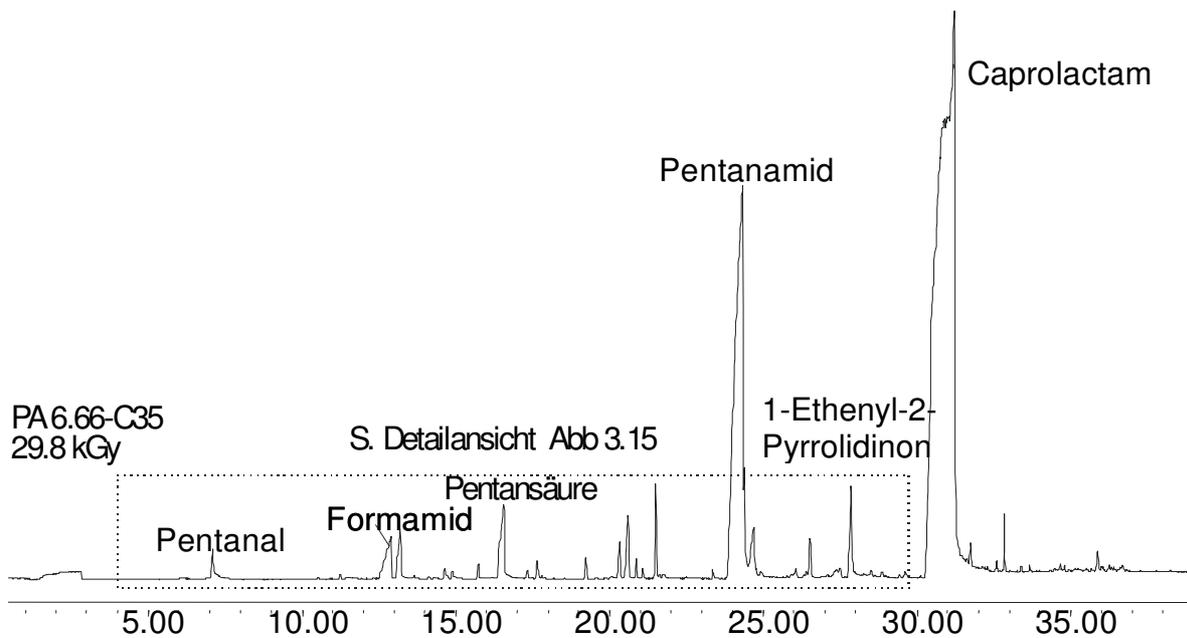


Abb. 3.14: Fingerabdruck-Chromatogramm von Polyamid 6, 66 (BASF Ultramid C35; 29,8 kGy, 28 Tage nach der Bestrahlung, Untersuchungen mit der RTX1701-Säule)

Abb. 3.15 und Tabelle 3.4 geben detaillierte Informationen über die Radiolyseprodukte, die bei bestrahltem Polyamid 6, 66 (Ultramid C35) identifiziert wurden. Das Haupt-radiolyseprodukt des Polyamids 6, 66 ist das Pentanamid, das nach dem Caprolactam den größten Peak aufweist.

Nach Pentanamid folgen, der Größe nach, Pentansäure, Formamid und, 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon. Der Rest der Radiolyseprodukte kann als kleine (minor) Radiolyseprodukte betrachtet werden.

Im Allgemeinen sind die Peakflächen der Radiolyseprodukte des Polyamids 6, 66 relativ kleiner als die von Polyamid 6 und Polyamid 66.

Die Radiolyseprodukte des PA 6, 66 lassen sich nach ihren Funktionalgruppen wie folgt unterteilen:

3.3.1 Amide

Genauso wie bei PA 6 und PA 66 sind die Amide bei PA 6,66 ein wichtiges Merkmal der Radiolyseprodukte. Bei PA6, 66 wurden wie bei PA 6 und PA 66 sechs Amide (C1: Formamid bis C6:Hexanamid) identifiziert. Die Amide eluieren im Fingerabdruck-Chromatogramm der bestrahlten PA 6, 66 in der Reihe nach Zunahme ihrer C-Atome. Gemäß ihres Peakflächenanteils lassen sich die Amide anliches wie bei PA 6 (s 3.1) folgendermaßen ordnen: Pentanamid > Formamid > Butanamid > Propanamid > Hexanamid > Acetamid.

In der unbestrahlten Probe ist das Pentanamid in großer Menge nachzuweisen. Durch die Bestrahlung ist die Menge auf ca. das 60-fache der unbestrahlten Probe gestiegen. Formamid und Butanamid sind in Spuren nachzuweisen. Andere Amide wie Acetamid, Propanamid und Hexanamid konnten nicht nachgewiesen werden.

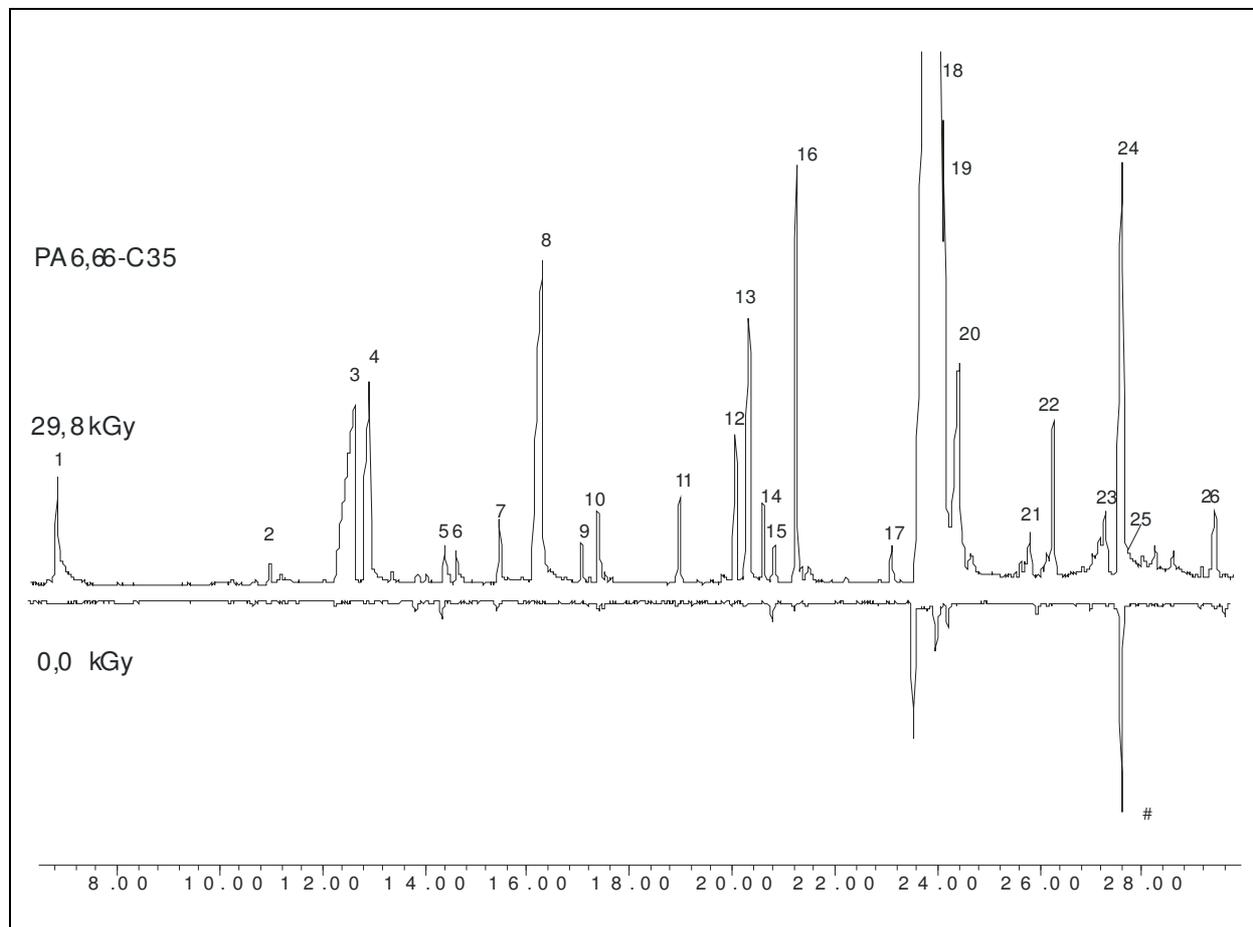


Abb. 3.15: Detailansicht der Radiolyseprodukte von PA6, 66

Oben: Teilchromatogramm (Rt: 6,5-29,8 min) der Radiolyseprodukte von PA 6, 66 (Ultramid C35) 28 Tage nach der Bestrahlung mit einer Bestrahlungsdosis von 29,8 kGy. Unten: die unbestrahlten Probe (0.0 kGy). Die Untersuchung ist mit der RTX1701-Säule durchgeführt.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250(3)Sp1,5; GC:40(1,5)-5-184-20-250(5)

Säule: Rtx1701 F:30 D: 0.8b ; Probe: PA 6. 66 (Ultramid C35 ca 3x50 mm)

Dieser Peak zeigt die 1,1-Bicyclopentyl-2-0n-Verbindung (Nr. 25). Dies ist ein charakteristischer Peak für PA66, der bei unbestrahlten Proben in größerer Menge als bei bestrahlten vorkommt.

Tabelle 3.4. Radiolyseprodukte von PA 6, 66 (BASF Ultramid C35), 28 Tage nach der Bestrahlung mit 29,8 kGy. Die Untersuchungen sind mit der RTX1701-Säule durchgeführt

Nr.	Rt.	Verbindung	MW ^b	Molekular- Formel ^c	Qual ^d	PFe		Quotient ^f
						0,0 kGy	28,2 kGy	
1	6,83	Pentanal	86	C ₅ H ₁₀ O	83	-	17,5	-
	10,2	Hexanal	100	C ₆ H ₁₂ O	91	Spuren	Spuren	-
2	10,98	Cyclopentanon	84	C ₅ H ₈ O	91	Spuren	6,8	-
3	12,63	Formamid	45	CH ₃ NO	90	Spuren	56,4	-
4	12,92	Butansäure	88	C ₄ H ₈ O ₂	90	-	30,4	-
	13,36	2-Cyclopenten-1-on (?)	82	C ₅ H ₆ O	91	Spuren	Spuren	-
5	14,42	Formylcyclopenten	96	C ₆ H ₈ O	91	-	3,8	-
6	14,6	Acetamid	59	C ₂ H ₅ NO	90	-	3,9	-
7	15,52	2-Butanon	72	C ₄ H ₈ O	80	-	5,1	-
8	16,29	Pentansäure	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	90	-	64	-
9	17,06	Pentandial (Glutaral)	100	C ₆ H ₈ O ₂	80	-	3,1	-
10	17,42	Propanamid	73	C ₃ H ₇ NO	90	-	7,8	-
11	18,98	Butyrolacton	86	C ₄ H ₆ O ₂	87	Spuren	7,8	-
12	20,05	Gamma Valerolacton	100	C ₅ H ₈ O ₂	95	Spuren	12,7	-
13	20,33	Butanamid	87	C ₄ H ₉ NO	91	Spuren	33	-
14	20,61	Unbekannt	116		50	-	6,7	-
15	20,82	Nonanal	91	C ₉ H ₁₈ O	91	1,4	3,7	2,6
16	21,25	Unbekannt	?		?	-	34,2	-
17	23,09	N-Butyl-formamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	94	-	3,2	-
18	24,04	Pentanamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	91	11,7	722	61,7
	23,88	Dekanal	156	C ₁₀ H ₂₀ O	91	2,8	nn	-
19	24,13	Delta Valerolacton	100	C ₅ H ₈ O ₂	91	Spuren	41,4	-
20	24,41	3,4-Dihydro-2-pyridon	97	C ₅ H ₇ NO	90	2,1	41,6	19,8
21	25,8	2,5-Dihydro-furandion	100	C ₄ H ₄ O ₃	80	-	4	-
22	26,26	Unbekannt	?		?		16,4	-
23	27,22	Hexanamid	116	C ₆ H ₁₃ NO	90	-	6	-
24	27,55	1-Ethenyl-2-pyrrolidinon	111	C ₆ H ₉ NO	80	3,5	42,7	12,2
25	27,62	1,1-Bicyclopentyl-2-On	152	C ₁₀ H ₁₆ O	56	16,2	6,3	0,8
26	29,36	3-Methyl - 2,5 -pyrrolidinedion	113	C ₅ H ₇ NO ₂	80	4,5	5,2	1,2
27	30,86	Caprolactam	113	C ₆ H ₁₁ NO	94	2511	2338,3	0,9
28	31,46	Unbekannt	127		?	-	9,4	-
29	32,58	Unbekannt	171 ?		?	-	15,3	-

a: Peaknummer in Abbildung 3.15

b: Molekulargewicht der identifizierten Substanz

c: Molekular Formel der Substanz

d: Qualität der Übereinstimmung des Spektrums der jeweiligen Substanz mit den Referenzspektren in der Chemstation.

e: Die Peakfläche in Millionen der bestrahlten und unbestrahlten Probe

f: Der Quotient der Peakfläche der bestrahlten Probe / Peakfläche der unbestrahlten Probe.

Quotientwert >1 bedeutet, dass die Substanzmenge durch die Bestrahlung zunimmt.

Quotientwert <1 bedeutet, dass die Substanzmenge durch die Bestrahlung weniger wird.

Quotientwert - bedeutet, dass die Substanz nur bei der bestrahlten Probe nachgewiesen wurde.

3.3.2 Säuren

Bei bestrahltem PA 6, 66 wurden die aliphatischen Säuren Butansäure und Pentansäure identifiziert. Die beiden Verbindungen sind nicht bei der unbestrahlten Probe nachzuweisen. Die Peakfläche der Pentansäure ist doppelt so groß wie die der Butansäure und liegt an der zweiten Stelle nach dem Pentanamid. Die Peakgrößen dieser beiden Verbindungen im PA 66, 6 liegen zwischen den Peakgrößen von PA 6 und PA 66.

Die aliphatischen Säuren Ameisensäure, Essigsäure, Hexansäure, Heptansäure, Nonansäure und Dekansäure sind in sehr kleinen Mengen (Spurenbereich) vorhanden. Diese sind wie bei dem PA 66 mit der DB-Wax-Säule bei KAS-Temperatur von 30 °C nachzuweisen (s. Abb. 3.9). Oktansäure ist unter diesen Bedingungen nicht nachzuweisen.

3.3.3 Lactone

Die drei Lactone Butyrolacton (Nr.11), Gamma Valerolacton (Nr.12) und Delta Valerolacton (Nr.19) wurden sowohl bei PA 6, 66 als auch bei PA 6 und PA 66 nachgewiesen. Diese Verbindungen bei der unbestrahlte PA 6, 66 Probe sind in Spuren vorhanden. Sie konnten sowohl mit der RTX 1701-Säule als auch mit der DB-Wax Säule identifiziert werden. Durch die Bestrahlung nimmt ihre Peakfläche deutlich zu. Gemäß ihrer Peakfläche lassen sich die Lactone folgendermaßen ordnen: Delta Valerolacton > Gamma Valerolacton > Butyrolactone. Delta Valerolacton ist die fünftgrößte Verbindung der Radiolyseprodukte des PA 6, 66.

3.3.4 Pyridone, Pyrrolidinone und Pyrrolidinedione

Pyridone

Auch die Verbindung 3,4-Dihydro-2-pyridon (Nr. 20) wurde im bestrahlten PA 6, 66 wie im Fall des bestrahlten PA 6 und PA 66 identifiziert. Diese Verbindung ist bei der unbestrahlten Probe in kleinen Mengen nachgewiesen worden. Durch die Bestrahlung nimmt ihre Peakfläche um das 20-fache zu.

Pyrrolidinone und Pyrrolidinedione

Bei dem bestrahlten PA 6, 66 wurden zwei Verbindungen, 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon (Nr. 24) und, 3-Methyl-2,5-pyrrolidinedion (Nr. 26), identifiziert. Diese Substanzen sind in der unbestrahlten Probe in kleinen und fast gleichen Mengen nachgewiesen. Durch die Bestrahlung nehmen aber ihre Flächen unterschiedlich zu. Während sich die Peakfläche von der Verbindung 3-Methyl-2,5-pyrrolidinedion verdoppelt, nimmt die Peakfläche von 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon um ca. das 12-fache zu. Die Verbindung 2,5-Pyrrolidinedion, die bei bestrahltem PA 66 in einer kleinen Menge nachgewiesen wurde, konnte bei der PA 6, 66 nicht nachgewiesen werden.

3.3.5 Aldehyde

Die mono-aliphatische Aldehyde Pentanal (Nr.1), Hexanal (Rt: 10,2), Nonanal (Nr.15) und Dekanal (Rt. 23,88) sowie das Dialdehyd Pentandial (Nr.9) wurden bei bestrahltem PA 6, 66 identifiziert. Pentanal ist sowohl bei PA 6, 66 als auch bei PA 66 die größte Aldehyd-Verbindung. Ihre Menge in PA 6, 66 ist jedoch ca. 14 mal kleiner als in PA 66. In der unbestrahlten Probe PA6, 66 ist Pentanal nicht nachweisbar. Hexanal ist in der unbestrahlten sowie bei der bestrahlten Probe im Spuren vorhanden. Nonanal kommt in kleinen Menge in der bestrahlten Probe und durch die Bestrahlung verdoppelt sich die Menge. Dagegen verkleinert sich die Menge von Dekanal nach der Bestrahlung und liegt bei der

Nachweisgrenze (in Spuren). Pentandial wurde in kleiner Menge nur in der bestrahlten Probe nachgewiesen. Durch die Untersuchung der bestrahlten und unbestrahlten Proben mit der DB-Wax-Säule bei einer KAS-Temperatur von 30 °C wurden keine weiteren Aldehyde nachgewiesen.

3.3.6 Zyklische Verbindungen

Bei bestrahltem PA 6, 66 wurden vier zyklische Verbindungen identifiziert. Die identifizierten Verbindungen nach ihrer Größe sind Cyclopentanon (Nr. 2), 1,1-Biscyclopentyl-2-on (Nr. 25), Formylcyclopenten (Nr. 5) und 2-Cyclopenten-1-on (Rt:13,36). Diese Verbindungen sind in kleinen Mengen in der bestrahlten Probe vorhanden. Ihre Mengen sind in PA 6, 66 kleiner als in PA 66. Ausgenommen ist die Verbindung 1,1-Biscyclopentyl-2-on, die sowohl in der unbestrahlten als auch in der bestrahlten PA 6, 66 Probe größer ist als in PA 66. Die Peakfläche dieser Verbindung bei beiden Polymeren, PA 6, 66 und PA 66, wird durch die Bestrahlung kleiner als bei der unbestrahlten Probe. Die Peakfläche der anderen Cyclopentanderivate werden nach der Bestrahlung größer.

3.3.7 Alkane

Kohlenwasserstoffe wie Undekan, Dodekan und Tridekan konnten weder in der unbestrahlten noch in der bestrahlten Probe mit der RTX170-Säule nachgewiesen werden. Mit der polaren DB-Wax-Säule wurden diese Verbindungen in sehr kleinen Mengen sowohl in der unbestrahlten als auch in der bestrahlten Probe identifiziert, wobei die Menge durch die Bestrahlung eine leichte Zunahme aufweist. Diese Verbindungen sind unpolar, und daher eluieren sie am Anfang des Chromatogramms der polaren Säule. Ihr Trennungszustand ist deutlich zu erkennen. In diesem Fall wird die Identifizierung leichter und deutlicher als bei der Untersuchung mit der RTX1701 Säule (s. Abb. 3.11 PA 66).

3.3.8 Unbekannte Verbindungen

Bei bestrahltem PA 6, 66 entstehen fünf unbekannte Verbindungen (Nr. 14, 16, 22, 28, 29), die mit der Chemstation schwer zu identifizieren sind. Die auffälligste Unbekannte ist Nr.16, da sie eine relativ große Peakfläche hat. Alle diese Verbindungen sind nur in der bestrahlten Probe nachzuweisen. In Abb. 3.16 sind die Spektren dieser Verbindungen dargestellt.

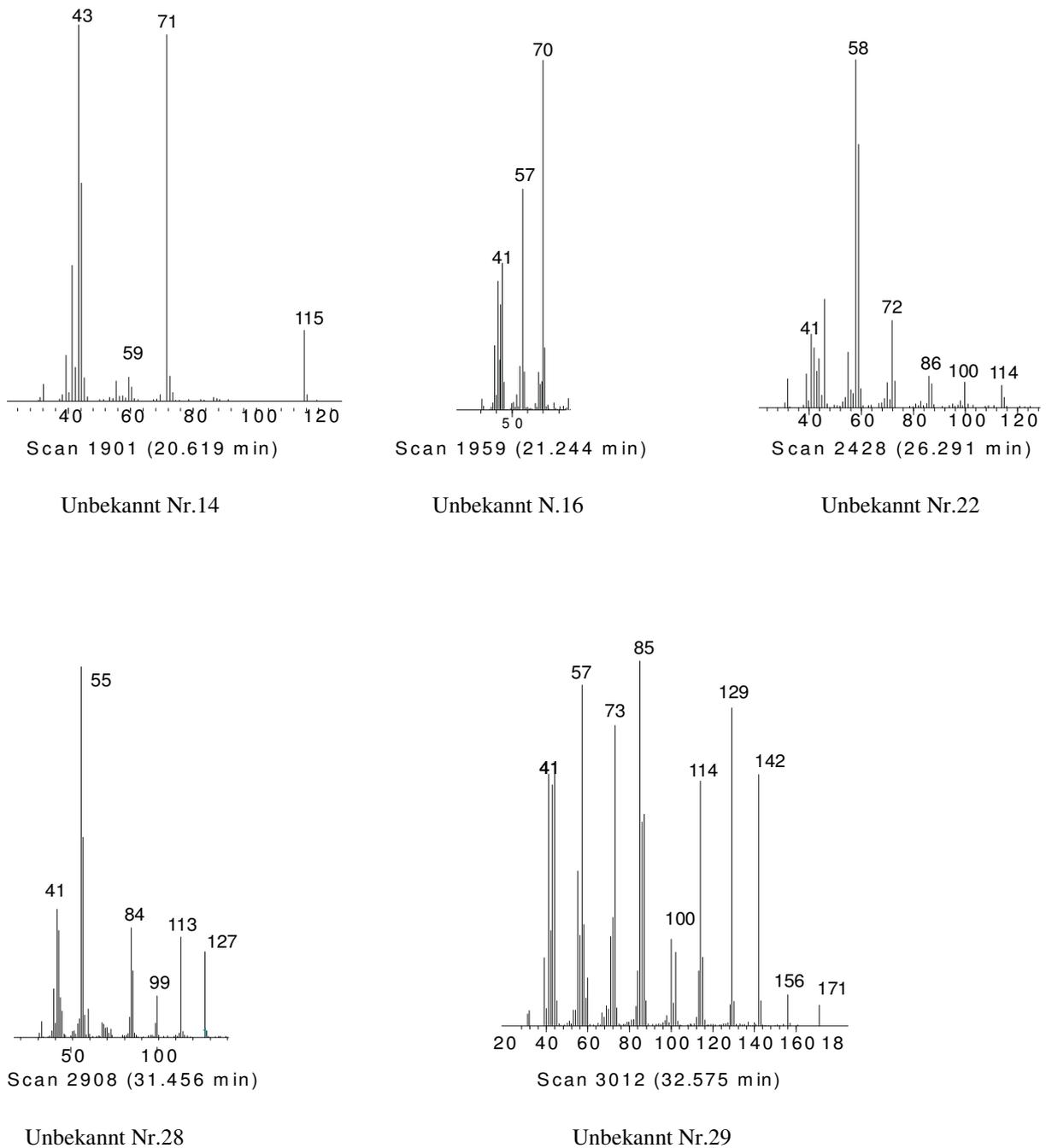


Abb. 3.16: Spektren der unidentifizierten Verbindungen in bestrahltem PA 6, 66

3.3.9 Sonstige Verbindungen

Zusätzlich zu den oben aufgeführten Verbindungen wurden bei dem bestrahlten PA 6, 66 zwei weitere identifiziert. Diese beiden Verbindungen sind 2-Butanon (Nr. 7) und das Amid-N-Butyl-formamid Derivat, (Nr. 17). 2-Butanon, das bei dem bestrahlten PA 6 und PA 66 identifiziert wurde, wurde auch bei dem bestrahlten PA 6, 66 nachgewiesen. Jedoch ist die Menge bei PA 6, 66 kleiner als bei PA 6 und PA 66. N-Butyl-formamid wurde nur in PA 6 und PA 6, 66 nachgewiesen.

3.4 Polyamid 12

Die Abb. 3.17 zeigt die Hauptradiolyseprodukte, die bei der Untersuchung von bestrahlten PA 12 mit der RTX1701-Säule identifiziert wurden. Unerwartet ist festzustellen, dass der Anteil des Caprolactams (37,9 %) unter den Radiolyseprodukten des bestrahlten PA 12 am größten ist. An zweiter Stelle kommt die Cyclododecanon-Verbindung (24,7 %). Obwohl das Caprolactam den größten Anteil aufweist, ist dessen Peakhöhe kleiner als die der Cyclododecanon. Weil die Menge des Caprolactams größer als die Säulenkapazität ist, leidet der Caprolactamspeak unter sog. Peakfronting. Daher ist die Peakhöhe kleiner als die von Cyclododecanon. Nach dem Cyclododecanon kommt die Monomer-Verbindung Laurolactam an dritter Stelle mit 5,4 %, gefolgt von Formamid (5,3 %) und der Aldehyd-Verbindung Dekanal. Neben diesen Hauptradiolyseprodukten wurden zahlreiche Verbindungen nachgewiesen, deren Mengen relativ klein sind (s. Abb. 3.18, Tabelle 3.5). Generell ist die Zahl der Radiolyseprodukte bei PA 12 höher als bei PA 6, PA 66 und PA 6, 66. Wahrscheinlich liegt das daran, dass die Zahl der Methylengruppen zwischen den Amidgruppen in PA 12 größer ist als bei PA 6, PA 66 und PA 6, 66.

Es ist jedoch auffällig, dass die jeweilige Menge der einzelnen Radiolyseprodukten bei PA12 kleiner ist als bei PA 6, PA 66 und PA 6, 66.

Bei der Untersuchung von PA12 mit der polaren DB-Wax-Säule wurden ebenfalls die Verbindungen Caprolactam und Cyclododecanon identifiziert. Dabei ist das Verhältnis anders, und zwar beträgt die Peakfläche des Caprolactams ca. 1/3 der des Cyclododecanons und liegt an zweiter Stelle nach dem Cycododecanon, welches das größte unter den Radiolyseprodukten des PA 12 ist.

Die Radiolyseprodukte im bestrahlten PA 12 lassen sich nach ihrer chemischen Grundstruktur in die folgenden Gruppen unterteilen:

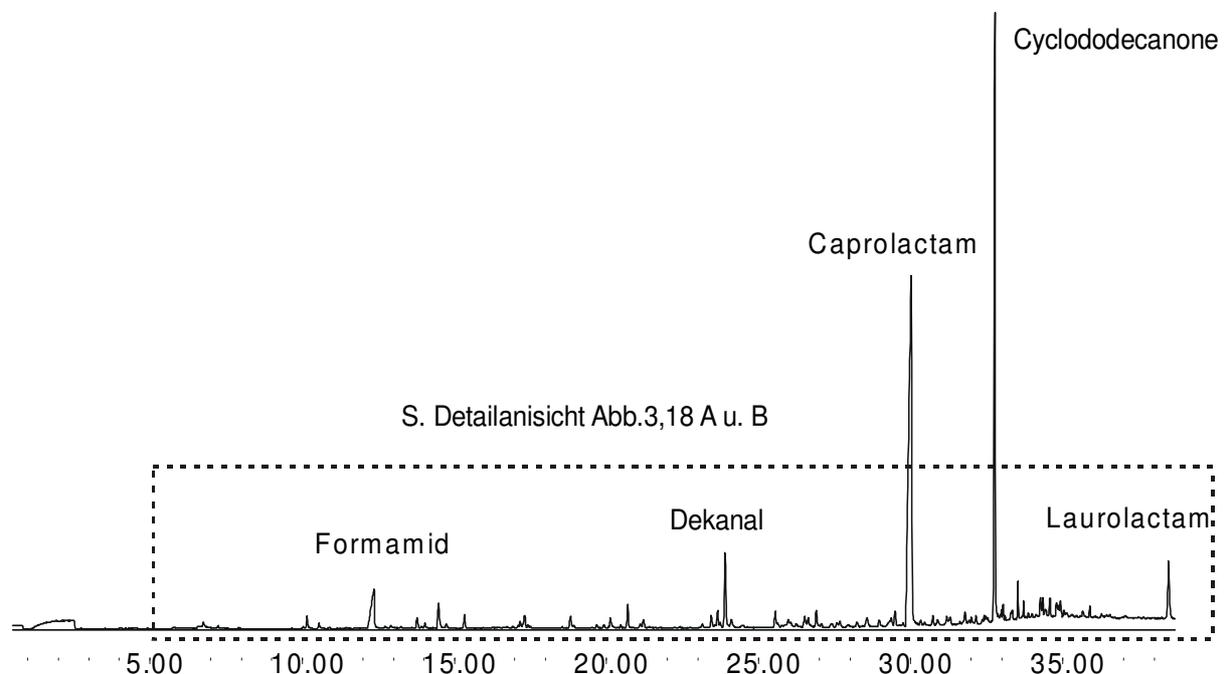
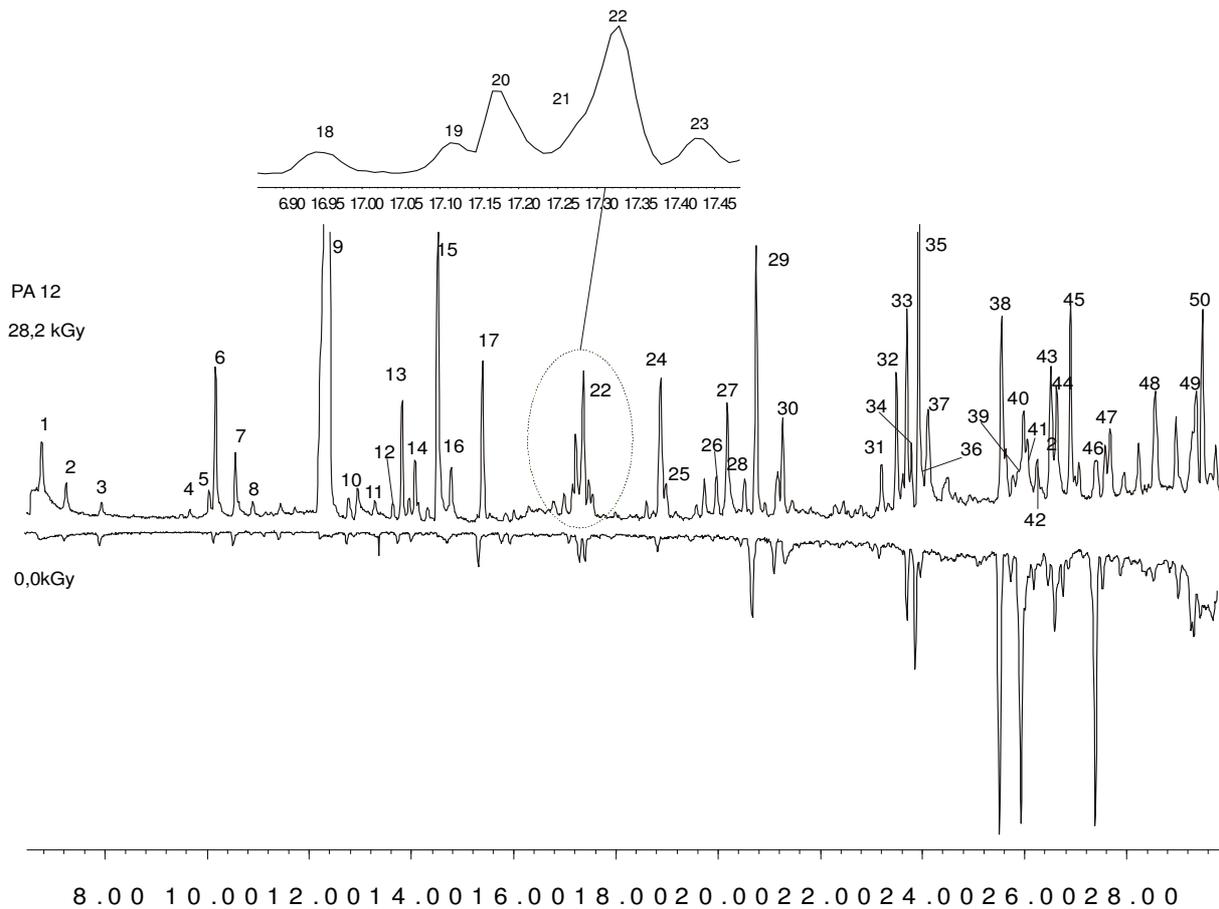
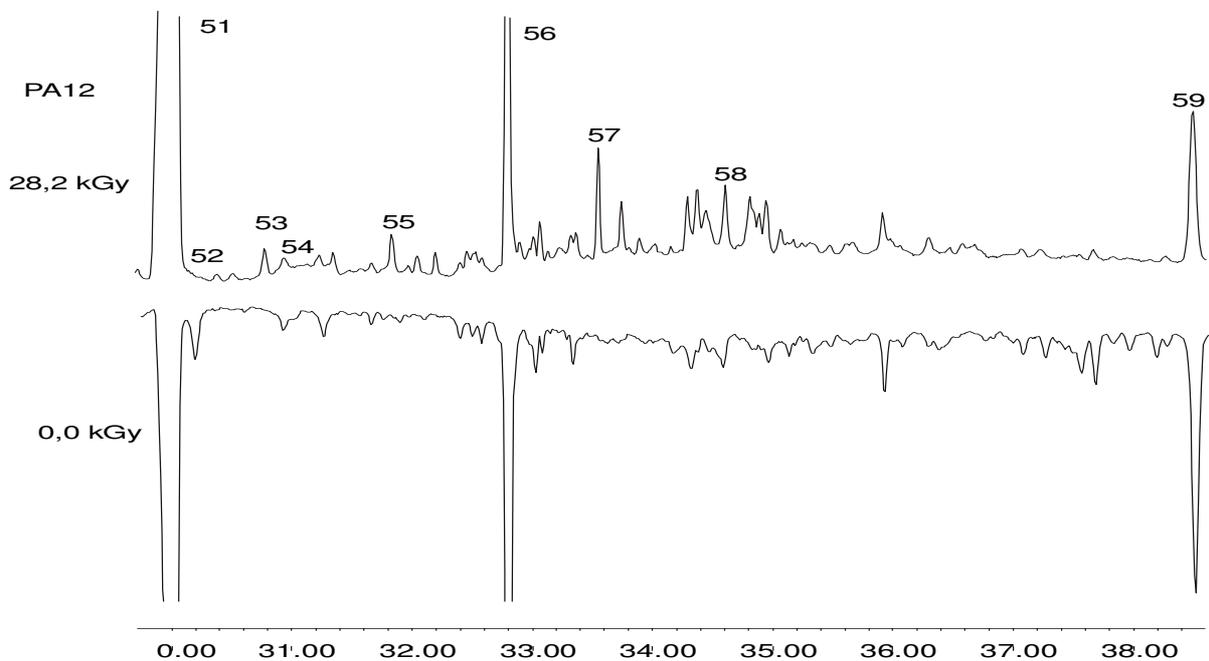


Abb.3.17: Fingerabdruck-Chromatogramm von PA 12.

(Hüls-Vestamid, 13 Tage nach der Bestrahlung mit 28,2 kGy, untersucht mit der RTX1701 Säule)



Teilchromatogramm A (Rt: 6.5-29.6min) der Radiolyseprodukte von PA12



Teilchromatogramm B (Rt:29.8- 38.6min) der Radiolyseprodukte von PA12

Abb. 3.18: Detailansicht der Radiolyseprodukte von PA 12

Oben: Teilchromatogramm (Rt: 6-29.6 min) der Radiolyseprodukte von bestrahltem PA 12 (Vestamid L 210, Firma Hüls) 13 Tage nach der Bestrahlung mit einer Bestrahlungsdosis von 28,2 kGy. Unten: unbestrahlte Probe (0.0 kGy). Die Untersuchungen wurden mit der RTX1701-Säule durchgeführt.

Versuchsparameter: TDS:160 (10)20; KAS:30-12-250(3)Spl1,5; GC:40(1,5)-5-184-20-250(5); Säule: RTX1701 F: 30 D: 0.8b; Probe: Polyamid 12 (Vestamid. Ca 3x50 mm)

Tabelle 3.5: Radiolyseprodukte von PA12 (Vestamid-Hüls) 13 Tage nach der Bestrahlung mit 28,2 kGy. Die Untersuchungen sind mit der RTX1701-Säule durchgeführt.

Nr.	Rt.	Verbindung	MW	Molekular- Formel	Qul.	PF 0.0 kGy	PF 28.2 kGy	%
1	6,76	Pentanal	86	C ₅ H ₁₀ O	85	-	4,6	0,3
2	7,24	Oktan	114	C ₈ H ₁₈	83	-	1,9	0,1
3	7,93	Toluen	92	C ₇ H ₈	87	0,8	1,0	0,1
4	9,66	3-Hexanon	100	C ₆ H ₁₂ O	80	-	Spuren	0,0
5	10,04	2-Hexanon	100	C ₆ H ₁₂ O	80	0,0	0,8	0,1
6	10,17	Hexanal	100	C ₆ H ₁₂ O	90	11,1	10,4	0,8
7	10,54	Nonan	128	C ₉ H ₂₀	96	Spuren	3,6	0,3
8	10,89	Cyclopentanon	84	C ₅ H ₈ O	72	-	1,0	0,1
9	12,33	Formamid	45	CH ₃ NO	9	-	69,7	5,3
10	12,91	Butansäure	88	C ₄ H ₈ O ₂	72	-	2,2	0,2
11	13,24	3-Heptanon	114	C ₇ H ₁₄ O	83	-	Spuren	0,0
12	13,59	2-Heptanon	114	C ₇ H ₁₄ O	86	-	Spuren	0,0
13	13,77	Heptanal	114	C ₇ H ₁₄ O	95	Spuren	7,7	0,6
14	14,03	Dekan	142	C ₁₀ H ₂₂	97	Spuren	2,9	0,2
15	14,49	Acetamid	90	C ₂ H ₅ NO	90	-	23,4	1,8
16	14,74	Cyclohexanon	98	C ₆ H ₁₀ O	97	-	3,2	0,2
17	15,34	2- Butanon ?	72	C ₄ H ₈ O	72	1,8	5,9	0,4
18	16,94	Glutaral (Butanal=72)	100	C ₅ H ₈ O ₂	47	-	2,9	0,2
19	17,11	2 Oktanon	128	C ₈ H ₁₆ O	80	Spuren	1,3	0,1
20	17,17	Propanamid	73	C ₃ H ₇ NO	90	-	4,6	0,3
21	17,28	Benzylaldehyd	106	C ₇ H ₆ O	95	Spuren	2,7	0,2
22	17,33	Oktanal	128	C ₈ H ₁₆ O	80	Spuren	7,8	0,6
23	17,43	Undekan	156	C ₁₁ H ₂₄	91	-	2,1	0,2
24	18,83	Butyrolacton	86	C ₄ H ₆ O ₂	64	-	12,5	0,9
25	18,95	Cycloheptanon	112	C ₇ H ₁₂ O	91	-	2,6	0,2
26	19,93	Gamma Valerolacton	100	C ₅ H ₈ O ₂	90	-	2,9	0,2
27	20,13	Butanamid	87	C ₄ H ₉ NO	90	-	6,3	0,5
28	20,47	2-Nananon	142	C ₉ H ₁₈ O	95	-	1,9	0,1
29	20,71	Nonanal	142	C ₉ H ₁₈ O	96	6,2	11,7	0,9
30	21,23	Unbekannt	87?			-	6,5	0,5
31	23,15	Gamma Hexalacton	114	C ₆ H ₁₀ O ₂	90	-	3,0	0,2
32	23,45	Pentanamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	91	-	9,8	0,7
33	23,66	2-Dekanon	156	C ₁₀ H ₂₀ O	95	-	12,5	0,9
34	23,74	Tridekan	184	C ₁₃ H ₂₈	92	3,7	3,8	0,3
35	23,91	Dekanal	156	C ₁₀ H ₂₀ O	91	6,3	31,9	2,4

Nr.	Rt.	Verbindung	MW	Molekular- Formel	Qul.	PF 0.0 kGy	PF 28.2 kGy	%
36	23,99	Naphthalin	128	C ₁₀ H ₈	94	1,8	1,8	0,1
37	24,11	3,4-Dihydro-2-pyridon	97	C ₅ H ₇ NO	58	-	9,2	0,7
38	25,55	Cyclododecen, (E-Trans)	166	C ₁₂ H ₂₂	98	18,7	16,0	1,2
39	25,77	Cyclododecan	168	C ₁₂ H ₂₄	97	1,6	1,6	0,1
40	25,97	Unbekannt	164		64	26,1	4,9	1,4
41	26,03	Cyclododecen. (Z-Cis)	166	C ₁₂ H ₂₂	91	0,7	0,7	0,1
42	26,25	Gamma Heptalacton	128	C ₇ H ₁₂ O ₂	86	-	2,6	0,2
43	26,51	Hexanamid	116	C ₆ H ₁₃ NO	91	-	10,2	0,8
44	26,63	Tetradekan	198	C ₁₄ H ₃₀	96	3,2	6,3	0,5
45	26,89	Undekanal	170	C ₁₁ H ₂₂ O	91	-	10,2	0,8
46	27,42	Cyclododecin	164	C ₁₂ H ₂₀	72	16,7	Spuren	0,0
47	27,67	2,5 Pyrrolidinedion	99	C ₄ H ₅ NO ₂	86	-	5,6	0,4
48	28, 55	3-Methyl- 2,5-pyrrolidinedion	113	C ₅ H ₇ NO ₂	78	-	8,5	0,7
49	29,35	Pentadekan	212	C ₁₅ H ₃₂	96	3,4	5,6	0,4
50	29,46	Heptanamid ?	129	C ₇ H ₁₅ NO		-	11,9	0,9
51	30,04	Caprolactam	113	C ₆ H ₁₁ NO	96	393,3	501,2	37,9
52	30,16	Unbekannt	166-		-	21,1	-	0,0
53	30,75	Undekannitril	167	C ₁₁ H ₂₁ N	96	-	7,2	0,5
54	30,90	Cycloundekanon	168	C ₁₁ H ₂₀ O	91	Spuren	Spuren	0,0
55	31,81	Oktanamid ?	143 ?	C ₈ H ₁₇ NO	56	-	4,2	0,3
56	32,78	Cyclododecanon	182	C ₁₂ H ₂₂ O	99	316,6	326,7	24,7
57	33,53	Unbekannt	?			-	25,1	1,9
58	34,58	Gamma Undekanolacton	184	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	74	-	22,2	1,7
59	38,48	Lauroactam	197	C ₁₂ H ₂₃ NO	99	92,5	71,8	5,4

3.4.1 Lactame

Als Lactam wurden bei dem bestrahlten PA 12 Caprolactam (Nr. 51) und Lauroactam (Nr. 59) identifiziert. Wie vorher erwähnt wurde, ist Caprolactam das Hauptradiolyseprodukt des bestrahlten PA 12. Diese Verbindung wurde in der unbestrahlten Probe auch in großen Mengen identifiziert. Durch die Bestrahlung wurde ihr Peak leicht vergrößert.

Interessant ist das Vorkommen und die Menge von Caprolactam bei PA 12 und PA 66, da ihr Ausgangsstoff (Monomer) bekanntlich kein Caprolactam enthält. Dagegen war eine große Menge Lauroactam zu erwarten, da das Lauroactam den Ausgangsstoff des PA 12 bildet. Es wurden aber wider Erwarten nur kleine Mengen von Lauroactam nachgewiesen.

Das Vorkommen von Lauroactam in der unbestrahlten Probe geht unter anderem teils auf nicht polymerisierte Monomere (Restmonomer), teils auf Degradation bei der Herstellung von Polyamid zurück. Die Peaksgröße des Lauroactams ist nach der Bestrahlung leicht kleiner.

3.4.2 Aliphatische zyklische Verbindungen

Bei bestrahltem PA 12 wurden mehr zyklisch-aliphatische Verbindungen als bei den bestrahlten linearen Polyamiden PA 6, PA 66 und PA 6.66 identifiziert. Es liegt vermutlich an der langen Methylenkette zwischen den Amidgruppen bei PA 12. Diese zyklisch-aliphatischen Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen.

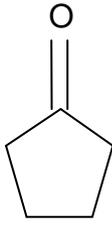
3.4.2.1 Zyklische Ketone

Die Keton-Verbindungen in dem bestrahlten PA 12 sind die bedeutendste Gruppe der zyklischen Verbindungen, da sie nicht nur die größte Anzahl, sondern auch die größte Peakfläche aufweisen. Neben dem Hauptradiolyseprodukt Cyclododecanon (Nr. 56) mit 24,7 % wurde Cyclopentanon (Nr. 8), Cyclohexanon (Nr. 16), Cycloheptanon (Nr. 25) und Cycloundecanon (Nr. 54) identifiziert. Diese Verbindungen sind in kleinen Mengen in der bestrahlten Probe nachgewiesen. In der unbestrahlten Probe konnten nur Spuren von zyklischem Undecanon nachgewiesen werden. Ihre Peaksgröße bleibt nach der Bestrahlung unverändert. Die Verbindung Cyclododecanon ist in großen Mengen in der unbestrahlten Probe vorhanden. Durch die Bestrahlung konnte nur eine leichte Vergrößerung der Peakfläche festgestellt werden. Das Cyclododecanon bei der unbestrahlten Probe ist ein Zwischenprodukt, das bei der Herstellung des Monomers Laurolactam entsteht (Kohan, 1973).

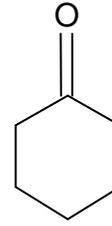
Mit dem Nachweis von Cyclopentanon (C_5), Cyclohexanon (C_6), Cycloheptanon (C_7), Cycloundecanon (C_{11}) und Cyclododecanon (C_{12}) in der bestrahlten Probe stellt sich die Frage, warum Cyclooctanon (C_8), Cyclonenanon (C_9) und Cyclodecanon (C_{10}) nicht nachgewiesen worden sind. Um festzustellen, ob diese Verbindungen überhaupt gebildet wurden, wurde die Probe mit der polaren DB-Wax-Säule bei einer KAS-Temperatur von 30°C untersucht. Bei dieser Untersuchung konnten keine weiteren zyklischen Verbindungen nachgewiesen werden.

3.4.2.2 Zyklische Kohlenwasserstoff

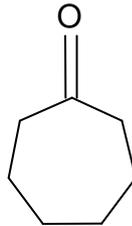
Als zyklische Kohlenwasserstoff-Verbindungen wurden Cyclododecen (trans) (Nr. 38), Cyclododecan (Nr. 39), Cyclododecen (Cis) (Nr. 41) und Cyclododecin (Nr. 46) in der unbestrahlten sowie in der bestrahlten Probe nachgewiesen. Die Verbindungen Cyclododecan und Cyclododecen (Cis) sind in kleinen Mengen in der unbestrahlten Probe vorhanden. Ihre Menge bleibt nach der Bestrahlung unverändert. Anders ist es in den Fällen von Cyclododecen (trans) und Cyclododecyn, die in der unbestrahlten Probe in relativ großer Menge nachgewiesen sind. Durch die Bestrahlung wird die Menge von Cyclododecen (trans) etwas kleiner, wobei die Verbindung Cyclododecin nach der Bestrahlung nur in Spuren nachzuweisen sind.

Zyklische Ketone

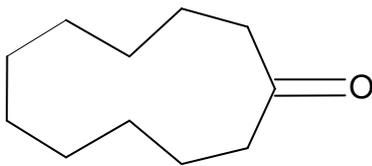
Cyclopentanon



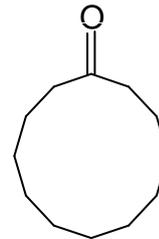
Cyclohexanon



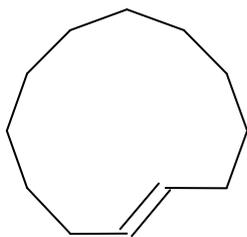
Cycloheptanon



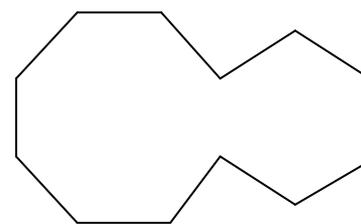
Cycloundecanon



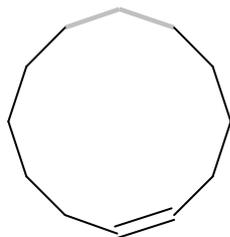
Cyclododecanon

Zyklischer Kohlenwasserstoff:

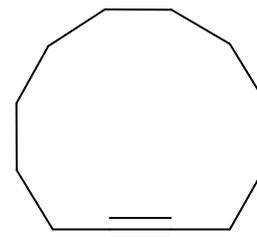
Cyclododecen (E-trans)



Cyclododecan



Cyclododecen (Z-Cis)



Cyclododecin

Abb. 3.19: Chemische Struktur der zyklischen Radiolyseprodukte von Polyamid 12

3.4.3 Aliphatische Ketonverbindungen

Neben den zyklischen Ketonen, die eben diskutiert wurden, wurden lineare aliphatische Ketone (C_6 bis C_{10}) bei bestrahltem PA 12 identifiziert. Die identifizierten Verbindungen sind 3-Hexanon (Nr.4); 2-Hexanon (Nr. 5); 3-Heptanon (Nr. 11); 2-Heptanon (Nr. 12), 2-Oktanon (Nr. 19), 2-Nonanon (Nr. 28) und 2-Dekanon (Nr.33). Diese Verbindungen sind nur in der bestrahlten Probe nachgewiesen. Die bedeutendste Verbindung dieser Ketone ist die Verbindung 2-Dekanon, da sie in relativ großen Mengen vorhanden ist. Der Rest dieser Verbindungen ist nur in Spuren oder in kleinen Mengen nachgewiesen.

Zur Identifizierung der Verbindung Nr. 17 hat die Chemstation-Bibliothek 2-Butanon vorgeschlagen. Nach der Molekulargröße dürfte es sich aber um eine andere Substanz handeln. Denn die Verbindung Nr.5 wurde als 2-Hexanon identifiziert, welches eine größere Molekulargröße als 2-Butanon hat. Nach der Molekulargröße sollte die Verbindung 2-Butanon vor dem 2-Hexanon eluieren. Daher ist es wahrscheinlicher, dass es sich bei Verbindung Nr. 17 um eine andere Substanz handelt.

3.4.4 Amide

Bei den Untersuchungen von PA 6, PA 66 und PA 6,66, welche sechs Methylengruppen zwischen ihren Amidgruppen besitzen, wurden sechs Amide (C_1 bis C_6) identifiziert.

Bei PA 12, welches zwölf Methylengruppen zwischen seinen Amidgruppen besitzt, wurden nur acht Amide identifiziert: Formamid (Nr. 9) mit 5,3 %, Acetamid (Nr. 15) mit 1,8 %, Propanamid (Nr. 20) mit 0,3 %, Butanamid (Nr. 27) mit 0,5 %, Pentanamid (Nr. 32) mit 0,7 %, Hexanamid (Nr.43) mit 0,8%, Heptanamid (Nr.50) mit 0,9% und Oktanamid (Nr. 55) mit 0,3 % (C_1 bis C_8).

Diese Verbindungen waren nur in dem bestrahlten PA12 nachweisbar. Die Mengen dieser Amide in den bestrahlten Proben sind sehr klein ausgefallen. Eine Ausnahme bilden das Acetamid (1,8 %) und das Formamid (5,3 %). Die größte (prozentuale) Peakfläche der Amide ist dem Formamid zuzuordnen. Dies kann somit als Hauptradiolyseprodukt des bestrahlten PA 12 betrachtet werden.

3.4.5 Alkane

Es wurden folgende Alkanverbindungen von C_8 bis C_{15} im bestrahlten PA 12 in kleinen Mengen mit Ausnahme von Dodekan nachgewiesen: Oktan (Nr. 2), Nonan (Nr. 7), Dekan (Nr. 14), Undekan (Nr. 23), Tridekan (Nr. 34), Tetradekan (Nr. 44) und Pentadekan (Nr. 49). Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme von Oktan und Undekan, sind auch in der unbestrahlten Probe in kleinen Mengen nachgewiesen worden. Nach der Bestrahlung weist ihre Peakfläche eine relative Vergrößerung auf. Diese Verbindungen der bestrahlten Probe lassen sich ihrer Peaksgröße nach wie folgt ordnen:

Tetradekan (6,3) > Pentadekan (5,6) > Tridekan (3,8) > Nonan (3,6) > Dekan (2,9) > Undekan (2,1) > Oktan (1,9).

3.4.6 Aldehyde

Es wurden beim bestrahlten PA 12 die aliphatischen Aldehyde Pentanal (Nr. 1), Hexanal (Nr. 6), Heptanal (Nr. 13), Oktanal (Nr. 22), Nonanal (Nr. 29), Dekanal (Nr. 35) und Undekanal (Nr. 45) nachgewiesen. Dekanal ist die fünftgrößte Verbindung der Radiolyseprodukte des PA 12. Die Aldehydverbindungen, ausgenommen Pentanal und Undekanal, sind in der unbestrahlten Probe in unterschiedlichen kleinen Mengen nachgewiesen worden. Durch die Bestrahlung vergrößert sich die Peakfläche all dieser Verbindungen außer im Fall der Hexanalverbindung, deren Peakfläche eine relative Verkleinerung aufweist.

Als Di-Aldehyd wurde die Verbindung Pentandial (Glutaral) in kleinen Mengen nur in den bestrahlten Proben identifiziert.

3.4.7 Lactone

Bei dem bestrahlten PA 12 wurden fünf Lactone Butyrlacton (Nr. 24), Gamma Valerolacton (Nr. 26), Gamma Hexalacton (Nr. 31), Gamma Heptalacton (Nr. 42) und Gamma Undekalacton (Nr. 58) identifiziert. Diese fünf Verbindungen wurden nur in den bestrahlten Proben nachgewiesen. Die größte Verbindung dieser Lactone ist Undekanelacton (1,7 %), gefolgt von Butyrlacton (0,9 %), Gamma Valerolacton, Gamma Hexalacton und Gamma Heptalacton. Die zuletzt aufgezählten drei Lactone haben fast die gleiche Peaksgröße (0,2%). Die Anzahl der Lactone bei PA 12 ist größer als die Anzahl bei PA 6, PA 66 und PA 6, 66. Dies ist wahrscheinlich auf die Anzahl der Methylengruppen in PA 12 zwischen den Amidgruppen zurückzuführen.

3.4.8 Pyridone und Pyrrolidinedione

Es wurde die Verbindung 3,4-Dihydro-2-pyridon (Nr. 37) als Pyridon und die Verbindungen 2,5-Pyrrolidinedion (Nr. 47) und 3-Methyl-2,5-pyrrolidinedion, (Nr. 48) als Pyrrolidinedione identifiziert. Diese drei Verbindungen sind nur in den bestrahlten Proben nachgewiesen. Ihre Mengen in PA 12 sind kleiner als ihre Mengen im bestrahlten PA 6, PA 66 und PA 6, 66.

3.4.9 Säuren

Bei der Untersuchung des PA12 mit der mittelpolaren RTX1701-Säule wurde nur Butansäure (Nr. 10) im bestrahlten PA 12 in kleiner Menge nachgewiesen, während bei der Untersuchung der Probe mit der polaren DB-Wax-Säule die aliphatischen Säuren Ameisensäure (C₁) bis Undekansäure (C₁₁) in kleinen unterschiedlichen Mengen nachgewiesen und identifiziert wurden. Diese Verbindungen sind in der unbestrahlten Probe in noch kleineren Mengen als bei der bestrahlten Probe nachzuweisen. Dodekansäure wurde nur in den unbestrahlten Proben nachgewiesen (Abb. 3.20).

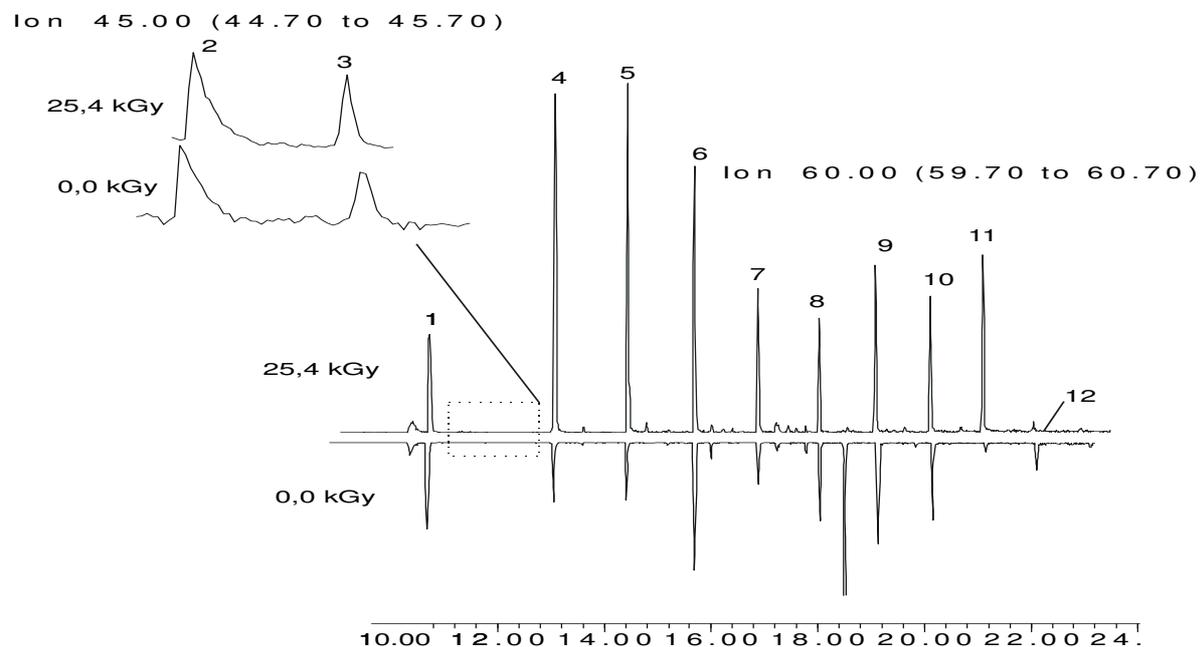


Abb. 3.20: Aliphatische Säuren im bestrahlten PA12

„Extraktet Ion Chromatogramm“ von Ion 60 der aliphatischen Säure-Verbindungen im unbestrahlten und bestrahlten PA12, die mit der DB-Wax-Säule untersucht wurden. Von Ameisensäure und Propansäure wurde das „Extraktet Ion 45“ dargestellt.

Versuchsparameter: TDS:100 (10)25; KAS:30-12-250(3)Spl1,5; GC:40(2)-10 -250(5); Säule: DB-Wax F:30 D: 0.8b. Probe: Polyamid 12 (Vestamid. 7,4 mg unbestrahlt u 7,6 mg bestrahlt)

- Die Untersuchung der bestrahlten Proben fand bei einer TDS-Temperatur von 160 °C statt.

3.4.10 Aromatische Verbindungen

Es wurden die aromatischen Verbindungen Toluol (Nr. 3), Benzaldehyd (Nr. 21) und Naphthalin (Nr. 36) sowohl in der unbestrahlten als auch in der bestrahlten Probe in sehr kleinen Mengen nachgewiesen. Das Vorkommen von Toluol in PA 12 konnte als Rest von Lösungsmittel betrachtet werden, da Toluol bei der Herstellung von Laurolactam (Monomer) als Lösungsmittel eingesetzt wird. Der Benzaldehyd und das Naphthalin könnten vermutlich ein Degradationsprodukt eines Zusatzstoffes sein. Benzaldehyd (Nr. 21) ist auf der RTX1701-Säule nicht gut getrennt, sondern coeluiert mit der kommenden Verbindung Oktanal (Nr. 22).

3.4.11 Unbekannte Verbindungen

Ebenso wie bei PA 6, 66, 6,66 konnten auch bei der Untersuchung von PA 12 einige Verbindungen nicht identifiziert werden. Die Spektren dieser Verbindungen sind in Abb. 3.21 dargestellt. Unbekannt Nr. 30 und Nr. 57 wurden nur in den bestrahlten Proben nachgewiesen. Unbekannt Nr. 57 ist die größte aller unidentifizierten Verbindungen. Unbekannt Nr. 40 wurde in den unbestrahlten Proben nachgewiesen. Durch die Bestrahlung nimmt ihre Peakfläche ab. Unbekannt Nr. 52 wurde nur in den unbestrahlten Proben nachgewiesen. Unbekannt Nr. 40 könnte aufgrund ihrer Spektrumsähnlichkeit ein Isomer der zyklischen Verbindung Cyclododecin (Nr. 46) sein.

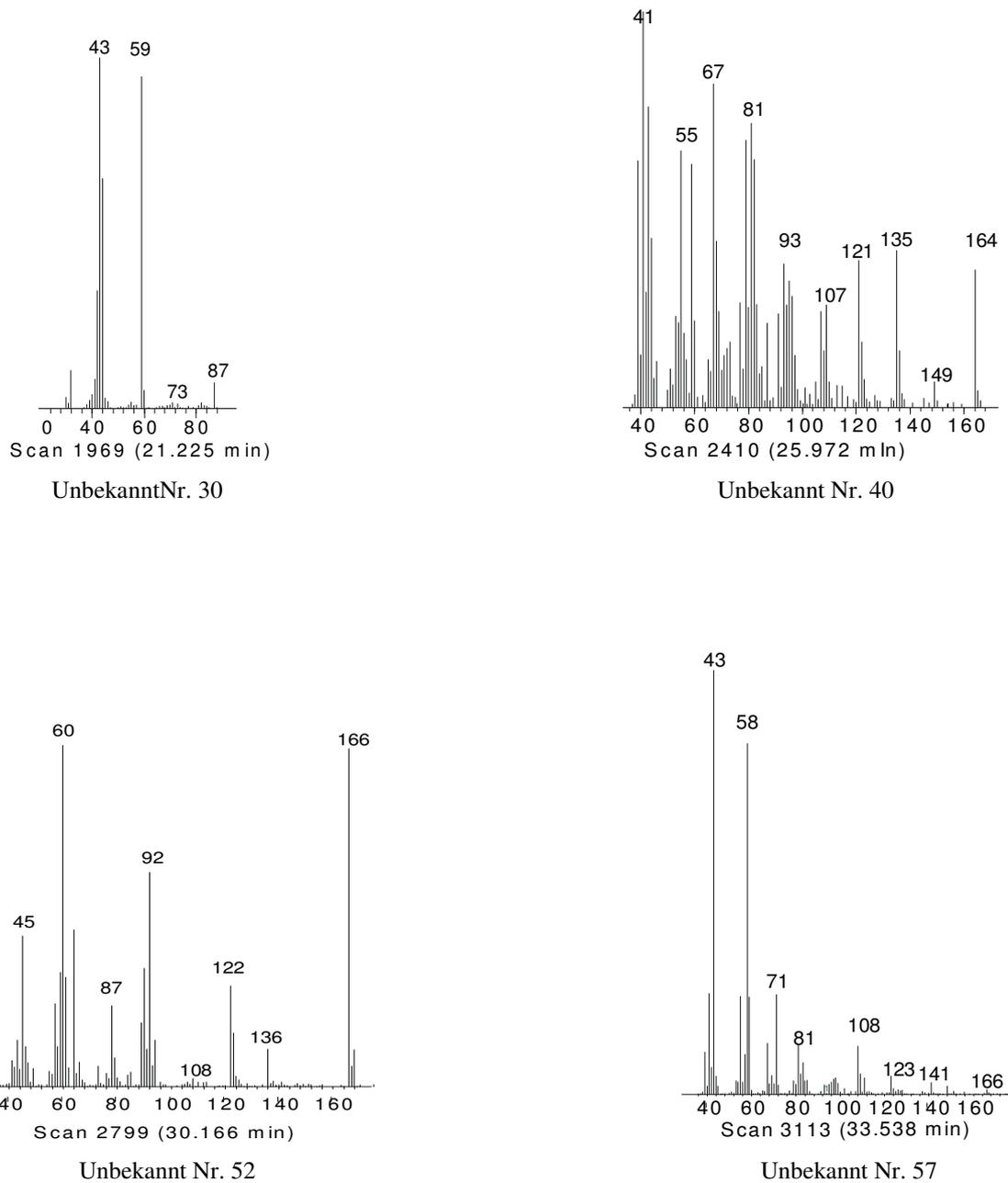


Abb. 3.21: Spektren der unidentifizierten Verbindungen im bestrahlten PA 12

3.4.12 Sonstige Verbindungen

Es wurde bei dem bestrahlten PA 12 die Nitrilverbindung Undekannitril (Nr. 53) in relativ großer Menge identifiziert. Diese Verbindung wurde nur in den bestrahlten Proben nachgewiesen.

3.5 Aliphatisches Trogamid (Trogamid CX 7323)

Trogamid ist das eingetragene Warenzeichen der Firma Hüls für ein Polyamid, das amorph und glasklar-transparent ist. Die Firma produziert drei Trogamid-Reihen: T-Reihe, BX-Reihe und CX-Reihe. Die T- und BX-Reihen sind teilaromatische Polyamide. Die CX-Reihe ist nach Firmenangaben reines aliphatisches Polyamid.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde aus der CX-Reihe der Firma Hüls das Polyamid mit der Bezeichnung Trogamid CX 7323 untersucht. Das Trogamid CX 7323 wird wie PA 66 aus zwei aliphatischen Monomeren, einer Dicarboxylsäure (Dodekandisäure–DDS) und einem zyklischen Diamin (Dicyclohexyl-methylen-diamin) hergestellt (s. Abb. 3.22). Es ist ein amorphes Polymer, das Mikrokristalline enthält. Daher ist Trogamid CX 7323 ein transparentes und gut UV-beständiges Polymer.

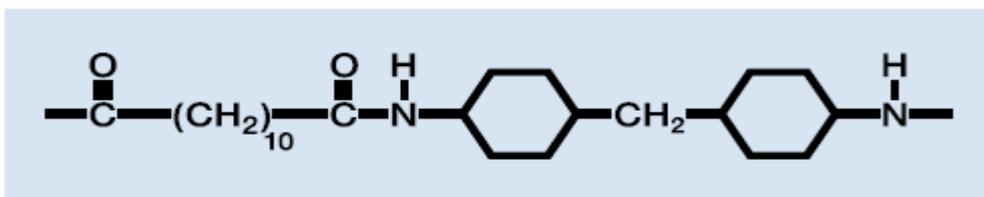


Abb. 3.22: Molekulare Zusammensetzung von Trogamid CX 7323

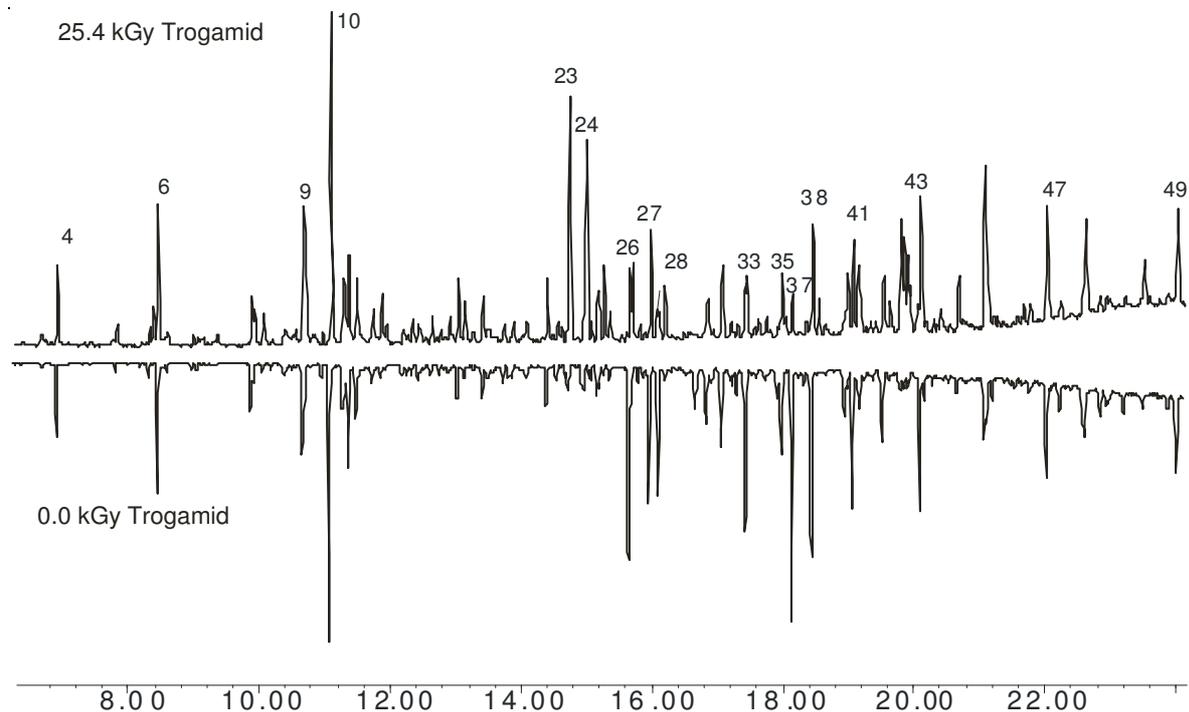


Abb. 3.23: Die Hauptradiolyseprodukte von Trogamid Teilchromatogramm (Rt: 6.9–22.2 min) Oben: Teilchromatogramm (Rt: 6.9–22.2 min) der Hauptradiolyseprodukte von bestrahltem Trogamid CX7323 der Firma Hüls. Das Chromatogramm ist 13 Tage nach einer Bestrahlung mit 25,4 kGy aufgezeichnet worden. Unten: unbestrahlte (0,0 kGy) Probe. Die Untersuchung ist mit der DB-Wax-Säule durchgeführt. Die im Diagramm nummerierten Hauptradiolyseprodukte und ihre Verbindungsbezeichnungen sind der Tabelle 3,6 zu entnehmen.

Versuchsparameter: TDS:175 (10)25; KAS:30-12-250(3)Spls 2; GC:40(2)-10 -250(5); Säule: DB-Wax. F: 30 D: 0.8b. Probe: Trogamid (Trogamid CX 7323).

Tabelle 3.6: Radiolyseprodukte von Polyamid Trogamid (Hüls-Trogamid CX 7323) 13 Tage nach der Bestrahlung mit 25,4 kGy, Untersuchung mit der DB-Wax- Säule.

Nr.	Rt.	Verbindung	MW	Molekular- Formel	Qual	PF 0.0 kGy	PF 25.4 kGy	%
1	4,47	Toluene	92	C ₇ H ₈	93	Spuren	1,4	1,5
2	5,11	Hexanal	100	C ₆ H ₁₂ O	72	Spuren	Spuren	Spuren
3	5,39	Undekan	156	C ₁₁ H ₂₄	91	spuren	Spuren	Spuren
4	6,97	Dodekan	170	C ₁₂ H ₂₆	90	1,85	1,7	1,9
5	8,45	Cyclohexanon	98	C ₆ H ₁₀ O	90	-	Spuren	Spuren
6	8,52	Tridekan	184	C ₁₃ H ₂₈	93	3,2	2,7	2,9
7	9,95	Nonanal	142	C ₉ H ₁₈ O	91	1,25	1,3	1,4
8	10,15	2-Butoxy-ethanol	118	C ₈ H ₁₄ O ₂	90	Spuren	Spuren	Spuren
9	10,73	Essigsäure	60	C ₂ H ₄ O ₂	91	4,75	5,2	5,7
10	11,13	Cyclododecen (E)	166	C ₁₂ H ₂₂	99	8,25	10,9	11,9
11	11,34	2-Ethyl-1-hexanal	130	C ₈ H ₁₈ O	90	2,7	2,2	2,4
12	11,44	Dekanal	156	C ₁₀ H ₂₀ O	91	2,6	2,5	2,7
13	11,56	Cyclododecen (Z)	166	C ₁₂ H ₂₂	99	1,95	2,2	2,4
14	11,78	Benzolaldehyd	106	C ₇ H ₆ O	93	Spuren	Spuren	Spuren
15	11,94	Propionsäure	74	C ₃ H ₆ O ₂	90	Spuren	1,6	1,7
16	12,99	Gamma Valerolacton	100	C ₅ H ₈ O ₂	87	-	Spuren	Spuren
17	13,11	Butansäure	88	C ₄ H ₈ O ₂	90	1,25	2,2	2,4
18	13,20	Butyrolacton	86	C ₄ H ₆ O ₂	87	Spuren	1,4	1,5
19	13,49	Acetophenon	120	C ₈ H ₈ O	94	Spuren	1,2	1,3
20	14,17	Gamma Hexalacton	114	C ₆ H ₁₀ O ₂	87	Spuren	Spuren	0,0
21	14,47	Pentansäure	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	90	1,25	1,9	2,1
22	14,62	Naphthalin	128	C ₁₀ H ₈	93	Spuren	Spuren	0,0
23	14,81	Acetamid	59	C ₂ H ₅ NO	86	-	7,2	7,9
24	15,07	Formamid	45	CH ₃ NO	90	-	7,1	7,7
25	15,34	Propanamid	73	C ₃ H ₇ NO	86	-	2,1	2,3
26	15,73	Hexansäure	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	90	6	1,9	2,1
27	16,03	Adipinsäurediisopropylester	230	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	83	3,8	2,2	2,4
28	16,15	Benzylalkohol	108	C ₇ H ₈ O	98	5,65	Spuren	Spuren
30	16,25	Butanamid	87	C ₄ H ₉ NO	91	Spuren	1,7	1,9
31	16,73	1,4 Butandiol	90	C ₄ H ₁₀ O ₂	87	2,6	Spuren	Spuren
32	16,91	Heptansäure	130	C ₇ H ₁₄ O ₂	87	3,2	1,4	1,5
33	17,12	1-Dodecanol	187	C ₁₂ H ₂₆ O	91	2,6	1,8	2,0
33*	17,15	Unbekannt (Benzothiazole ?)	135		70	2,1	1,5	1,6
34	17,48	Pentanamid	101	C ₅ H ₁₁ NO	87	Spuren	1,1	1,2
35	17,50	Phenol	94	C ₆ H ₆ O	93	8,25	2,3	2,5
36	18,06	Oktansäure	144	C ₈ H ₁₆ O ₂	93	3,6	2,2	2,4
37	18,20	Tridekanol	200	C ₁₃ H ₂₈ O	91	9,15	1,3	1,4
38	18,51	Unbekannt	166			6,8	3,4	3,7
39	18,60	Hexanamid	115	C ₆ H ₁₃ NO	87	Spuren	Spuren	Spuren
40	19,01	2-Phenoxy-ethanol	138	C ₈ H ₁₀ O ₂	91	1,95	Spuren	Spuren
41	19,13	Nonansäure	158	C ₉ H ₁₈ O ₂	90	4,7	2,5	2,7
42	19,60	Caprolactam	113	C ₆ H ₁₁ NO	94	2,9	1,8	2,0
43	20,15	Dekansäure	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	95	4,25	3,3	3,6
44	20,20	Cyclopentadecan	210	C ₁₅ H ₃₀	98	Spuren	Spuren	Spuren
45	21,15	Undekansäure	187	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	95	2,15	Spuren	Spuren
46	21,18	1,2-Benzoldicarbonsäure, Diethylester	222	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	90	1,5	1,6	1,7
47	22,18	Dodekansäure	200	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	97	3,25	3,6	3,9
48	22,90	4-Hydroxyl-3-Methoxy- benzylaldehyd	152	C ₈ H ₈ O ₃	93	1,7	Spuren	Spuren
49	24,08	1,3-Benzoldicarbonsäure, Dibutylester	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	96	3,05	3,3	3,6

Die Anzahl der Radiolyseprodukte bei bestrahltem Trogamid CX 7323 ist wie im Fall von PA12 (s. Tabelle 3.6) relativ groß und liegt ca. bei 49. Sie ist größer als die Anzahl der Radiolyseprodukte der bestrahlten PA 6, PA 66 und PA 6,66.

Das Hauptradiolyseprodukt des Trogamids ist die Verbindung Cyclododecen (Nr. 10) (s. Abb. 3.23 u. Tabelle 3.6). Ihre Peakfläche beträgt in den bestrahlten Proben 11,9 % der Gesamtpeakfläche der Radiolyseprodukte. Nach Cyclododecen folgen, der Größe nach, Acetamid (Nr. 23) mit 7,9 %, Formamid (Nr. 24) mit 7,7 %, Essigsäure (Nr. 9) mit 5,7 % und Dodekansäure (Nr. 47) mit 3,9 %. Die restlichen Radiolyseprodukte sind in noch kleinerer Menge als Dodekansäure nachgewiesen. Ebenso wie im Fall PA 66, wo keine Spuren von den Ausgangsmonomeren sowohl bei den unbestrahlten als auch bei den bestrahlten Proben nachgewiesen wurden, wurden auch bei Trogamid keine Spuren von den Ausgangsmonomeren Dodekansäure und dicyclohexylmethylendiamin nachgewiesen. Bei den unbestrahlten Proben wurden einige Verbindungen, Hexansäure (Nr. 26), Benzylalkohol (Nr. 28), Phenol (Nr. 35) und Tridekanol (Nr. 37) in relativ großen Mengen nachgewiesen. Sie wurden auch bei den bestrahlten Proben nachgewiesen, aber ihre Peakfläche waren deutlich kleiner.

Die Radiolyseprodukte des bestrahlten Trogamids CX 7323 lassen sich nach ihrer chemischen Grundstruktur in folgende Gruppen einteilen:

3.5.1 Aliphatische zyklische Verbindungen

Da Trogamid CX 7323 zum Teil aus zyklischen Monomeren zusammengesetzt ist, wurde erwartet, dass mehr zyklische Radiolyseprodukte als z.B. bei PA 12 entstehen. Stattdessen wurden nur vier zyklische Verbindungen identifiziert. Als zyklische Kohlenwasserstoff-Verbindungen wurden Cyclododecen E (Nr. 10), Cyclododecen Z (Nr. 13) und Cyclopentadecan (Nr. 44) identifiziert. Cyclododecen E ist die größte Verbindung der Radiolyseprodukte des bestrahlten Trogamids. Diese Verbindung wurde in den unbestrahlten Proben in relativ größeren Menge nachgewiesen. Durch die Bestrahlung nimmt ihre Peakfläche zu. Das Radiolyseprodukt Cyclododecen Z ist in der unbestrahlten Probe in kleinen Mengen nachgewiesen worden. Durch die Bestrahlung zeigt die Peakfläche eine leichte Zunahme. Das Radiolyseprodukt Cyclopentadecan wurde nur in Spuren sowohl in den bestrahlten als auch in den unbestrahlten Proben nachgewiesen.

Im Gegensatz zu PA 12, wo mehrere Cycloketone nachgewiesen wurden, wurde bei Trogamid CX 7323 als Cycloketon nur Cyclohexanon (Nr. 5) in Spuren und nur in bestrahlten Proben nachgewiesen.

3.5.2 Säuren

Die aliphatische Säuren stellen die größte Gruppe der Radiolyseprodukte des bestrahlten Trogamids. Sowohl in den bestrahlten als auch in den unbestrahlten Proben wurden die Säureverbindungen Essigsäure (Nr. 9), Propansäure (Nr. 15), Butansäure (Nr. 17), Pentansäure (Nr. 21), Hexansäure (Nr. 26), Heptansäure (Nr. 32), Oktansäure (Nr. 36), Nonansäure (Nr. 41), Dekansäure (Nr. 43), Undekansäure (Nr. 45) und Dodekansäure (Nr. 47) nachgewiesen. Diese Verbindungen lassen sich ihrer Peaksgröße nach wie folgt ordnen:

Essigsäure (5,7 %) > Dodekansäure (3,9 %) > Dekansäure (3,6 %) > Nonansäure (2,7 %) > Butansäure (2,4 %), Oktansäure (2,4 %) > Pentansäure (2,1 %), Hexansäure (2,1 %) > Propansäure (1,7 %) > Heptansäure (1,5 %) > Undekansäure (Spuren).

Während bei einem Teil der Säureverbindungen (Hexansäure, Heptansäure, Oktansäure, Nonansäure, Dekansäure und Undekansäure) die Peakfläche durch die Bestrahlung abnimmt, nimmt sie bei dem restlichen Teil der Verbindungen (Essigsäure, Propionsäure, Butansäure, Pentansäure und Dodekansäure) durch die Bestrahlung leicht zu.

3.5.3 Amide

Die Amide sind die zweitgrößte Gruppe der Radiolyseprodukte nach den Säureverbindungen. Es wurden bei den bestrahlten Proben nur sechs Amide (C₁-C₆) identifiziert. Die identifizierten Verbindungen sind Acetamid (Nr. 23), Formamid (Nr. 24), Propanamid (Nr. 25), Butanamid (Nr. 30), Pentanamid (Nr. 34) und Hexanamid (Nr. 39).

Diese Verbindungen lassen sich nach ihrer Peakgröße in den bestrahlten Proben wie folgt ordnen:

Acetamid (7,9 %) > Formamid (7,7 %) > Propanamid (2,3 %) > Butanamid (1,9 %) > Pentanamid (1,2 %) > Hexanamid (Spuren).

Acetamid und Formamid sind in relativ großer Menge nachgewiesen und sind daher neben der Verbindung Cyclododecen (Nr. 10) die bedeutenden Radiolyseprodukte des bestrahlten Trogamids. Die Verbindungen Butanamid, Pentanamid und Hexanamid konnten in den unbestrahlten Proben nur in Spuren nachgewiesen werden. Die Verbindungen Formamid, Acetamid und Propanamid waren nur in den bestrahlten Proben nachzuweisen.

3.5.4 Aldehyde

Im Gegensatz zu den Säureverbindungen, wo elf Verbindungen (C₂ bis C₁₂) identifiziert wurden, wurden nur drei Aldehyde, Hexanal (Nr. 2), Nonanal (Nr. 7), Dekanal (Nr. 12) und 2-Ethyl-1-hexanal (Nr. 11), in kleinen Mengen in den bestrahlten sowie in den unbestrahlten Proben nachgewiesen. Während die Peakflächen der Verbindungen Hexanal, Nonanal und Dekanal fast unverändert bleiben, nimmt die Peakfläche der Verbindung 2-Ethyl-1-Hexanal durch die Bestrahlung leicht ab.

3.5.5 Lactone

Während bei dem bestrahlten PA 12 fünf Lactone identifiziert wurden, wurden bei dem bestrahlten Trogamid nur drei Lactone identifiziert. Die identifizierten Lactone sind Valerolacton (Nr. 16), Butyrolacton (Nr. 18) und Gamma Hexalacton (Nr. 20). In der unbestrahlten Probe wurden nur Butyrolacton und Gamma Hexalacton in Spuren nachgewiesen. In der bestrahlten Probe wurde Butyrolacton in einer Menge von 1,5% nachgewiesen. Valerolacton und Gamma Hexalacton waren in Spuren nachzuweisen.

3.5.6 Aliphatische Alkohole

Es wurden bei der Untersuchung von Trogamid vier aliphatische Alkoholverbindungen, 2-Butoxy-ethanol, (Nr. 8), 1,4-Butandiol (Nr. 31), 1-Dekanol (Nr. 33) und Tridekanol (Nr. 37) identifiziert. Tridekanol, 1,4-Butandiol und Dekanol sind in der unbestrahlten Probe nachgewiesen. Tridekanol kommt in relativ größerer Menge als 1,4-Butandiol und Dekanol vor. Durch die Bestrahlung nehmen ihre Mengen deutlich ab. Die Verbindung 2-Butoxy-ethanol, wurde in Spuren sowohl in der bestrahlten als auch in der unbestrahlten Probe nachgewiesen. 1,4-Butandiol kann als Weichmacherkomponente betrachtet werden. 1,4-Butandiol gemischt mit Adipinsäureester wird (Adipinsäureester: s. unter Weichmacher) bei der Herstellung von Polymer üblicherweise als Weichmacher eingesetzt.

3.5.7 Alkane

Bei Trogamid wurden weniger Alkane als bei PA 12 identifiziert. Es wurden nur drei Alkanverbindungen nachgewiesen. Die identifizierten Alkane sind Undekan (Nr. 3), Dodekan (Nr. 4) und Tridekan (Nr. 6). Undekan ist in Spuren sowohl in den bestrahlten als auch in den unbestrahlten Proben nachgewiesen. Dodekan und Tridekan wurden in den bestrahlten und unbestrahlten Proben in kleinen Mengen nachgewiesen. Ihre Mengen nehmen aber durch die Bestrahlung leicht ab.

3.5.8 Aromatische Verbindungen

Neben den aromatischen Verbindungen Toluol (Nr. 1), Benzaldehyd (Nr. 14) und Naphthalin (Nr. 22), die bei PA 12 nachgewiesen wurden, wurden bei Trogamid zusätzlich die aromatischen Verbindungen Acetophenon (Nr. 19), Benzylalkohol (Nr. 28), Phenol (Nr. 35), 2-Phenoxy-ethanol, (Nr. 40) und 4-Hydroxy-3-Methyl-benzylaldehyd (Nr. 48) nachgewiesen. Diese Verbindungen wurden in den unbestrahlten Proben in unterschiedlichen Mengen nachgewiesen. Nach der Bestrahlung zeigen die Peakflächen der Verbindungen Toluol und Acetophenon einer leichten Zunahme. Die Peakflächen der Verbindungen Benzylaldehyd und Naphthalin bleiben aber unverändert. Die Peakflächen der anderen Verbindungen nehmen unterschiedlich ab.

3.5.9 Weichmacher

Als Weichmacher wurden die Verbindungen Adipinsäurediisopropylester (Nr. 27), 1,2-Benzoldicarbonsäure, Diethylester (Nr. 46) und die 1,3-Benzoldicarbonsäure, Dibutylester (Nr. 49) nachgewiesen. Diese drei Verbindungen wurden in den unbestrahlten Proben nachgewiesen. Nach der Bestrahlung haben die Peakflächen von 1, 2- Benzoldicarbonsäure, Diethylester und 1,3-Benzoldicarbonsäure, Dibutylester leicht zugenommen. Dagegen nimmt die Peakfläche von Adipinsäurediisopropylester nach der Bestrahlung ab.

3.5.10 Lactame

In Trogamid wurde als Lactam nur Caprolactam (Nr.42) und zwar in einer relativ kleinen Menge nachgewiesen. Sie wurde sowohl in den unbestrahlten als auch in den bestrahlten Proben nachgewiesen. Ihre Menge zeigt in den bestrahlten Proben eine leichte Abnahme.

3.5.11 Unbekannte Verbindungen

Bei Trogamid konnten zwei Verbindungen, Nr. 33* und Nr. 38, nicht identifiziert werden. Das Spektrum der unbekannt Verbindung Nr. 38 ist identisch mit dem Spektrum der unbekannt Verbindung Nr. 52 bei PA 12. In Abb. 3.24 sind die Spektren der unbekannt Verbindungen Nr. 33* und Nr. 38 dargestellt.

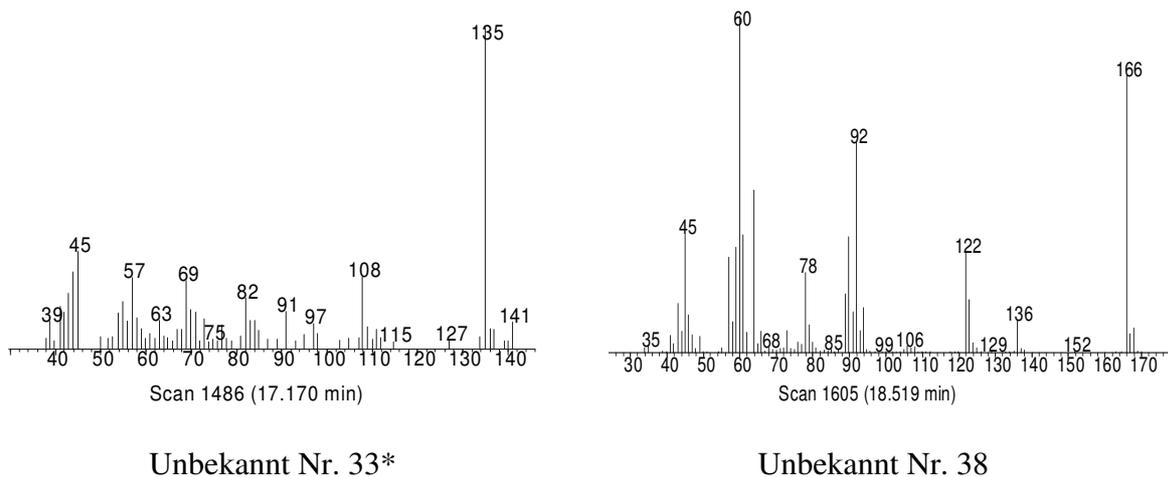


Abb. 3.24: Spektren der unidentifizierten Verbindungen in bestrahltem Trogamid CX 7323

3.6 Polyamid Selar PA 3426

Selar PA 3426 ist das eingetragene Warenzeichen der Firma DuPont für ein amorphes Polyamid, das sie produzieren. Dieses Polyamid besitzt nach Firmenangaben sehr gute optische Eigenschaften und gute Barriere-Eigenschaften gegen Sauerstoff und Kohlendioxid. Die Zusammensetzung von Selar ist in Abb. 3.25 dargestellt (Yoshikawa 2003)

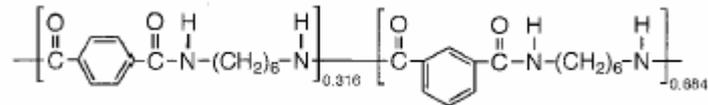


Abb. 3.25: Zusammensetzung von Selar

Durch Zugabe von Selar 3426 zu PA 6, PA 66 oder zu anderen Polyamiden (d. h. Blenden von Polymeren) wird ein neues Produkt erzeugt, welches einem amorphen Polymer ähnelt. Dieses Produkt behält alle Vorteile des Selars 3426 und einige Vorteile der mechanischen Eigenschaften des Polyamids. Solche Produkte besitzen gute Barriere-Eigenschaften und werden daher hauptsächlich als Verpackungsmaterial von Fleisch und Käse verwendet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Blend-Folien (PA 6 und 20 % Selar und PA 6 und 40 % Selar) nach der Bestrahlung mit einer Bestrahlungsdosis von 28,2 kGy mit der RTX1701-Säule untersucht. Zusätzlich wurden Selargranulate nach einer Bestrahlung mit der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy mit der DB-Wax-Säule untersucht.

Zur Vereinfachung werden im Folgenden die Blendprobe aus PA 6 und 20 % Selar als Blend A und die Blendprobe aus PA 6 und 40 % Selar als Blend B bezeichnet. In Abb. 3.27 sind die Radiolyseprodukte der Blendproben dargestellt. Tabelle 3.7 zeigt einen Vergleich der Peakflächengrößen der Radiolyseprodukte von Blend A und Blend B mit reinem PA 6 (B4).

Die Untersuchungen haben ergeben, dass die Chromatogramme von Blend A und Blend B fast identisch mit dem Chromatogramm des reinen PA 6 sind. Alle Radiolyseprodukte, die in PA 6 nachgewiesen wurden, wurden auch in Blend A und Blend B nachgewiesen. Die Radiolyseprodukte 6-Methyl-5-hepten-2-on (Nr. 12), Tridekan (Nr. 24), Dekanal (Nr. 25) und Unbekannt (Nr. 31)) wurden nur in Blend A und Blend B nachgewiesen. Der deutliche Unterschied ist der, dass die Peakgrößen der Radiolyseprodukte von Blend A und Blend B deutlich kleiner als die von PA 6 sind (s. Abb. 3.26.). Tridekanal und Dekanal konnten bei reinem PA 6 (B4) mit der RTX1701-Säule nicht nachgewiesen werden. Da sie in bestrahltem PA 6 in sehr kleinen Mengen vorkommen und mit den großen Verbindungen Pentanamid und Gamma Valerolacton coeluiieren, wird ihre Identifizierung erschwert. Bei der Untersuchung von PA 6 mit der DB-Wax-Säule konnten diese beiden Verbindungen gut von den großen Verbindungen getrennt und damit leicht identifiziert werden (s. 3.1). Die Verbindung 6-Methyl-5-hepten-2-on (Nr. 12) könnte ein Degradationsprodukt des Polymers selbst oder ein Degradationsprodukt eines Zusatzstoffes sein.

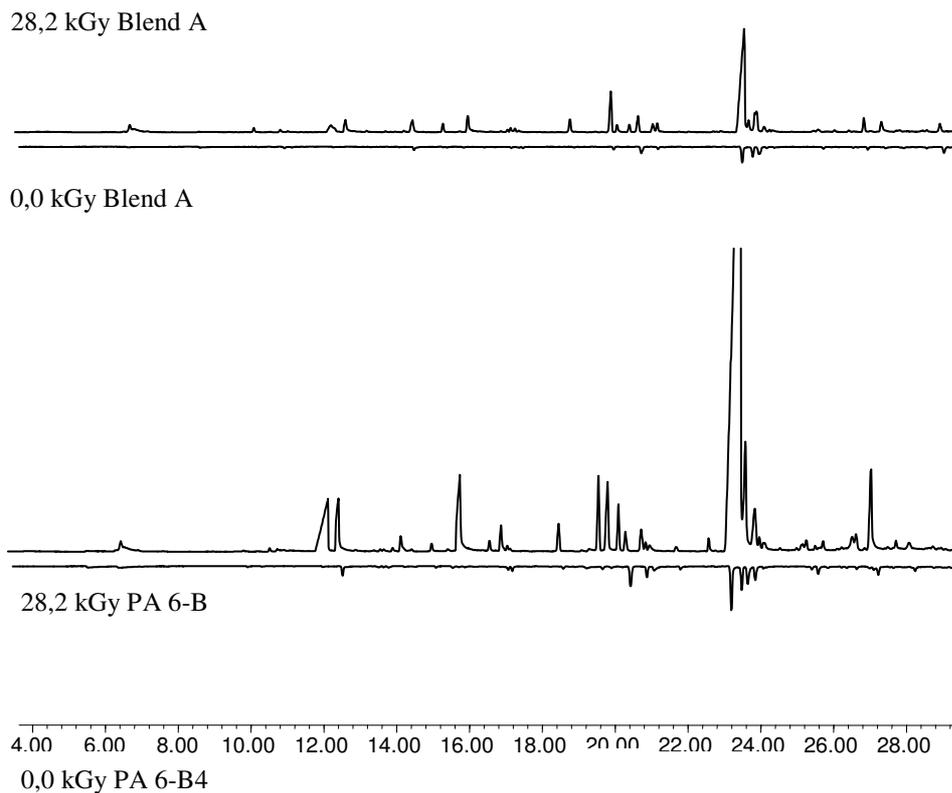


Abb. 3.26: Teilchromatogramm zum Vergleich von PA 6-B4 mit 20 % Selaranteil (Blend A) mit reinem PA 6.

Im Bild ist zum qualitativen Vergleich ein Teilchromatogramm (Rt: 4-29 min) dargestellt. Die Radiolyseprodukte sind nicht näher bezeichnet, genauere Bezeichnungen erfolgen in den nachfolgenden Bildern bzw. Tabellen. Das obere Diagramm enthält die Peaks von bestrahltem und unbestrahltem Blend A (PA 6-B4 mit einem 20 %igen Anteil von Selar 4326). Das untere Diagramm zeigt die Peaks des bestrahlten und unbestrahlten PA 6-B4. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass durch Zugabe von Selar 3426 zu PA 6 (Blend A) die Peakflächen der Radiolyseprodukte im Vergleich zu reinem PA 6 deutlich reduziert wurden.

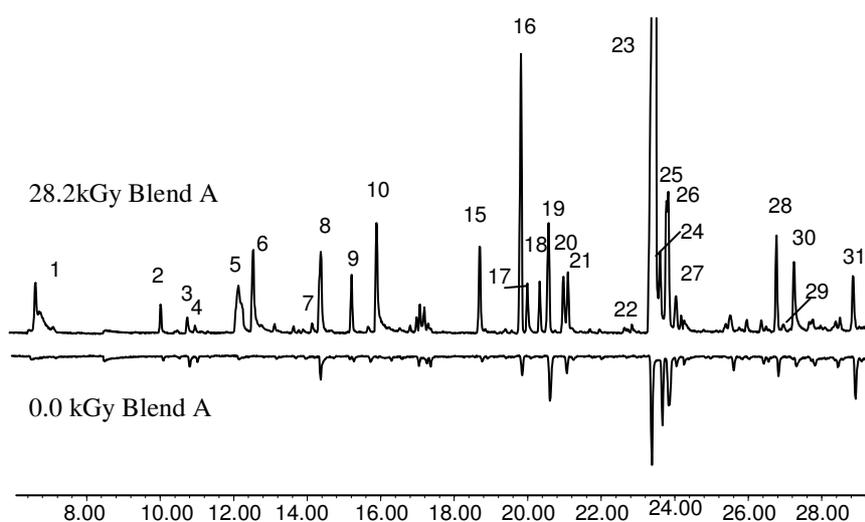


Abb. 3.27: Radiolyseprodukte von bestrahltem PA 6-B4 mit 20 % Selaranteil (Blend A).

Das Teilchromatogramm (Rt: 6-29,6 min) zeigt die Radiolyseprodukte von bestrahltem PA 6-B4 mit 20 %-Selaranteil (Blend A), 40 Tage nach der Bestrahlung mit einer Bestrahlungsdosis von 28,2 kGy (oben) und von unbestrahlten (0.0 kGy) (unten). Die Untersuchung ist mit der RTX1701-Säule durchgeführt.

Versuchsparameter: TDS:200(10)20; KAS:30-12-250(3)Spls1.5; GC:40(1.5)-5-184-20-250(5); Säule: Rtx1701 F:30 D: 0.8b
Probe: Blend A (Ca 3x50 mm)

Tabelle 3.7: Radiolyseprodukte von PA 6, Blend A und Blend B nach der Bestrahlung mit einer Bestrahlungsdosis von 28,2 kGy.

Nr.:	Rt	Verbindung	PF PA6(B4)	PF Blend A	PF Blend B
1	6,77	Pentanal	5,6	6,9	5,0
2	10,18	Hexanal	Spuren	3,1	Spuren
3	10,9	Cyclopentanon	2,4	2,3	Spuren
4	11,11	Pentannitril	Spuren	Spuren	Spuren
5	12,33	Formamid	135,5	18,8	23,4
6	12,71	Butansäure	67,3	13,9	19,1
7	14,31	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on (?)	2,6	1,2	Spuren
8	14,55	Acetamid	15,9	15,7	10,1
9	15,39	2-Butanon(?)	5,9	7,0	5,0
10	16,08	Pentansäure	117,2	18,4	20,9
11	16,97	Glutaral	8,5	Spuren	1,4
12	17,15	6-Methyl-5-hepten-2on	-	1,6	Spuren
13	17,26	Propanamid	22,2	2,8	3,6
14	17,36	Oktanal	8,5	2,2	Spuren
15	18,87	Butyrolacton mit Unbekannt	119,7	12,8	16,6
16	20,04	Gamma Valerolacton	57,6	41,2	30,6
17	20,16	Butanamid	77	5,8	11,1
18	20,5	Unbekannt	38,4	6,0	10,1
19	20,74	Dodekan + Nonanal	3,8	12,2	6,6
20	21,16	Unbekannt+ Acetophenon	23,7	7,5	10,4
21	21,27	Unbekannt	6,8	7,5	5,2
22	23,01	N-Butyl-formamid,	10,1	Spuren	Spuren
23	23,66	Pentanamid	1690,1	198,4	345,6
24	23,78	Tridekan	-	9,7	9,1
25	23,97	Dekanal	-	15,1	7
26	24,02	Delta Valerolacton	123,5	17,5	18,2
27	24,21	3,4-Dihydro-2-pyridon	63,9	5,3	7,5
28	26,9	Unbekannt-N-(3-Methylbutyl) Acetamid ?)	12,7	12,2	8,1
29	27,1	Hexanamid	19,3	Spuren	3,1
30	27,42	1-Ethenyl-2-pyrrolidinon?	85,9	13,8	28,4
31	29,02	Unbekannt	-	8,9	3,7
32	30,02	Caprolactam	9062,5	3283,3	3098,5

Die Zugabe von Selar 3426 zu PA 6 (B4) zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Peakgröße der Radiolyseprodukte. Im Fall von Blend A wurde festgestellt, dass die Peakflächen der Radiolyseprodukte im Vergleich zu reinem PA 6 deutlich reduziert wurden. Die Reduzierung ist von Radiolyseprodukt zu Radiolyseprodukt unterschiedlich. Bei einigen Verbindungen werden die Peakflächen bis zu 90 % reduziert (s. Tabelle 3.7, Abb. 3.26 Abb. 3.27 u. Abb. 3.28).

Bei Blend B sind ebenso wie im Fall Blend A die Peakflächen der Radiolyseprodukte weit kleiner als die in reinem PA 6, jedoch ist ihre Größe im Vergleich zu Blend A anders ausgefallen. Einige Verbindungen bei Blend B sind ihrer Peakflächengröße kleiner, andere größer als bei Blend A. Die Abb. 3.27 und 3.28. zeigen den Einfluss der Selarmenge auf die verschiedenen Radiolyseprodukte.

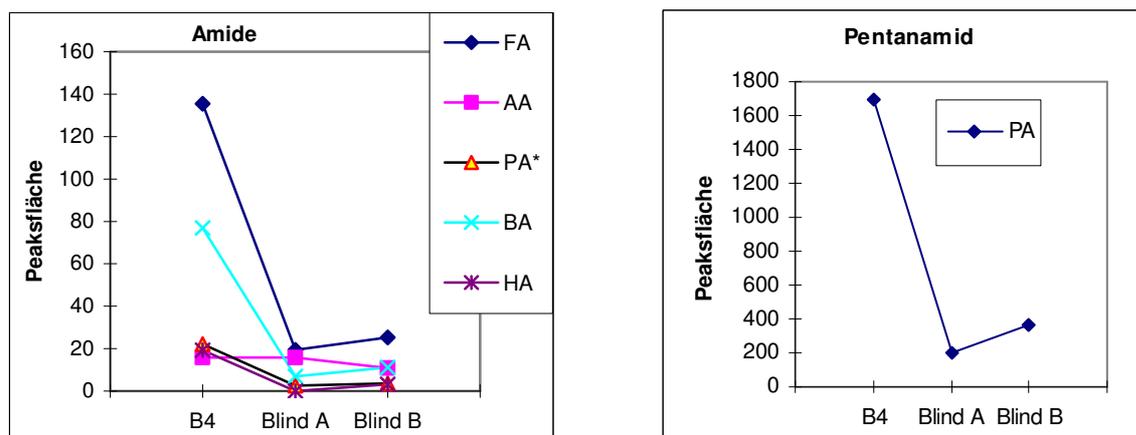


Abb. 3.27 Einfluss der Selarmenge (B4 0 %, Blend A 20 %, Blend 40 %) auf Amide.

Es ist ersichtlich, dass die Peakflächengrößen der Radiolyseprodukte bei Blend A und Blend B deutlich kleiner als bei PA 6-B4 sind. Die Peakflächen der Radiolyseprodukte Formamid, Butanamid und Pentanamid bei Blend B sind leicht größer als bei Blend A. Die Peakfläche des Radiolyseprodukts Acetamid bei Blend B zeigt eine leichte Abnahme im Vergleich zu Blend A. Die Peakflächen der Radiolyseprodukte Propanamid und Hexanamid sind fast gleich in Blend A und B

FA: Formamid, AA: Acetamid, PA*: Propanamid, BA: Butansäure, HA: Hexanamid, PA: Pentanamid

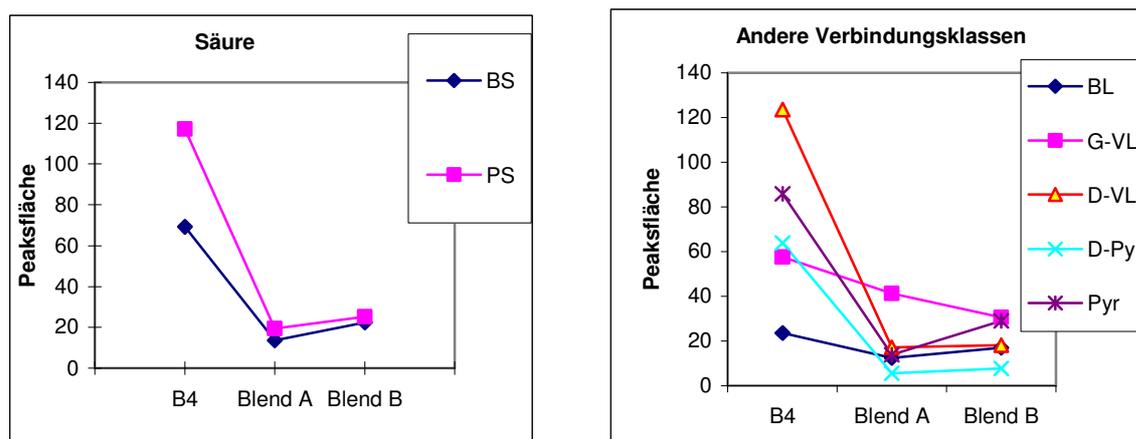


Abb.3.28 Einfluss der Selarmenge (B4 0 %, Blend A 20 %, Blend 40 %) auf Säure-Verbindungen und auf andere Verbindungsklassen.

Die Peakflächen der Säureverbindungen nehmen bei Blend A und Blend B im Vergleich zu reinem PA 6-B4 deutlich ab. Die Peakflächen dieser Verbindungen bei Blend B sind leicht größer als die von Blend A.

Die anderen Verbindungsklassen zeigen das gleiche Verhalten wie die Säuren abgesehen von der Verbindung Gamma-Valerolacton, deren Peakgröße weiter abnimmt.

BS: Butansäure, PS: Pentansäure, BL: Butyrolacton, D-VL: Gamma Valerolacton, D-VL: Delta Valerolacton
D-Pyr: 3,4-Dihydro-, 2-pyridon, Pyr: 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon.

Bei der Untersuchung von Blend A und Blend B mit der RTX170-Säule konnten die Monomere des Polyamids Selar (Hexamethyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure; s. Abb. 3.25) sowohl in bestrahlten als auch in unbestrahlten Proben nicht nachgewiesen werden. Es wurde zusätzlich eine Untersuchung von reinem Selar (in Granulatform) mit der polaren DB-Wax-Säule durchgeführt. Auch bei dieser Untersuchung konnten keine Monomere von Selar nachgewiesen werden. Die Hauptradiolyseprodukte des bestrahlten Selars sind Pentanal (Nr. 1), 2-Methyl-2-cyclopenten-1on (Nr. 2), Essigsäure (Nr. 3), Acetamid (Nr. 4), N-Acetylhexamethylenimin (Nr. 5) und Isobutylphthalat (Nr. 6) (s. Abb. 3.29). Die ersten vier Verbindungen wurden auch bei Blend A und Blend B auf der RTX1701-Säule nachgewiesen. Die letzten zwei Verbindungen (N-Acetylhexamethylenimin und Isobutylphthalat) wurden nur bei dem reinen Selar nachgewiesen. Die Verbindung N-Acetylhexamethylenimin ist ein Degradationsprodukt des Selars. Isobutylphthalat kann sowohl als Weichmacher als auch als Degradationsprodukt des Selars betrachtet werden.

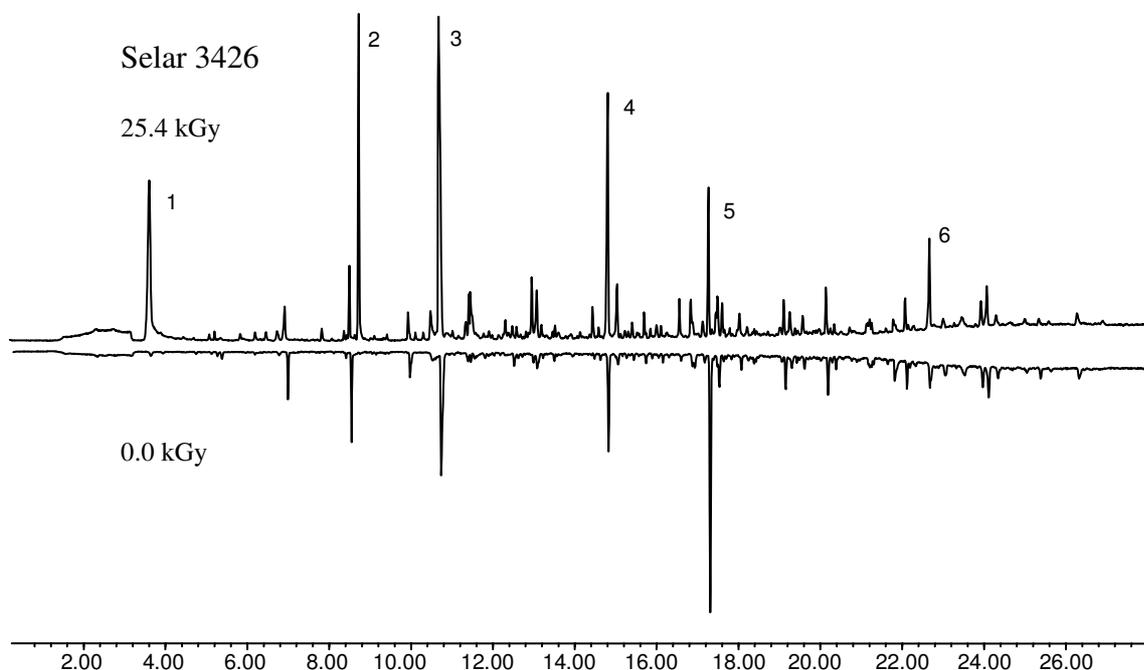


Abb. 3.29 Hauptradiolyseprodukte von reinem Selar 3426

Oben: Das Teilchromatogramm (Rt: 1-28 min) zeigt die Radiolyseprodukte von bestrahltem Selar (Granulat) ca. vier Monate nach der Bestrahlung mit einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy. Unten: die unbestrahlte Probe (0,0 kGy). Die Untersuchung ist mit der DB-Wax-Säule durchgeführt.

Versuchsparameter: TDS:200 (10)25; KAS:30-12-250(3)Spls2; GC:40(2)-10-250(5); Säule: DB-Wax, F:30 D: 0.8b
Probe: Selar (Du Pont – 5 Pelt)

Die identifizierten Hauptradiolyseprodukte sind folgende:

- | | | |
|--------------|---------------------------------|---------------------|
| 1- Pentanal | 2- 2- Methyl-2-cyclopenten-1on, | 3- Essigsäure |
| 4 - Acetamid | 5- N-Acetylhexamethylenimin | 6- Isobutylphthalat |

4 Weitere Untersuchungen

4.1 Einfluss der molaren Masse (Molekülmasse (M_{poly})) auf die Radiolyseprodukte

4.1.1 Poylamid 6: Ultramid B35, -B4 und -B5

Ultramid B35, B4 und B5 sind Markenprodukte der Firma BASF von PA 6. Sie unterscheiden sich in dem Polymerisationsgrad, in der Molekülmasse sowie in anderen mechanischen und physikalischen Eigenschaften. In Tabelle 4.1 sind nähere Angaben zu einigen Eigenschaften dieser Polymere zusammengestellt.

Tabelle 4.1. Einige physikalische Eigenschaften der Polymere Ultramid B35, -B4 und -B5

Polymer	Ultramid B35	Ultramid B4	Ultramid B5
Eigenschaften			
Mittlerer Polymerisationsgrad P_n *	210	290	370
Mittlere molare Masse M_n **	24000	33000	42000
Viskosität (cm^3/g) nach DIN 53727 (Schwefelsäure)	195	250	320
Schmelztemperatur $^\circ\text{C}$	220	220	220

* P_n bezeichnet den Polymerisationsgrad und ist die Anzahl der Monomermoleküle, die zu Polymeren reagiert haben.

** M_n bezeichnet die mittlere molare Masse und ist $M_n = \text{Mittlerer Polymerisationsgrad } P_n \times M_{\text{mono}}$, wobei M_{mono} die relative Molekülmasse der Monomere ist.

Ziel der Untersuchung der drei Folien, die die gleiche Art haben, aber unterschiedliche molare Masse besitzen, ist es, den Einfluss der molaren Masse auf die Radiolyseprodukte zu prüfen. Bei der Untersuchung der bestrahlten und der unbestrahlten Proben dieser drei Folien ist man zu dem Ergebnis gekommen, dass die unterschiedliche molare Masse der Folien hinsichtlich der qualitativen Aspekte keinen Einfluss auf die Radiolyseprodukte zeigt, weil die Zahl sowie die Art der Radiolyseprodukte in den drei Folien unverändert gleich geblieben sind (s. Abb. 4.1).

Abb. 4.2 zeigt die quantitative (Relative Konzentration = die Peakfläche der Verbindung/die Probenmasse) Darstellung der Hauptgruppen der Radiolyseprodukte des PA 6, die Amide, die Säuren, die Lactone, das Caprolactam sowie die Pyridone und Pyrrolidinone, um den Einfluss der molaren Masse der Polymere auf die Radiolyseprodukte zu illustrieren. Man hat erwartet, dass es zu einer Korrelation zwischen der molaren Masse des Polymers und der Größe der Radiolyseprodukte kommt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch das Gegenteil. Betrachtet man die Amide, so sieht man, dass es bei allen Amidgruppen außer bei Pentanamid und Hexanamid keinen großen Unterschied zwischen den drei unterschiedlichen Polymeren gibt. Generell ist die Konzentration der Amide in Ultramid B35 größer, das eine niedrigere molare Masse hat, als bei Ultramid B4 und Ultramid B5. Die Konzentration der Amide in Ultramid B5, das die größte molare Masse hat, ist größer als bei Ultramid B4.

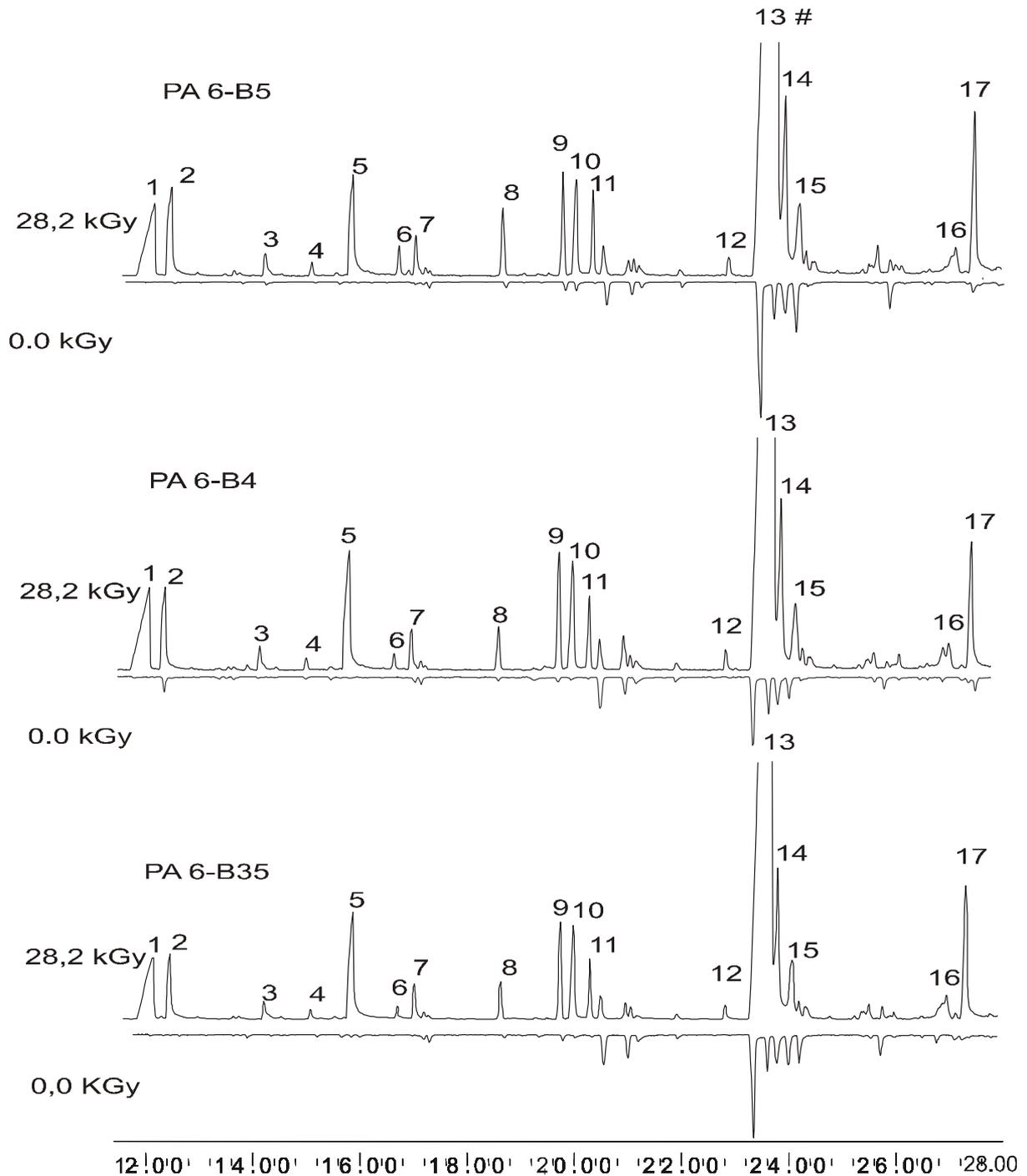


Abb. 4.1: Vergleich der Radiolyseprodukte von drei PA 6-Folien

Teilchromatogramm (Rt:11.5-28 min) zum Vergleich von drei PA 6-Folien (Ultramid BASF);B35, B4 und B5. Oben: bestrahlte Folien (28.2 kGy). Unten: unbestrahlte Kontrollfolien.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250(3)Spls1.5; GC:40(1.5)-5-184-20-250(5)

Säule: Rtx1701 F:30 D: 0.8b ; Probe: PA6 : B35 , B4 und jeweils bestrahlte und unbestrahlte (Ca 3x50 mm).

Radiolyseprodukte:

1-Formamid	2-Butansäure	3-Acetamid	4-2-Butanon	5-Pentansäure	6-Glutaral
7-Propanamid	8-Butyrolacton	9-Gamma Valerolacton	10-Butanamid	11-Unbekannt	
12- N-Butyl-formamid		13 Pentanamid		14-Delta Valierolacton	
15-3,4-Dihydro-2-pyridon		16-Hexanamid		17- 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon,.	

#: Der Peak wird nicht vollständig dargestellt, um die Darstellung der kleinen Peaks zu ermöglichen

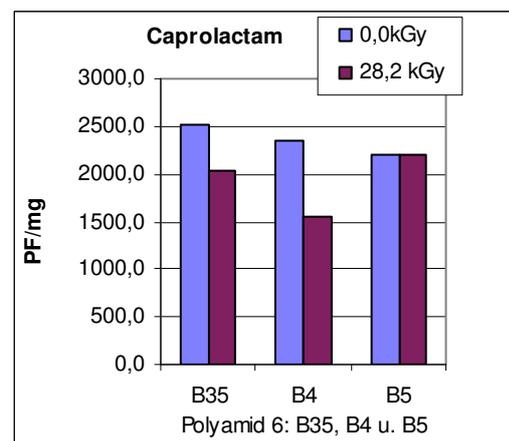
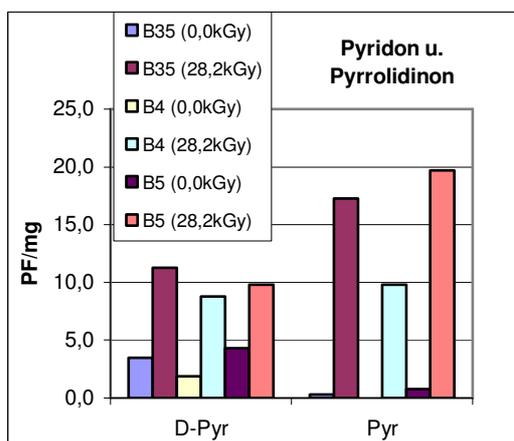
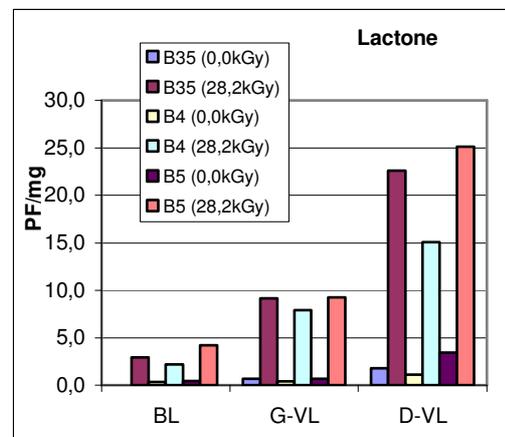
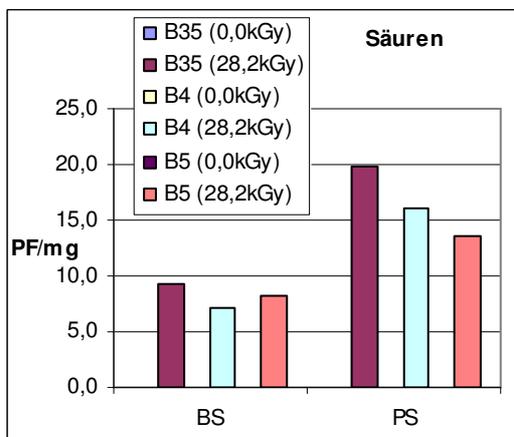
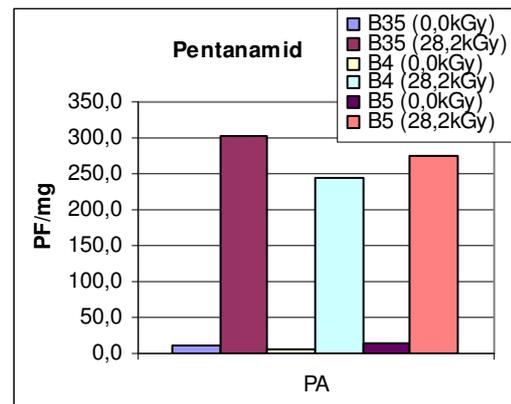
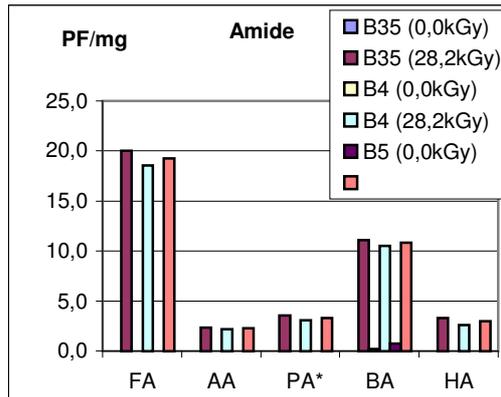


Abb. 4.2: Relativer quantitativer Vergleich (Peakfläche in Million /mg Probe) der Hauptgruppen der Radiolyseprodukte der drei unterschiedlichen PA6-Erzeugnissen (Ultramid: B35, B4 und B5)

FA: Formamid AA: Acetamid PA*: Propanamid BA: Butanamid PA: Pentanamid
 HA: Hexanamid BS: Butansäure PS: Pentansäure BL: Butyrolacton G-VL: Gamma Valerolacton
 D-VL: Delta-Valerolacton D-Pyr: 3,4 Dihydro-2-pyridon Pyr: 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon

Die Säuren verhalten sich unterschiedlich. Butansäure verhält sich wie die Amide, d.h., die Konzentration von Butansäure in Ultramid B35 ist größer als bei Ultramid B4 und B5 und in Ultramid B5 größer als bei Ultramid B4. Die Konzentration von Pentansäure ist bei Ultramid-B35 am größten und nimmt mit Zunahme der molaren Masse ab.

Die Lactone zeigen eine andere Verhaltensweise. Die Konzentration der Lactone in Ultramid B5, das die größte molare Masse hat, ist größer als bei B35 und B4. Die Konzentration der Lactone in Ultramid B4 ist kleiner als bei B35. Der Größenunterschied wird bei Delta-Valerolacton deutlicher.

Die Verbindung 3,4-Dihydro-pyridon verhält sich wie die Amide und die Butansäure. Die größte Konzentration entsteht in Ultramid B35 und die kleinste in B4. Die 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon, -Verbindung verhält sich wie Delta-Valerolactone, d.h., die größte Konzentration entsteht bei Ultramid B5 und die kleinste bei B4.

Im Fall von Caprolactam ist folgendes zu beobachten: Die Konzentration von Caprolactam ist in den unbestrahlten Proben höher als bei den bestrahlten Proben mit einer Bestrahlungsdosis von 28,2 kGy. In den unbestrahlten Proben nimmt die Konzentration von Caprolactam mit Zunahme der molaren Masse ab. In den bestrahlten Proben zeigt B5 die größte Konzentration an Caprolactam, während B4 die kleinste Konzentration hat.

4.1.2 Polyamid 66: Ultramid A4 und Ultramid A5

Ultramid A4 und A5 sind Markenprodukte der Firma BASF von PA 66. Sie unterscheiden sich in dem Polymerisationsgrad, in der Molekülmasse sowie in anderen mechanischen und physikalischen Eigenschaften. In Tabelle 4.2 sind nähere Angaben zu einigen Eigenschaften dieser Polymere zusammengestellt.

Tabelle 4.2 Einige physikalische Eigenschaften der Polymere Ultramid A4, Ultramid A5

Polymer	Ultramid A4	Ultramid A5
Eigenschaften		
Mittlerer Polymerisationsgrad P_n	230	K. A*
Mittlere molare Masse M_n	26000	K. A
Viskosität (cm^3/g) nach DIN 53727 (Schwefelsäure)	205	275
Schmelztemperatur $^\circ\text{C}$	K. A	220

*K. A: Keine Angabe

Abb.4.3 zeigt ein Teilchromatogramm von Ultramid A4 und -A5, wobei die Radiolyseprodukte der bestrahlten und unbestrahlten Folien beider Produkte im Vergleich dargestellt werden. Wie bei den PA 6-Folien wurde bei den PA 66-Folien kein qualitativer Unterschied gefunden. Die Zahl der Radiolyseprodukte sowie deren Art in beiden Folien sind gleich. Es ist aber ein quantitativer Unterschied, die Größe der absoluten Peakfläche der Radiolyseprodukte, festzustellen. In Abb. 4.3a wird ein Vergleich der absoluten Peakfläche einiger Verbindungen dargestellt, die den deutlichen Unterschied zwischen Ultramid A4 und A5 veranschaulichen. Wie z B bei der Verbindung Nr. 9 (unbekannt Nr. 20 in PA 66, s 3.2) ist die Peakfläche im bestrahlten Ultramid A4 deutlich größer als in A5. Die Peakfläche der

Verbindung 1,1-Bicyclopentyl-2-on (Nr. 13) ist in den unbestrahlten Proben von Ultramid A4 und A5 größer als bei ihren bestrahlten Proben, d. h., ihre Menge wird durch die Bestrahlung reduziert. Während bei Ultramid A4 ihre Konzentration im Spurenbereich liegt, zeigt das A5 eine deutlich höhere Konzentration. Andere Unterschiede zwischen Ultramid A4 und A5

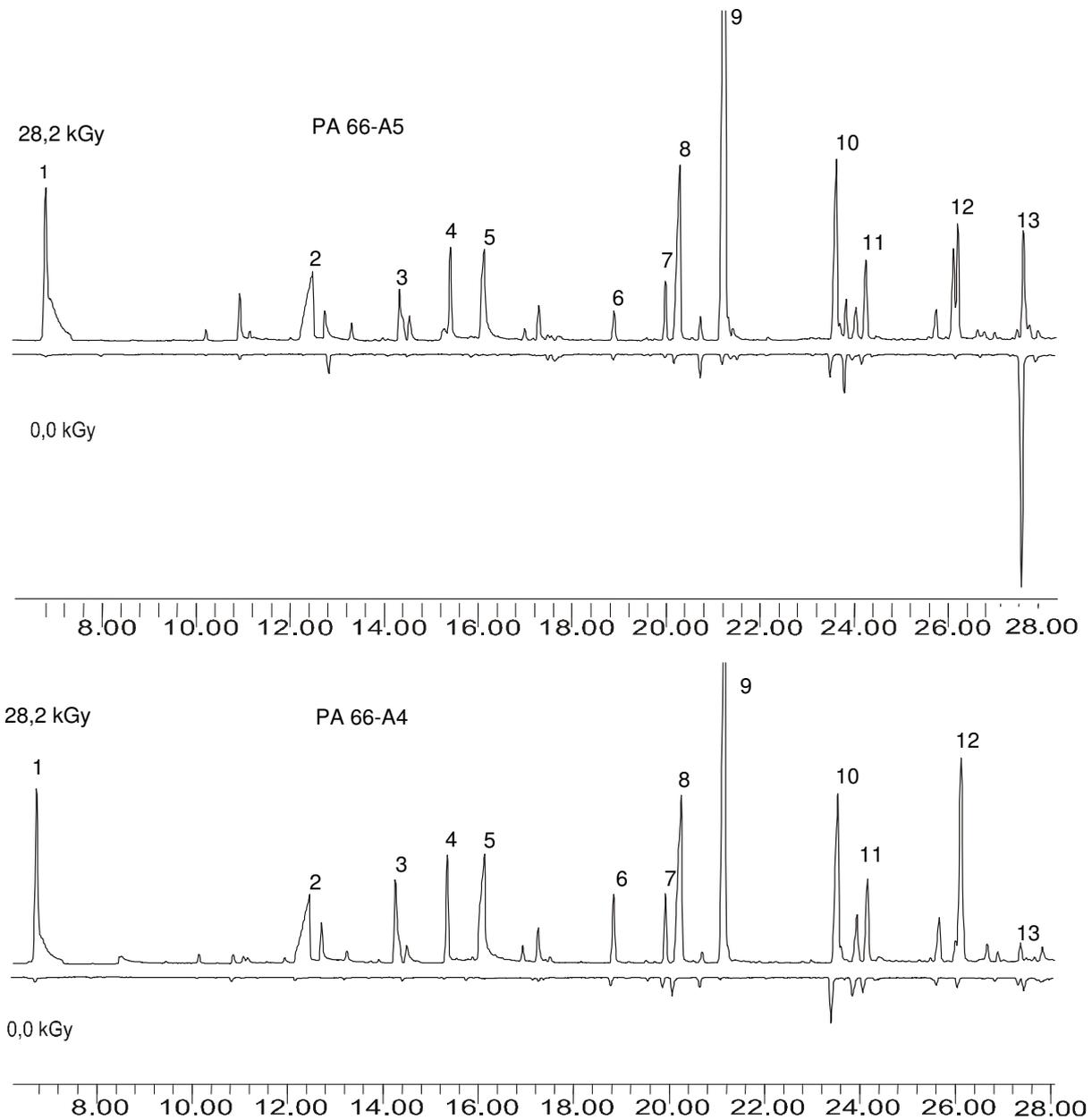


Abb. 4.3: Vergleich der Radiolyseprodukte von PA 66-Folien (PA 66-A4, PA 66-A5) Teilchromatogramm (Rt: 6-28min) zum Vergleich der PA 66-Folien (Ultramid-BASF), PA 66-A4 und PA 66-A5. Oben: bestrahlte Folien (28,2 kGy). Unten: unbestrahlte Kontrollfolien.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250(3)Spls1.5; GC:40(1.5)-5-184-20-250(5)

Säule: Rtx1701 F:30 D:0,8b; Probe: Polyamid 66 (UltramidA4 u -A5; Ca 3x50 mm).

Radiolyseprodukte:

1- Pentanal	2- Formamid	3- Formylcyclopenten	4- 2-Butanon	5- Pentansäure	6- Butyrolacton
7- Gamma-Valerolacton	8- Butanamid	9- Unbekannt (Nr.20 *)	10- Pentanamid		
11- 3,4-Dihydro-2-pyridon	12- Unbekannt (Nr.27 *)	13- 1,1-Bicyclopentyl-2-on			

*: s. Polyamid 66 Kapitel 3.2

zeigen auch die Amide Formamid (Nr. 2), Butanamid (Nr. 8) und Pentanamid (Nr. 10). Die Peakflächen dieser Verbindungen sind bei bestrahltem Ultramid A4 relativ größer als bei bestrahltem Ultramid A5. Auch die charakteristische Verbindung Pentanal (Nr. 1) des PA 66 ist im bestrahlten Ultramid A4 relativ größer, als im bestrahlten Ultramid A5.

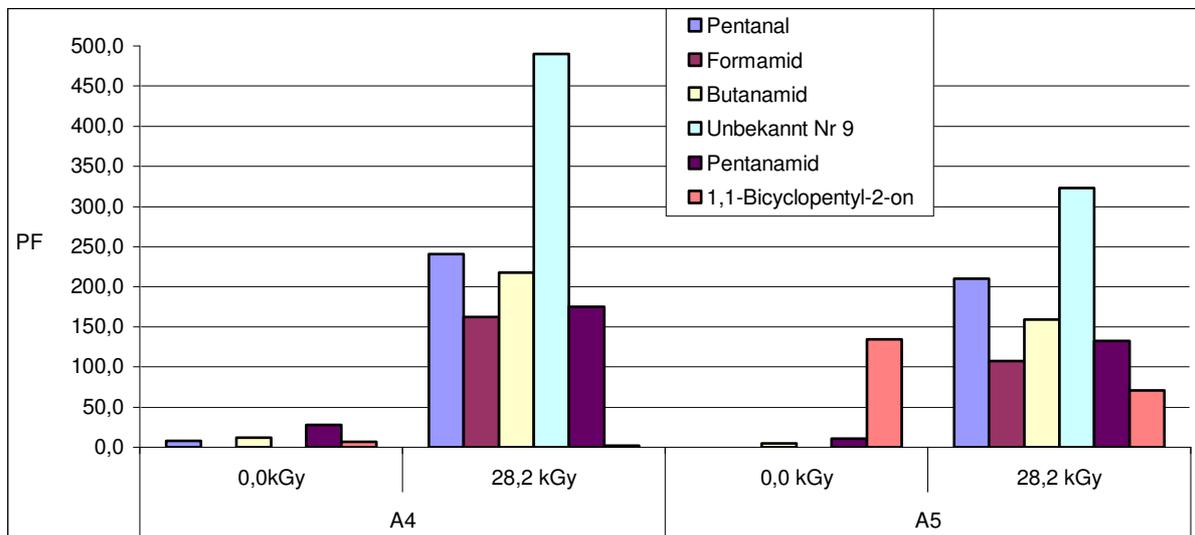


Abb. 4.3 a: Vergleich der Peakflächen einiger Radiolyseprodukte von PA6-A4 mit PA6-A5 in der bestrahlten (28,2kGy) und in der unbestrahlten Probe, die in Abb. 4.3 dargestellt sind.

4.2 Vergleich von PA 6 Folien von verschiedenen Herstellern

In der Abb. 4.4 ist das Fingerabdruck-Chromatogramm, bestehend aus drei PA 6-Folien von drei unterschiedlichen Herstellern, dargestellt. Ziel der Untersuchung ist es, zu prüfen, ob die Radiolyseprodukte des Polyamids von Hersteller zu Hersteller Änderungen aufweisen. Das Fingerabdruck-Chromatogramm der PA 6-Folien der Firma BASF und der Firma Wolff Walsrode zeigen sehr ähnliche, sogar identische Radiolyseprodukte. Die Zahl der Radiolyseprodukte in den beiden Chromatogrammen ist gleich.

Die Peakfläche der Radiolyseprodukte der Folie der Firma Wolff Walsrode sind etwas größer als die Peakfläche der Folie der Firma BASF, da die Filmdicke der Folie der Firma Wolff Walsrode 70 μm beträgt, während sie bei der Folie der Firma BASF 40 μm beträgt. Außerdem ist die Bestrahlungsdosis der Folie der Firma Wolff Walsrode etwas höher als die der Folie von BASF. Die Fingerabdruck-Chromatogrammähnlichkeit dieser beiden Folien liegt darin, dass sie aus reinem PA 6 hergestellt wurden. Im Fall der Folie der Firma DuPont, die laut Hersteller aus PA 6-B4 und 20 % Selar besteht, weicht das Fingerabdruck-Chromatogramm von dem Fingerabdruck-Chromatogramm des reinen PA 6 (PA6-BASF und Wolff Walsrode) ab. Die Radiolyseprodukte, die bei dem reinen Polyamid identifiziert wurden, wurden hier auch nachgewiesen, aber ihre Peakgröße ist sehr viel kleiner ausgefallen (s. 3.6).

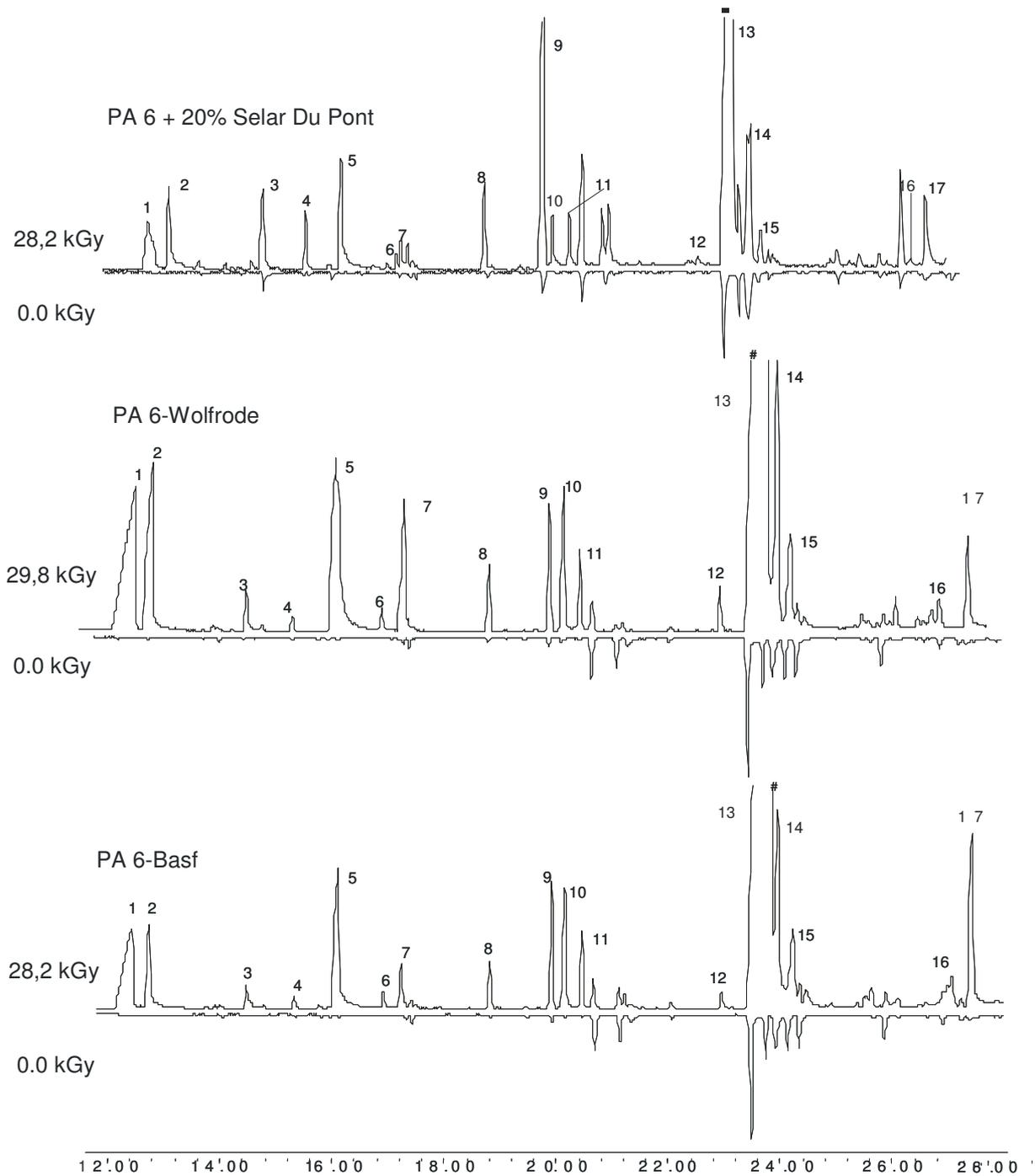


Abb.4.4: Vergleich der Radiolyseprodukte von PA 6-Folien von unterschiedlichen Herstellern. Teilchromatogramm (Rt: 11,5-28 min) zum Vergleich der drei PA 6-Folien von unterschiedlichen Herstellern. Unten: PA 6-B35 (Ultramid-BASF). Mitte: PA 6 (Wolff Walsrode). Oben: PA 6-B4 mit 20 % Selar. Bestrahlte Folien (28,2 kGy) gegen unbestrahlte Kontrollfolien. Die Wolfsrode-Folie ist mit einer Bestrahlungsdosis von 29,8 kGy behandelt.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250(3)Spls1,5; GC:40(1,5)-5-184-20-250(5); Säule: Rtx1701 F: 30 D: 0.8b; Probe: PA 6 von BASF, Wolff Walsrode, DuPont jeweils bestrahlte und unbestrahlte (Ca 3x50 mm).

Radiolyseprodukte:

- | | | | | | |
|-----------------------|-----------------|------------------------|---------------------------|----------------|------------------------------|
| 1- Formamid | 2- Butansäure | 3- Acetamid | 4- 2-Butanon | 5- Pentansäure | 6- Glutaral |
| 7- Propanamid | 8- Butyrolacton | 9- Gamma Valerolacton | 10- Butanamid | 11- Unbekannt | |
| 12- N-Butyl-formamid, | 13- Pentanamid | 14- Delta Valerolacton | 15- 3,4-Dihydro-2-pyridon | 16- Hexanamid | 17- 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon |
- (#: Der Peak wird nicht vollständig dargestellt, um die Darstellung der kleinen Peaks zu ermöglichen)

4.3 Vergleich zwischen PA 6, PA 66 und PA 6,66.

Für die verschiedenen Polyamide erhielt man sehr charakteristische Fingerabdruck-Chromatogramme. Die Chromatogramme der bestrahlten Polymere unterscheiden sich sehr deutlich nicht nur hinsichtlich der Chromatogramme der unbestrahlten, sondern auch von den Chromatogrammen der anderen bestrahlten Polymere. Abb. 4.5 veranschaulicht einige der „subtileren“ Unterschiede.

Im Bild sind drei Teilansichten („Zeitfenster“) jeweils für PA 6, PA 66 und PA 6,66 dargestellt. Das Bild zeigt die charakteristischen Amide (Formamid bis Hexanamid), die Säuren (Butansäure, Pentansäure), die Lactone (Butyrolacton, Gamma-Valerolacton und Delta-Valerolacton) und die Pyridone bzw. die Pyrrolidinone in den drei Polyamiden. Die Peakgrößen der betrachteten Radiolysen ändern sich aber von Polymer zu Polymer. Den auffälligsten Unterschied findet man bei dem Pentanamid-Level (Nr. 13). Man stellt bei PA 6 und PA 6,66 eine relativ große, aber in PA 66 eine sehr kleine Pentanamidkonzentration fest. Neben dem Pentanamid-Level zeigen der Level der Verbindungen 2-Butanon (Nr. 4), Pentansäure (Nr. 5), der Level der unbekanntem Verbindung Nr. 11 und der Level der Verbindungen 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon, einen deutlichen Unterschied. In dem Verhältnis der Konzentrationen der Verbindung Gamma-Valerolacton (Nr. 9) zu der Verbindung Butanamid (Nr. 10) ist ebenso ein Unterschied festzustellen. Während es bei PA 6 größer als eins ist, ist es bei den beiden anderen Polyamiden (PA 66 und PA 6,66) kleiner als eins.

Hinsichtlich des Vorkommens der Verbindungen Formylcyclopenten A, Unbekannt B und Unbekannt C in den drei Folien (PA 6, PA 66, PA 6,66) ist ein weiterer deutlicher Unterschied zu sehen. Diese Verbindungen sind spezifische Radiolyseprodukten von PA 66. Sie wurden in PA 6 nicht nachgewiesen. In PA 6,66 wurden sie zwar nachgewiesen aber in einer sehr geringeren Konzentration als bei PA 66.

Wie die bisherigen Betrachtungen zeigen, unterscheiden sich die drei Polyamide (PA 6, 66, 6,66) qualitativ deutlich voneinander. Quantitativ unterscheiden sich diese drei Polymere ebenso. Ein ausführliche quantitative Behandlung erfolgt in Kapitel 5.

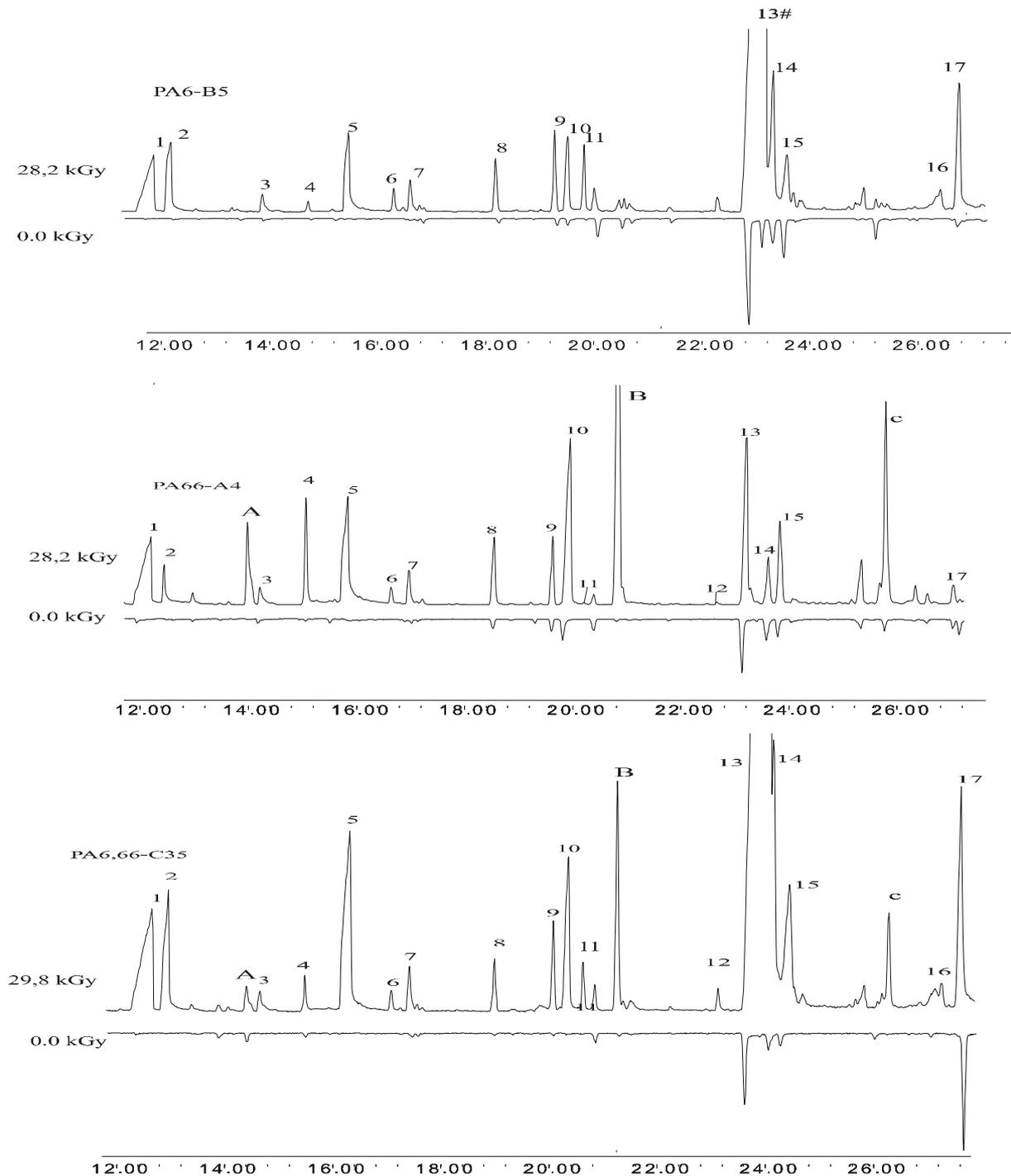


Abb.4.5: Vergleich der Radiolyseprodukte von PA 6, PA 66 und PA 6.66

Teilchromatogramme (Rt:12.00 -27.60 min) zum Vergleich der drei unterschiedlichen Polyamide; PA 6-B5, PA 66-A4 und PA 6,66-C35 (Ultramid-BASF). Oben: bestrahlte Folien (28,2 kGy). Unten: unbestrahlte Kontrollfolien. PA 6,66 ist mit einer Dosis von 29,8 kGy bestrahlt worden.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250 (3)Spls1,5; GC:40(1,5)-5-184-20-250(5); Säule: Rtx1701 F30 ,8b ; Probe: PA 6, PA 66 u PA 6,66 jeweils bestrahlte und unbestrahlte (Ca 3x50 mm).

Radiolyseprodukte:

1- Formamid 2- Butansäure 3- Acetamid 4- 2-Butanon 5- Pentansäure 6- Glutaral
 7- Propanamid 8- Butyrolacton 9- Gamma Valerolacton 10- Butanamid
 11- Unbekannt 12- N-Butyl-formamid 13- Pentanamid 14- Delta Valerolacton
 15- 3,4-Dihydro-2-pyridon 16- Hexanamid 17- 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon,.

A: Formylcyclopenten B: unbekannt Nr. 20 C: Unbekannt Nr.27. s. 3.2- PA 66

(#: Der Peak wird nicht vollständig dargestellt, um die Darstellung der kleinen Peaks zu ermöglichen)

4.4 Vergleich PA 6 mit PA 12

In Abb. 4.6 sind Teilchromatogramme von PA 6 und PA 12 veranschaulicht. Das Bild enthält für PA 6 bzw. PA 12 charakteristische Chromatogramme, aber sie unterscheiden sich deutlich voneinander. Einer der auffälligsten Unterschiede ist z. B. die Anzahl und Konzentration der Radiolyseprodukte, die im PA 6 auftreten. Im Bild sind sie durch die Nummern 1 bis 17 gekennzeichnet. Der größte Teil dieser Verbindungen ist im bestrahlten PA 12 nachweisbar, jedoch sind ihre Konzentration in PA 12 deutlich kleiner als in PA 6. Außerdem ist ein Teil

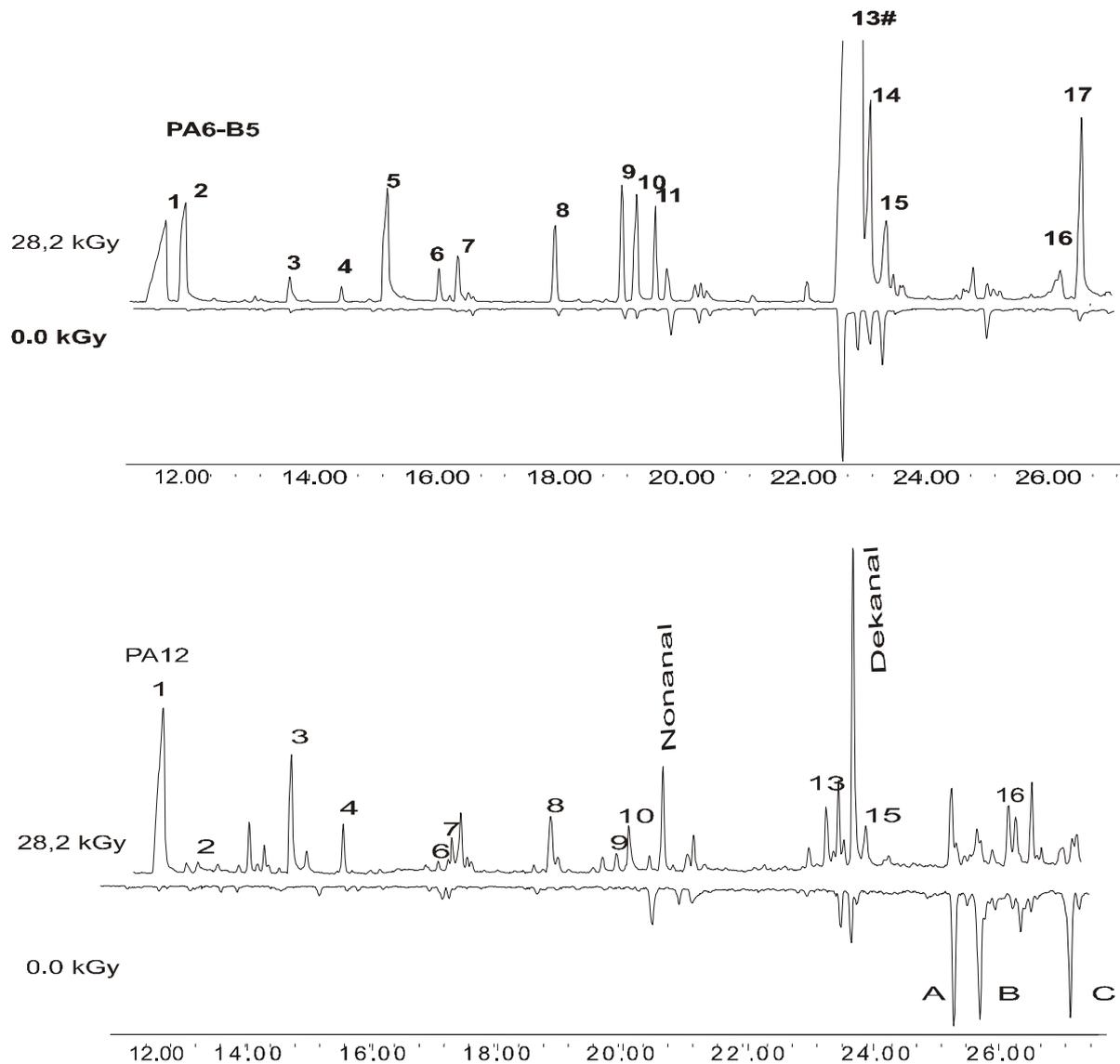


Abb. 4.6: Vergleich der Radiolyseprodukte von PA 6 und PA 12

Teilchromatogramm (Rt:12,00 -27,6 min) zum Vergleich von PA6-B5- (Ultramid-BASF) und PA12- (Hüls) Folien. Oben: Bestrahlte Folie(28,2 kGy). Unten: unbestrahlte Kontrollfolien.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250(3)Spl1,5; GC:40(1,5)-5-184-20-250(5)

Säule: Rtx1701 F30 ,8b ; Probe: PA6, PA12 jeweils bestrahlte und unbestrahlte (Ca 3x50 mm).

Radiolyseprodukte:

1- Formamid	2- Butansäure	3- Acetamid	4- 2-Butanon	5- Pentansäure	6- Glutaral
7- Propanamid	8- Butyrolacton	9- Gamma Valerolacton	10- Butanamid	11- Unbekannt	
12- N-Butyl-formamid	13- Pentanamid	14- Delta Valerolacton			
15- 3,4-Dihydro-2-pyridon	16- Hexanamid	17- 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon.			

A: Cyclododecen Nr. 38 B: Unbekannt Nr. 40 C: Cyclododecyn Nr. 46.(s. 3.4 - PA 12)

(#: Der Peak wird nicht vollständig dargestellt, um die Darstellung der kleinen Peaks zu ermöglichen.

dieser Verbindungen, wie z.B. die Verbindungen Nr. 5, 11, 14 und 17, im PA 12 nicht nachweisbar. Einen weiteren Unterschied findet man bei den Verbindungen Nonanal und Dekanal, die unter den verwendeten Untersuchungsparametern nur in PA 12 nachgewiesen wurden. Die Verbindungen A (Cyclododecen), B (Unbekannt) und C (Cyclododecin) konnten nur in PA 12 nachgewiesen werden. Die Konzentrationen dieser Verbindungen sind in den unbestrahlten höher als in den bestrahlten Proben. Einen weiteren deutlichen Unterschied zeigen die Monomere Caprolactam in PA 6 und Laurolactam in PA 12. Während das Caprolactam im PA 6 in hoher Konzentration und im PA 12 in mittlerer Konzentration nachweisbar ist, ist Laurolactam in kleinen Mengen (im Vergleich zum Caprolactam) im PA 12 nachzuweisen (s. Abb. 3.1, 3.17 und 4.7).

4.5 Caprolactam in PA 6, PA 66 und PA 6, 66 und PA 12

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln ausgeführt, ist in den Untersuchungen auch Caprolactam nachgewiesen worden. Da dieses hepatotoxisch and neurotoxisch (Yagoubi 1995) ist, wird es im Folgenden kurz behandelt.

Abb. 4.7 stellt das Verhältnis der Caprolactam-Peaks in den vier unterschiedlichen Polymeren PA 6, PA 66, PA 6, 66 und PA 12 in den unbestrahlten sowie in den bestrahlten Proben dar.

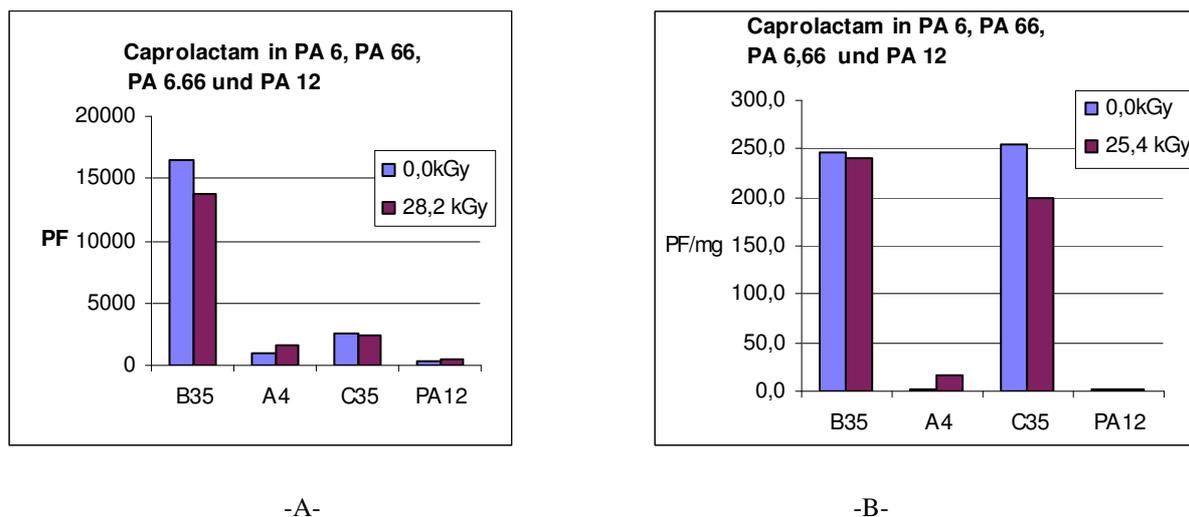


Abb. 4.7:

A: Vergleich der absoluten Peakfläche von Caprolactam in PA 6 (B35), PA 66 (A5), PA 6,66 (C35) und PA12. Bestrahlte (28.2 kGy) und unbestrahlte Probe. Die Peakfläche auf der Y-Achse ist in Million. Hier wurde ein Vergleich zwischen gleichen Probenfläche der Polymere durchgeführt.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250(3)Spls1.5; GC:40(1.5)-10-250(5); Säule: Rtx1701 F:30 D: 0.8 b; Probe: PA6(B35), PA 66(A5) u. PA 6,66 (C35) jeweils bestrahlte und unbestrahlte (Ca 3x50 mm).

B: Relativer quantitativer Vergleich (absolute Peakfläche in Million /mg Probe) des Caprolactams in PA 6 (B35), PA 66 (A5), PA6,66 (C35) und PA12. Bestrahlte (25.4 kGy) und unbestrahlte Probe.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)25; KAS:30-12-250(3)Spls 2; GC:40(1.5)-5-184-20-250(5); Säule: DW-Wax F:30 D: 0.8b; Probe: PA6(B35), PA66(A5), PA 6,66(C35) PA12- Unterschiedliche Waage.

Bemerkung: Abb. B zeigt Caprolactam in PA6, 66 in fast ähnlichen Konzentrationsgrößen wie in PA6, anders als im Vergleich zu Abb. A. Dort wurden gleiche Probenflächen der Polymere (jeweils 3x50 mm) ohne Rücksicht auf die Dicke der Folien verglichen. Die Foliendicke von PA 6, 66 beträgt 30µm, die von PA6 ca. 40µm. Beide Polymere haben eine Dichte von 1.13 g/cm³.

Das Vorkommen bzw. Entstehen von Caprolactam im PA 6 und im PA 6, 66 geht hauptsächlich auf drei Gründe zurück. Zum einen ist das Caprolactam der Ausgangsstoff (Monomer) für die Herstellung von PA 6 und wird beim Herstellungsprozess nicht vollständig in Polymere umgewandelt. Außerdem werden im Herstellungsprozess durch thermische Zersetzung der Polymere (thermische Degradation) wieder Monomere gebildet. Ferner verursacht die Bestrahlung, dass sich ein Teil der Polymere zersetzt und wieder Monomere gebildet werden.

PA 66 und PA 12 haben einen anderen Ausgangsstoff als PA 6. Trotzdem wurde bei ihnen ebenso Caprolactam sowohl in bestrahlten als auch in unbestrahlten Proben nachgewiesen. Mögliche Ursachen für diesen Befund sind ähnliche wie bei PA 6: thermische Degradation beim Herstellungsprozess und die Bestrahlung.

Die Caprolactammengen sind im unbestrahlten PA 6 und PA 6, 66 am größten. Die Menge des Caprolactams im unbestrahlten PA 66 und PA 12 ist relativ gering im Vergleich zur Menge in unbestrahltem PA 6 und PA 6,66. Bei den bestrahlten PA 6- und PA 6,66-Proben wurden etwas kleinere Mengen Caprolactam gemessen als bei den unbestrahlten. Vermutlich fördert die Bestrahlung die Bildung von Oligomeren bzw. Polymeren aus dem freien Caprolactam. Dagegen verhalten sich PA 66 und PA 12 durch die Bestrahlung so, dass sich die Caprolactammengen im Vergleich zu den unbestrahlten Proben vergrößern. Für die Darstellung in Abb. 4.7 sind die Flächen der unsymmetrischen Caprolactam-Peaks der Betriebsart Splitlose-Aufgabe genommen. Um das Ergebnis, dass die Caprolactammengen in PA 6 und PA 6,66 durch die Bestrahlung bei einer Bestrahlungsdosis von 28,2 kGy kleiner geworden sind, zu bestätigen, wurden weitere Untersuchungen mit den unbestrahlten und bestrahlten PA 6-Proben (B35) mit einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und 48,9 kGy beim Betriebsart Split-Aufgabe durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.8 dargestellt. Die Caprolactammenge nimmt bei der Bestrahlungsdosis 25,4 kGy wie bei der vorherigen Untersuchung ab. Bei hoher Dosis von 48,9 kGy nimmt die Caprolactammenge zu. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen liegt darin, dass durch die niedrige Dosis von 25,4 kGy die Bildung von Oligomeren bzw. Polymeren gefördert wird, während bei höherer Dosis mehr Degradation des Polymers als Polymerisation von Caprolactam stattfindet. Die Verhältnisse der Caprolactammengen in den unterschiedlichen PA 6 (B35, B4 und B5) sind in Abb. 4.2 dargestellt.

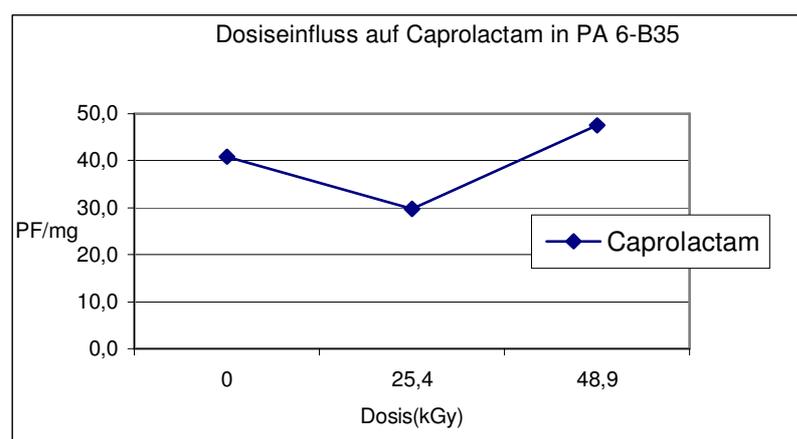


Abb. 4.8: Dosiseinfluss auf die Caprolactammenge von Polyamid 6 (B35) beim Betriebsart Spilt-Aufgabe.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250(3)Spl+ 2R*: 250-12-270(3); GC:40(1,5)-15-240(5); Säule: DB- Wax F: 30 D: 0,8b ; Probe: Polyamid 6(B35) jeweils bestrahlte und unbestrahlte (0,7 mg) Doppel Bestimmung.

*2R: Zweite Rampe zur Ausheizung des KAS. Diese zweite Rampe ermöglicht eine bessere Desorption für möglichst kondensiertes Caprolactam an der Injektionsnadel.

Es wurden weitere Untersuchungen mit Caprolactam-Granulaten durchgeführt, um zu prüfen, ob die Hauptradiolyseprodukte, die bei bestrahlten PA 6 und PA 6,66 nachgewiesen worden sind, durch die Degradation von Caprolactam, das in den unbestrahlten Proben vorhanden ist, entstehen können. Es wurden keine einzelnen Verbindungen der Hauptgruppen der Radiolyseprodukte, die bei bestrahltem PA 6 nachgewiesen wurden, bei bestrahltem Caprolactam nachgewiesen. Dies bedeutet, dass die Radiolyseprodukte von PA 6 und PA 6,66 nicht durch die Degradation von Caprolactam entstanden sind, sondern durch Degradation der Polymerkette. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Anhang 7 dargestellt.

Im weiteren, quantitativen Teil dieser Arbeit wird das Caprolactam nicht weiterverfolgt. Einige Autoren wie Barkby und Lawson (1993), Soto-Valdez (1997), und Gramshaw (1998) haben Versuche zur Migration von Caprolactam in PA 6 und PA 6,66 durchgeführt. Ihre Ergebnisse liegen weit unter dem Maximumgrenzwert für Caprolactam nach der EU-Richtlinie 2001/62/EC für Lebensmittelkontaktmaterial (SML = 15 mg/kg) (s. 3.1). Barkby und Lawson fanden heraus, dass die migrierenden Mengen von Caprolactam aus einem PA 6-Film in siedendem Wasser nach einer Stunde für eine Filmdicke von 15 μm 0,26 mg/dm² und für eine Filmdicke von 80 μm 1,8 mg/dm² beträgt. Soto-Valdez gibt an, dass die Migrationsmenge von Caprolactam aus MRB-Beuteln („microwave-and-roasting-bags“), die aus PA 6 und PA 66 hergestellt werden, 0,06 mg/dm² (in Olivenöl bei 175 °C für eine Stunde) beträgt. Gramshaw fand in seiner Arbeit heraus, dass nur 9,6 % des Maximum-Grenzwerts von Caprolactam aus MRBs an das darin befindliche Hähnchenfleisch abgegeben wird, wenn es bei 200 °C in konventionellen Herden bzw. Mikrowellen-Herden erhitzt wird.

4.6 Einfluss der Bestrahlungsdosis auf die Radiolyseprodukte

Abb. 4.9 veranschaulicht die Beziehung zwischen der Peakfläche und der absorbierenden Dosis von einigen wichtigen Radiolyseprodukten von PA 6, PA 66, PA 6,66 und PA 12. Im Fall der ersten drei Polyamide wurde festgestellt, dass die Entstehung von Radiolyseprodukten bei niedriger Dosis (2,9 kGy und 11,6 kGy) relativ gering ist. Erst bei einer Dosis von (25,4 kGy) steigt die Konzentration der Radiolyseprodukte drastisch an und nimmt fast linear mit der steigenden Absorptionsdosis (ab Absorptionsdosis von 11,6 kGy) zu. In dem Fall von Polyamid 12 verhalten sich die Radiolyseprodukte Formamid, Acetamid, Dekanal, Hexansäure, Gamma-Undekanol ähnlich wie die Radiolyseprodukte von den anderen Polyamiden. Lauroolactam des Monomers des PA 12 verhält sich wie das vorherige Radiolyseprodukt, während bei einer niedrigen Absorptiondosis von 2,9 und 11,6 kGy keine Zunahme zeigt. Die Verbindung Cyclododekanon zeigt unlinear eine ständige Zunahme ihrer Peakfläche mit Zunahme der Dosis. Die Verbindung Tridekanol nimmt bei 2,9 kGy zu und zeigt keine Zunahme bei einer Dosis von 11,6 kGy. Bei erhöhter Dosis nimmt ihre Fläche ab. Die Caprolactamkonzentration steigt bei einer niedrigen Dosis von 2,9 kGy, zeigt aber ab der Absorptionsdosis von 11,6 kGy keine Zunahme mehr.

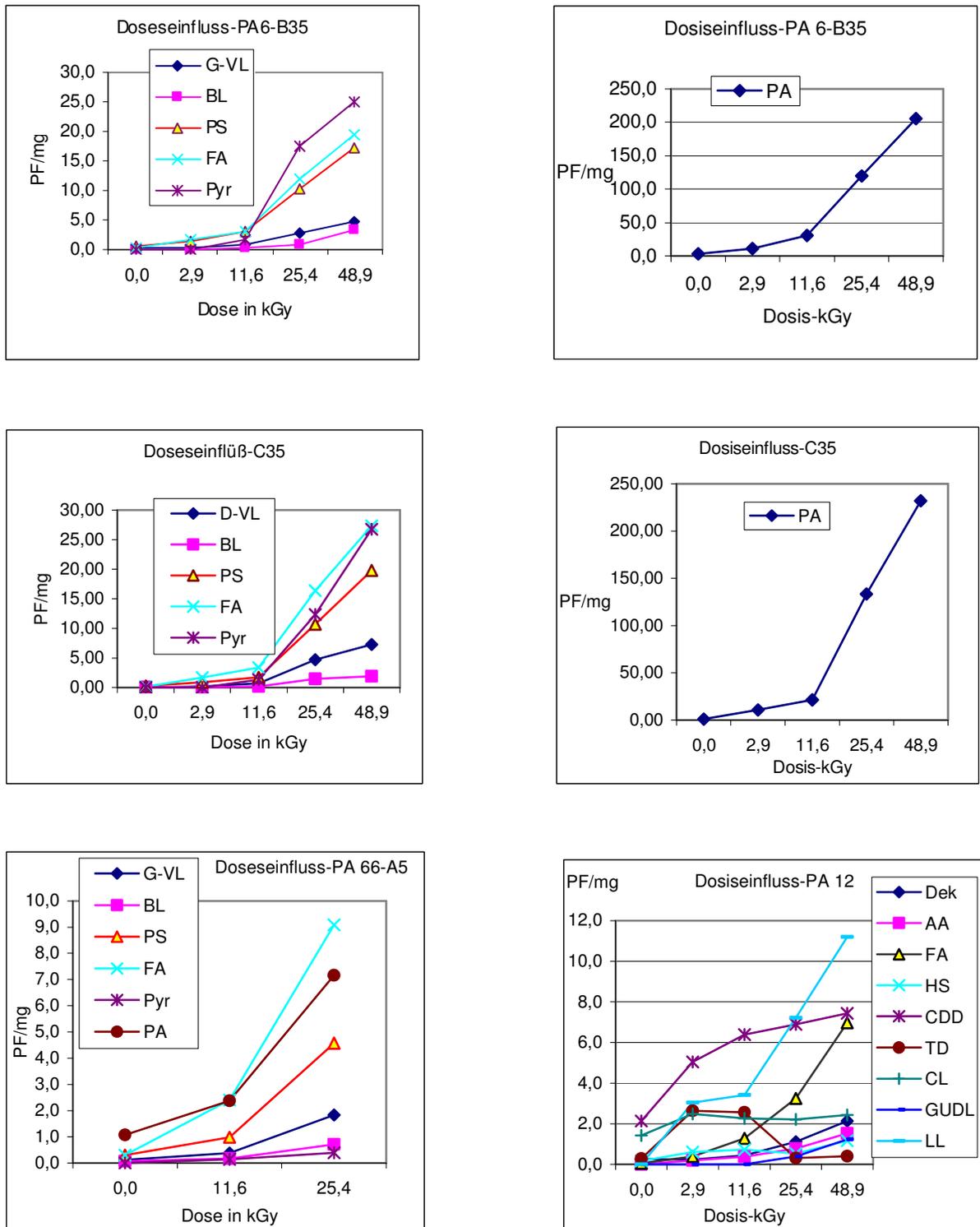


Abb. 4.9: Einfluss der Bestrahlungsdosis auf die Radiolyseprodukte von Polyamide.

PA 6-B35, PA 66-A5, PA 6,66-C35 (Fa. BASF) und PA 12 (Fa. Hüls). Auf der Y-Achse ist die absolute Peakfläche in Million (PF) per mg Probe und auf der X-Achse die Bestrahlungsdosis in kGy angegeben. Versuchsparameter: TDS: 200(10)25; KAS:30-12-250(3)Spls2; GC:40(2.0)-10 -240(5); Säule: DB-Wax F: 30, D: 0.8b; Probe: PA 6-B35, PA 66- A5, PA 6,66 -C35 und PA 12 mit unterschiedlichen Waagen.

G-VL:Gamma Valerolacton; BL: Butyrolacton; PS: Pentansäure; FA: Formamid; Pyr: 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon; PA: Pentanamid; AA: Acetamid; Dek: Dekanal; HS: Hexansäure; CDD: Cyclododekanon; TD: Tridekanol; CL: Caprolactam; GUDL: Gamma-Undekanlacton; LL: Laurolactam

4.7 Nachweis von Radiolyseprodukten nach bestimmter Lagerzeit

Abb. 4.10 stellt die Veränderung der Radiolyseprodukte von PA 6, PA 66, PA 6,66 und PA 12 nach der zeitlichen Komponente dar. Wie wir entnehmen können, nimmt im Fall von PA 6-B35 die Menge der Radiolyseprodukte während des ersten Jahres drastisch ab. Bei längerer Lagerung bleibt die Menge der Radiolyseprodukte fast unverändert konstant, ausgenommen davon die Amide Formamid und Pentanamid, die bei längerer Lagerung weiter abnehmen. Im

Fall von PA 66, PA 6.66 und PA 12, wobei nur zwei Messpunkte zur Verfügung stehen, sieht man, dass die Mengen der meisten Verbindungen durch die Lagerzeit abnehmen. Diese Abnahme ist deutlich im Fall von PA 66 und PA 6,66, während bei PA 12 alle Verbindungen leicht abnehmen. Diese Untersuchungen beweisen, dass die Radiolyseprodukten in PA 6-B35 immer noch nach zwei Jahren und in PA 66, PA 6,66 und PA 12 nach einem Jahr nachweisbar sind

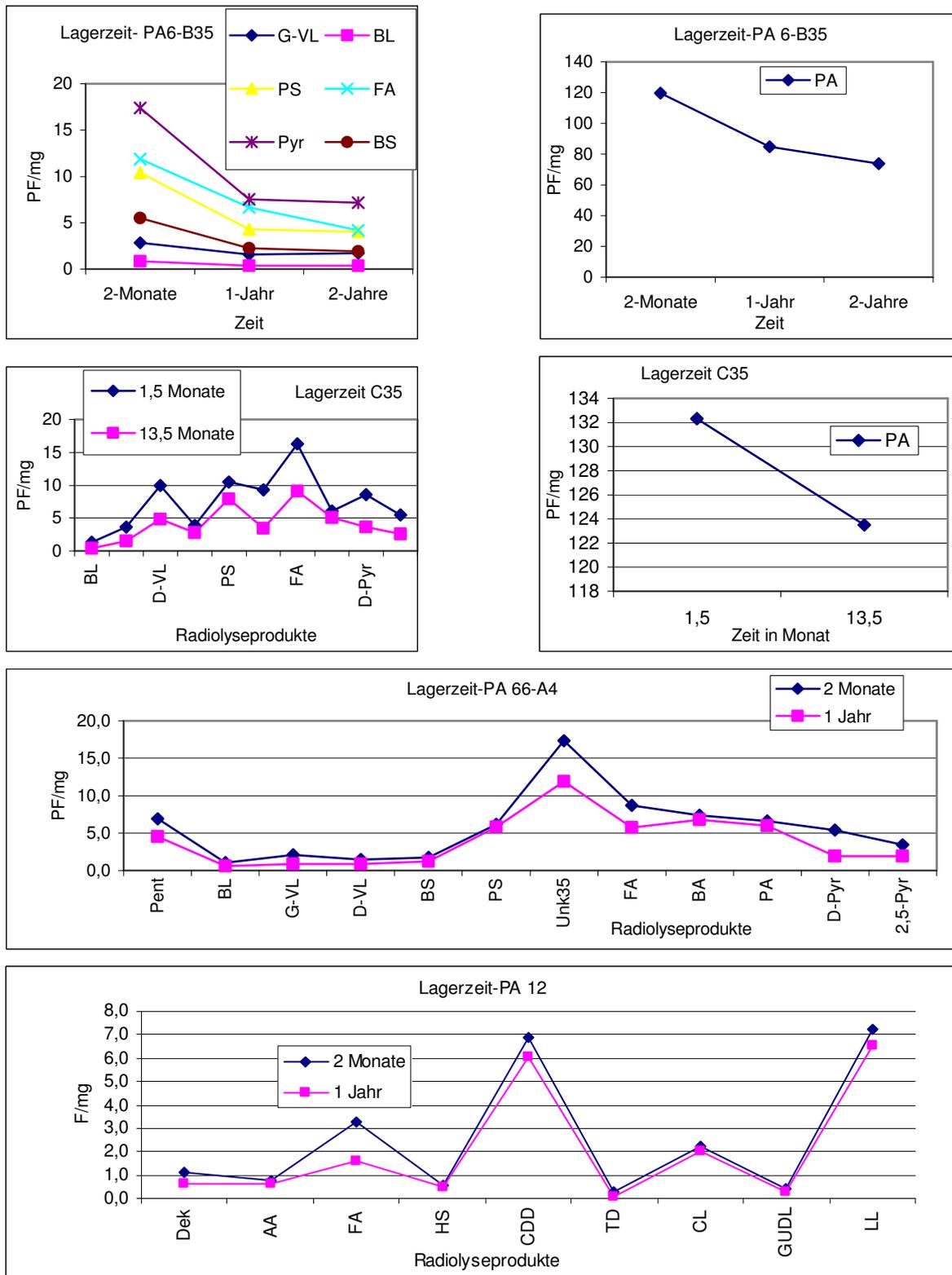


Abb. 4.10: Einfluss der Lagerzeit auf Teile der Radiolyseprodukte von PA 6-B35, PA 66-A4, PA 6.66-C35 und PA 12.

Auf der Y-Achse ist die Peakfläche in Million (PF) pro mg Probe und auf der X-Achse sind die Radiolyseprodukte angegeben. In dem Fall von PA 6 und PA 6,66 wurde Pentanamid separat dargestellt, da Pentanamid im Vergleich zu den anderen Verbindungen zu groß ist. Damit konnten die anderen Radiolyseprodukte besser dargestellt werden.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)25-KAS:30-12-250(3)Spls2- GC:40(2.0)-10 -240(5). Säule: DB-Wax F: 30 D: 0.8 b ; Probe: PA 6-B35 :Mittelwerte: 1.2 mg Pro Messung

Pent: Pentanal; BS: Butansäure; D-Pyr: 2,3- Dihydro, 2-Pyridon; Unk 35: Unbekannt Nr. 35; 2,5 Pyr: 3-Methyl-2,5-pyrrolidinon. Rest der Abkürzungen sind der Abb. 4.9 zu entnehmen.

5 Quantitative Bestimmung der Radiolyseprodukte der Polyamide mittels TDS-KAS-GC-MS

In Kapitel 1.11.5 wurde der Einsatz des TDS zur Charakterisierung von flüchtigen Verbindungen in Polymeren diskutiert. Es wurde deutlich erläutert, dass TDS als Extraktionsmethode von flüchtigen Verbindungen in Polymeren im Vergleich zu anderen Methoden eine höhere Empfindlichkeit aufweist. Bei der TDS-Extraktion diffundieren die flüchtigen Verbindungen aus der Probe in die Gasphase, indem sich ein Konzentrationsgradient im Polymer bildet. Dieser fördert eine weitere Diffusion der flüchtigen Verbindungen vom Inneren des Polymers zur Polymeroberfläche. Anschließend werden die flüchtigen Verbindungen mit dem Trägergas von dem TDS zum KAS transportiert. Infolgedessen konnte man eine volle Extraktion der flüchtigen Verbindungen erreichen. Die Totalextraktion der flüchtigen Verbindungen aus festen Proben ist abhängig von den Extraktionsparametern Zeit, Temperatur sowie der Gasflussrate des Extraktionsgases. Diese Parameter müssen sorgfältig optimiert werden, um eine Totalextraktion zu erreichen.

Ein anderes Extraktionsverfahren, welches zur Quantifizierung von flüchtigen Verbindungen in Polymeren in Frage kommt, ist die Auflösungstechnik. Hierbei wird das Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend filtriert. Das Filtrat kann direkt zur Quantifizierung der flüchtigen Verbindungen verwendet werden. Zu erwähnen ist dabei, dass der Einsatz dieses Verfahren auf lösliche Polymere beschränkt ist. Aber für die löslichen Polymere hat diese Methode oft Vorteile gegenüber dem TDS-Verfahren. Die Vorteile sind folgende:

- Wegfall des TDS-Injektors, dadurch Verminderung des Risikos eines möglichen Verbindungsverlustes
- Verkürzung der Analysezeit.

Aufgrund der eben genannten Vorteile der Auflösungstechnik im Vergleich zum TDS-Verfahren sollte diese Technik verwendet werden, um eine Methode zur Quantifizierung von Radiolyseprodukten von Polyamiden zu entwickeln. Polyamide lassen sich nach den Literaturangaben in polaren Lösungsmitteln wie Ameisensäure, Schwefelsäure oder Phenol lösen. Bedauerliche Weise ergab keine Säule auf dem Markt zur Verfügung steht, die aggressive Säuren wie Ameisensäure und Schwefelsäure verträgt. Phenol als Lösungsmittel von Polyamiden kann nicht eingesetzt werden, da Phenol einen recht hohen Siedepunkt besitzt. Somit wird Phenol in der Mitte des Chromatogramms von den Radiolyseprodukten eluiert. Dies verursacht einerseits eine schlechte Trennung der Radiolyseprodukte, andererseits eine erhöhte Basislinie im MS-Detektor. Dies hat zur Folge, dass die Empfindlichkeit des Systems vermindert wird. Ein geeignetes Lösungsmittel sollte einen niedrigen Siedepunkt haben, damit es am Anfang des Chromatogramms eluiert werden kann, um die vorher genannten Probleme zu vermeiden.

Daher wurde beschlossen, die Quantifizierung direkt mittels TDS-KAS-GC, ohne die Probe zu lösen, durchzuführen.

Vor der Quantifizierung wurden folgende wichtige Optimierungsschritte durchgeführt, um die mögliche Totalextraktion der Radiolyseprodukte zu gewährleisten, die in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben werden.

5.1 Optimierung

5.1.1 TDS-Temperatur

Abb. 5.1 zeigt den Einfluss der TDS-Temperatur auf die Peakfläche einiger flüchtiger Verbindungen, die unterschiedliche Klassen der Radiolyseprodukte vertreten. Allgemein nimmt die Peakfläche der Radiolyseprodukte mit steigender Temperatur zu. Nur die Verbindung Pentanmid zeigt ein Plateau bei einer TDS-Temperatur ab 200 °C. Die weitere Optimierung des Systems für die quantitative Untersuchung von PA 6, PA 66 und PA 6,66

wird unterhalb der Schmelztemperaturen bei einer TDS-Temperatur von 200 °C durchgeführt. Die Versuchsdaten sind in Anhang 8 zu finden.

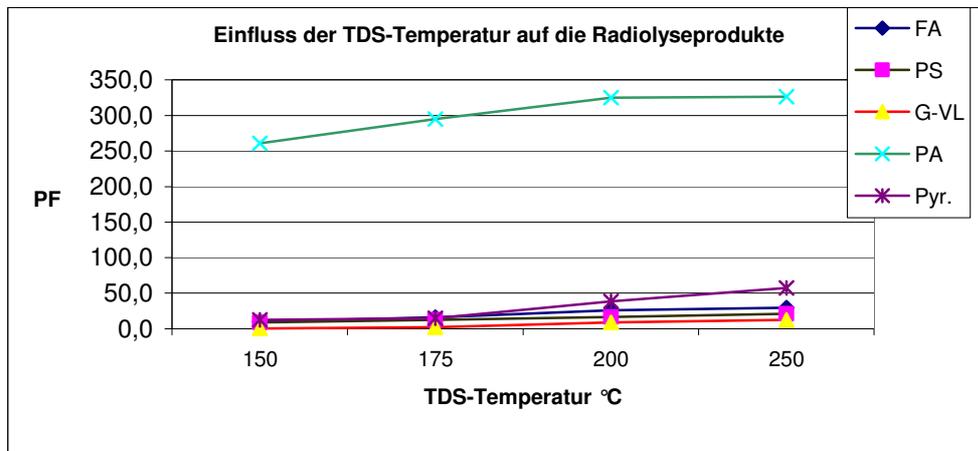


Abb. 5.1: Temperatureinfluss auf repräsentative Radiolyseprodukte

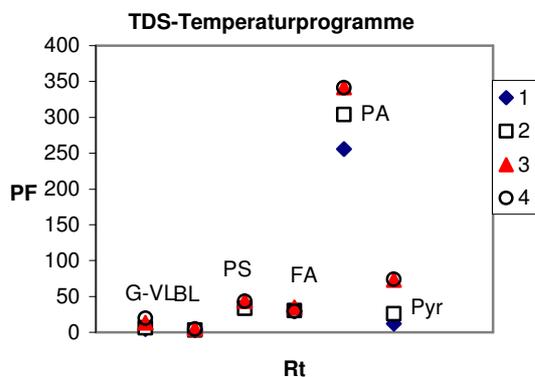
Versuchsparameter: TDS: 150, 175, 200 und 250 (10)20; KAS:30-12-230(3)Spls1,5; GC:40(1,5)- 5 -184-20-250(5); Säule: Rtx1701 F: 30, D: 0,8b; Probe: best PA 6-B35- 3X25 mm je Ablauf (Best. 25,4KGy).

PA: Pentanamid
FA: Formamid

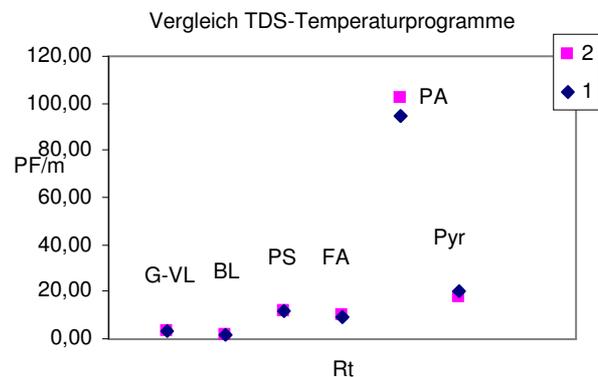
PS: Pentansäure
PYR: 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon,

G-VL: Gamma Valerolacton

5.1.2 TDS-Temperaturprogrammierung



5.2a



5.2b

Abb. 5.2a: Einfluss unterschiedlicher TDS-Temperaturprogramme auf die Extraktion der Radiolyseprodukte:

1: TDS- Temperaturprogramm: 50 °C-20 °C /min-200 °C (2,5 min)

2: TDS- Temperaturprogramm: 50 °C -20 °C /min-200 °C (5 min)

3: TDS- Temperaturprogramm: 50 °C -20 °C /min-200 °C (10 min)

4: TDS- Temperaturprogramm: 50 °C -20 °C /min-200 °C(20 min)

Versuchsparameter : Bestrahltes PA6 (B35) 25,4 KGy 3x25 mm (3,6 mg)

KAS:30-12-250(3) Spls 1,5 min; GC:40C(1,5)-10-240(5); Säule: DB-Wax

Abb. 5.2b: Vergleich zwischen:

1: TDS-Temperaturprogramm: 50 °C -20 °C /min-200 °C (10 min)

2: TDS-Isothermalprogramm: 200 °C (10 min)

Versuchsparameter: KAS:30-12-250 (3) Spls 1,5 min; GC:40C(1,5)-10-240(5); Säule: DB-Wax

Probe: 1- Bestrahltes PA6(B35) 25,4 KGy 3x25 mm (3,6 mg)

2- Bestrahltes PA6(B35) 25,4 KGy 3x25 mm (3,2 mg)

G-VL: Gamma Valerolacton, BS: Buttersäure BL: Butyrolacton

PS: Pentansäure FA: Formamid D-VL: Delta Valerolacton

BA: Butanamid Pyr: 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon, PA: Pentanamid

Abbildungen 5.2 a und 5.2 b zeigen den Einfluss des TDS-Temperaturprogramms auf die Peakflächen der ausgewählten Radiolyseprodukte. Bei Durchführung der Desorption mittels TDS mit dem Temperaturprogramm wird das TDS auf 50 °C temperiert und mit einer Heizungsrate von 20 °C/min auf 200 °C erwärmt. Bei der TDS-Temperatur von 200 °C wurden folgende Haltezeiten (auch Ausheizungszeiten) von 2,5 min; 5 min; 10 min und 20 min untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2a dargestellt. Man sieht deutlich, dass eine TDS-Haltezeit von zehn Minuten ausreicht, um alle ausgewählten Verbindungen vollständig zu extrahieren. Eine TDS-Haltezeit von 20 Minuten zeigt keine weitere Veränderung der Peakfläche dieser Verbindungen. Ein Vergleich zwischen dem TDS-Temperaturprogramm mit einer Anfangstemperatur von 50 °C und einer Heizungsrate von 20 °C/min auf 200 °C mit dem TDS-Isothermal-Programm von 200 °C bei einer Haltezeit von zehn Minuten zeigt keinen Unterschied in der Empfindlichkeit der oben genannten Verbindungen (Abbildung 5.2b). Darüber hinaus ist das Isothermal-Programm wesentlich zeiteffizienter als das Temperaturprogramm. Daher wurde das TDS-Isothermal-Programm für die Quantifizierung der Radiolyseprodukte verwendet. Detaillierte Informationen zu den Abbildungen 5.2a und 5.2b sind im Anhang 9 zu finden.

5.1.3 TDS-Zeit

Die Desorptionszeit ist ein sehr wichtiger Faktor (vgl. Ligon 1978) für die totale Extraktion der flüchtigen Verbindungen eines Polymers. Um zu überprüfen, ob eine Haltezeit von zehn Minuten beim Isothermal-Programm für die Totalextraktion der Radiolyseprodukte ausreicht, wurde eine weitere Versuchsreihe ab zehn Minuten, im Zeitabstand von fünf Minuten, durchgeführt. Die Versuchsreihe ist in Abb. 5.3 zu sehen. Wie man deutlich der Grafik entnehmen kann, ist eine Desorptionszeit von zehn Minuten bei einer TDS-Temperatur von 200 °C ausreichend, um die flüchtigen Verbindungen komplett zu extrahieren. Die Versuchsdaten sind in Anhang 10 dargestellt.

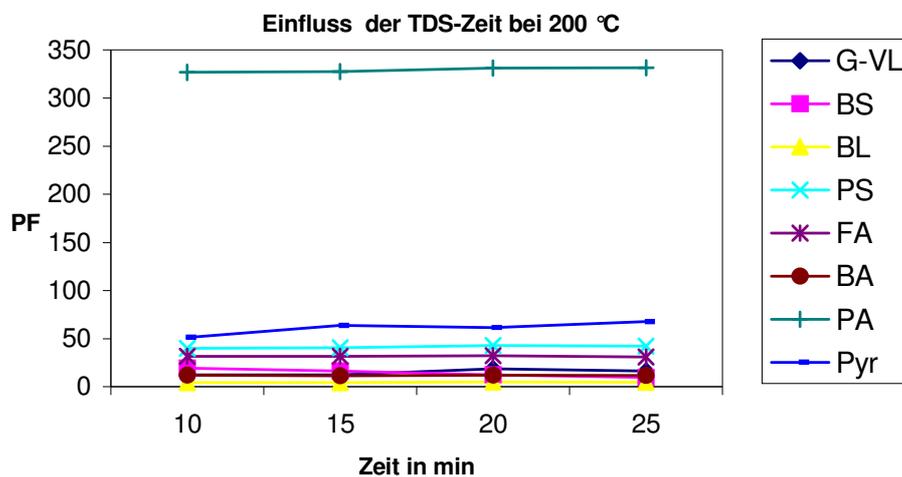


Abb.5.3: Einfluss der Desorptionszeit auf die Radiolyseprodukte beim Isothermal-Programm
 Versuchsparameter :TDS200 (10, 15, 20, 25)10; KAS:30-12-250(3) Spls.1,5 min GC:40C(1,5)-10-240(5) Säule:
 DB-Wax Bestrahltes PA6(B35) 25,4 KGy 3x25 mm (3,3 mg)

5.1.4 TDS-Gasfluss

Bei der Optimierung des TDS-Gasflusses wurde festgestellt, dass die Radiolyseprodukte die höchste Empfindlichkeit bei einem Gasfluss von 25 ml/min aufweisen (vgl. Abb. 5.4). Dieser Wert wurde für die quantitativen Bestimmungen von Radiolyseprodukten eingesetzt. (Vgl. die Versuchsdaten in Anhang 11)

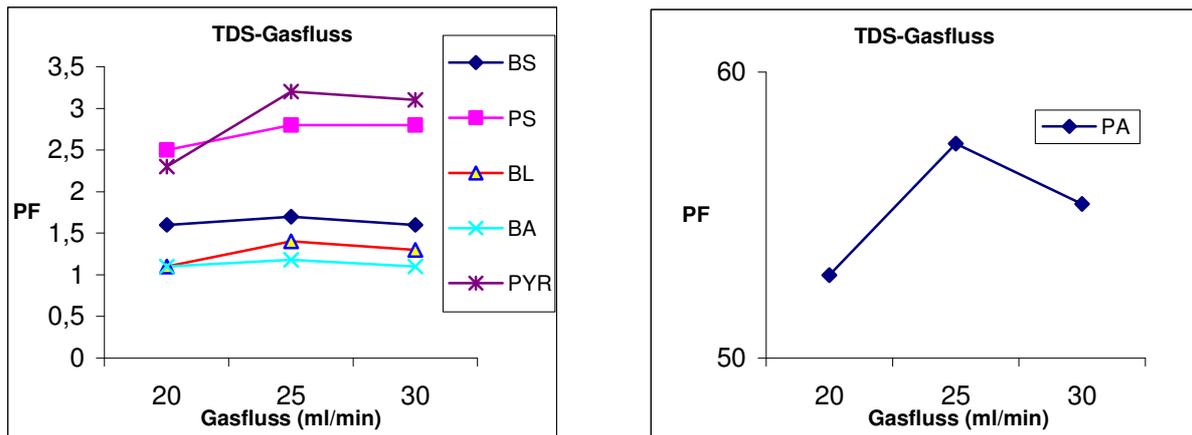


Abb. 5.4: Einfluss des TDS-Gasflusses auf die Peakflächen der Radiolyseprodukte.

Versuchsparameter: TDS: 200 (10)20, 25, 30 min ; KAS:30-12-250(3)Spls1,5; GC:40(3)-5-184-20- 240(10).

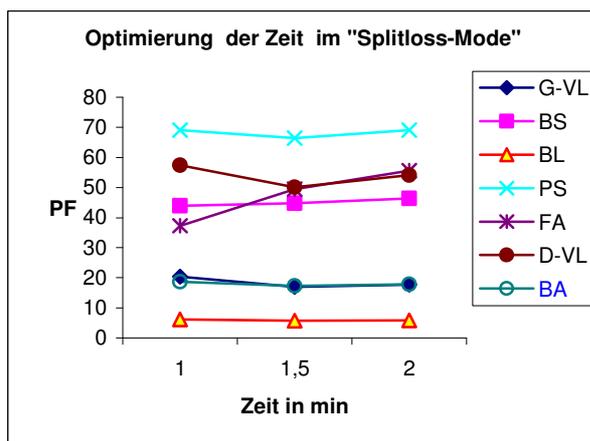
Säule: RTX17; Probe: (B35) 50 kGy 3x50(6.1)

Vertikale Achse: Peakfläche in Millionen.

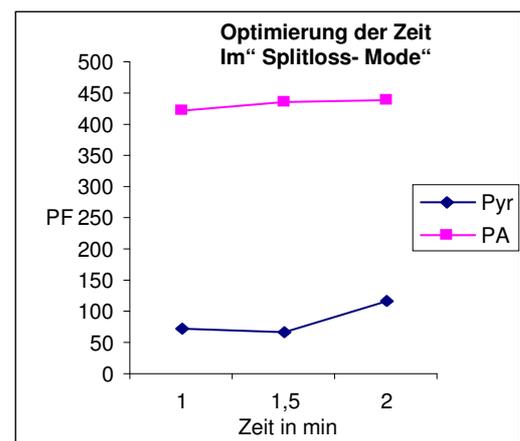
5.1.5 Optimierung der Zeit im „splitless Mode“ des KAS

Die Optimierung von KAS-Parametern wie Absorptionstemperatur, Desorptionstemperatur, Desorptionszeit und die Zeit im „Split- bzw. Splitless Mode“ spielen eine bedeutende Rolle zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Methode. Bei der quantitativen Bestimmung von Substanzen im Spurenbereich ist bekannt, dass die Empfindlichkeit des KAS im „Splitless Mode“ zunimmt.

Bei der qualitativen Arbeit in Kapitel 3 wurde die Erfahrung gemacht, dass eine Absorptionstemperatur von 30 °C am Absorbent Tenax A und eine Desorptionstemperatur von 250 °C (Aufheizungsrate 12 °C/s von 30 °C-250 °C) bei einer Desorptionszeit von drei Minuten für den quantitativen Transfer der Analyten zur Säule ausreichen. Die eben genannten Werte der KAS-Parameter sind für die Quantifizierung der Radiolyseprodukte übernommen worden.



5.5a



5.5b

Abb. 5.5a und 5.5b: Einfluss der Zeit im „Splitless Mode“ des KAS auf die Peakflächen der Radiolyseprodukte

Versuchsparameter: TDS:200 (10)20; KAS :30-12-250(3) Spl.s: 1 , 1,5, 2 min ; GC:40(1,5)-10-240(5); Säule: DB-Wax. F:30 D:, 8b Probe: (B35) kGy 3x25mm(3,2)

Lediglich der Parameter Zeit des „Splitless Modes“ ist durch eine Versuchsreihe optimiert worden. Diese durchgeführte Versuchsreihe hat ergeben, dass eine Zeit von zwei Minuten im

„Splitless Mode“ ausreichend für den vollständigen Transfer der Substanzen zur Säule ist (vgl. Abb. 5.5a und 5.5b). Die Versuchsdaten sind Anhang 12 zu entnehmen.

5.1.6 Lösungsmiteleinfluss

Bei der Herstellung von Standardlösungen für die Quantifizierung der Radiolyseprodukte wurde beobachtet, dass die Standardsubstanzen sich aufgrund der unterschiedlichen Polarität nicht vollständig in Hexan lösen. In Dichlormethan hingegen lassen sie sich komplett lösen. Bei der Injektion reinen Dichlormethanstandards erschwerte sich die Betätigung des Injektionskolbens der Spritze nach einigen Injektionen merklich. Dieses Problem wurde beseitigt, indem man zuerst die Standardsubstanz in 1-2 ml Dichlormethan löste und anschließend bis zur Marke des Messkolbens mit Hexan auffüllte (s. Anhang 13).

5.2 Transfer der Radiolyseprodukte vom TDS zum KAS (Wiederfindung)

Da die Quantifizierung von Radiolyseprodukten mit internen Standards durch Lösung der Polyamide in einem geeigneten Lösungsmittel und direkte Injektion in das KAS nicht realisierbar gewesen ist (siehe Kapitelanfang), wurde die Quantifizierung durch externe Standards durchgeführt. Dabei wurden die Radiolyseprodukte mittels TDS extrahiert, während der Standard direkt ins KAS injiziert wurde. Um festzustellen, inwieweit die Radiolyseprodukte vom TDS zum KAS transportiert werden, wurde jeweils 1µl der Standardlösung (zusammengesetzt aus vier Komponenten: Butyrolacton, Pentansäure,

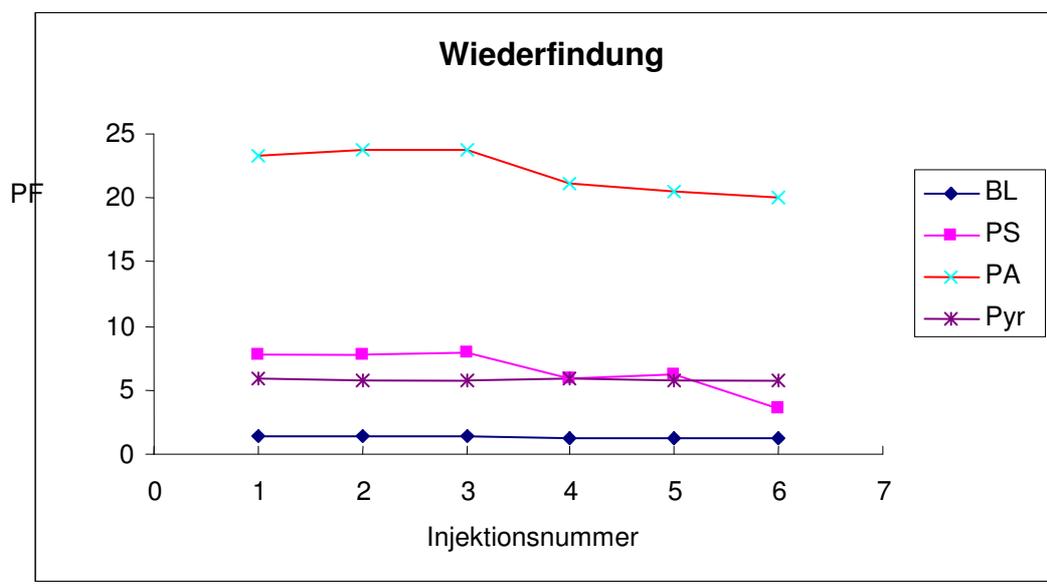


Abb. 5. 6: Vergleich der Injektionen der Standardverbindungen im TDS und im KAS.

Injektionsnummern 1, 2, 3 sind die Injektionen im KAS, während Injektionsnummern 4, 5, 6 die Injektionen im TDS beschreiben.

Versuchsparameter:

1-Bei KAS-Injektion:KAS:30-12-250(3) Spls2.0;GC:40(2)-10-240(5); Säule:DB-Wax.F:30 D:0,8b Probe:Stand-Lösung (1:20)1µl.

2-Bei TDS- Injektion: TDS:200 (10)25;KAS:30-12-250(3)Spls2.0;GC:40(2)-10-240(5); Säule: DB-Wax.F:30 D: 0,8b : Probe: Stand(1:20)1µl.

(über die Konzentration der Standards siehe Anhang 16 a)

Pentanamid und 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon (s. Anhang 16 a) im TDS und im KAS injiziert. Jede Verbindung dieses Standards repräsentiert eine chemische Klasse der Radiolyseprodukte. Man ist zum Ergebnis gekommen, dass der Transport von 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon

mit 99,7 % am besten gelungen ist, gefolgt von Butyrolacton mit 89,2 %, Pentanamid mit 87,1 % und Pentansäure mit 78,2% transportiert. Die niedrigen Transportraten vom TDS zum KAS von Butyrolacton, Pentanamid und Pentansäure liegen vermutlich an der irreversiblen Absorption dieser Verbindungen an der Oberfläche des TDS-Glasrohres bzw. der TDS-Nadel. Die gemessenen Transportraten (Wiederfindung) zwischen TDS und KAS wurden bei der Auswertung der Konzentrationen der entsprechenden Verbindung berücksichtigt. Die Versuchsdaten sind in Abb. 5.6 und in Anhang 14 dargestellt.

Zur Injektion des Standards wurde eine manuelle Injektionstechnik, genannt Sandwichverfahren, verwendet. Abb. 5.6 beweist, dass diese Technik sehr gut reproduzierbar ist.

5.3 System-Leistung

Für die Prüfung der Genauigkeit des Systems wurde jedes Mal vor den Versuchen 1 µl einer Standardlösung im KAS injiziert und mit der Standardlösung der vorhergehenden Versuche verglichen. Die Stabilität bzw. die Reproduzierbarkeit des Systems während der quantitativen Arbeit ist in Anhang 15 dargestellt.

5.4 Ziel der Quantifizierung

Ziel dieser Quantifizierungsschritte ist zum Einem die Bestimmung der Konzentration der bedeutenden Radiolyseprodukte in bestrahlten Polymeren (PA 6, PA 66, PA 6,66). Zum Anderen ist in den bestrahlten Polymeren der Einfluss der Strahlungs dosis auf die Konzentration der Radiolyseprodukte näher zu studieren. Bei den Radiolyseprodukten handelt es sich um Amide (Formamid, Acetamid, Butanamid, Pentanamid), Säuren (Butansäure, Pentansäure), Lactone (Butyrolacton, Gamma-Valerolacton, Delta-Valerolacton), Pentanal, 2,3-Dihydro-pyridon, 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon, Unbekannt Nr. 20 in PA 66 und Unbekannt Nr. 16 in PA 6,66.

Weitere Ziele sind die Einschätzung eventueller Risiken bei der Lebensmittelzusammensetzung und der Gesundheit der Verbraucher, die durch diese Verbindungen verursacht werden können.

5.5 Ergebnisse

In den Anhang 17 sind die quantitativen Ergebnisse dargestellt. Diese Ergebnisse sind darüber hinaus grafisch in den Diagrammen von Anhang 18 veranschaulicht. Es wurden hier die bestrahlten Proben untersucht, da die Konzentrationen der Radiolyseprodukte in den unbestrahlten Proben im Vergleich dazu sehr niedrig sind (s. Kapitel 4.6). Die Analyse der Ergebnisse ergibt **Schlussfolgerungen**, die nachstehend erläutert werden.

5.5.1 Amide

Bei der quantitativen Bestimmung wurden nur Amide, die in bedeutenden Mengen vorkommen, berücksichtigt. Diese Amide sind Formamid, Butanamid und Pentanamid. Acetamid, das in kleinen Mengen gefunden wurde, wird aufgrund des Verdachts seiner toxikologischen (krebserzeugenden) Eigenschaften ebenso in Betracht gezogen (s. Anhang 20). Im Allgemeinen verhalten sich die Konzentrationen der Amide annähernd linear zu den absorbierten Dosen.

Pentanamid ist das bedeutendste Radiolyseprodukt der drei untersuchten Polyamide. Die Konzentration von Pentanamid in PA 66 ist zehnmals geringer in der unbestrahlten Probe und ca. siebzehnmals geringer in der bestrahlten Probe (Bestrahlungsdosis 25,4 kGy) als bei PA 6 und PA 6,66. Anzumerken ist aber, dass die Konzentration in PA 6,66 relativ größer ist als bei PA 6 bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und 48,9 kGy. Die Konzentration von Pentanamid in bestrahlten PA 6,66 nimmt von 78,9 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6

kGy auf 320,9 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 554,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahme um den Faktor 4,1 bzw. 7,0). Die Konzentration von Pentanamid in bestrahltem PA 6 nimmt von 71,3 ppm bei Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 289,3 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 500,0 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahme um den Faktor 4,2 bzw. 7,0). Das bedeutet, dass sich die Konzentration des Pentanamids von PA 6 und PA 6,66 bei Verdopplung der Bestrahlungsdosis in etwa vervierfacht, bezogen auf die Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy. Bei PA 66 nimmt die Konzentration des Pentanamids von 7,0 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 16,4 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahme um Faktor 2,3).

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Konzentration von Pentanamid im Copolymer PA 6,66 relativ gesehen größer als bei den reinen Homopolymeren PA 6 und PA 66. Dies bedeutet, dass bei dem bestrahlten PA 6,66 mehr Radiolyseprodukte entstehen als bei den Homopolymeren. Um dies zu bestätigen, sollten weitere Copolymere und Homopolymere untersucht werden. Auch ist zu bemerken, dass die Ergebnisse der Pentanamidkonzentration von denen bei der qualitativen Untersuchung abweichen. Bei der qualitativen Untersuchung ist der Pentanamidspeak von PA 6 größer als bei PA 6,66. Dies liegt an der unterschiedlichen Filmdicke der Proben. Bei PA 6 beträgt die Filmdicke 40 μm , während es bei PA 6,66 30 μm sind.

Formamid ist von der Peakfläche aus gesehen, die zweitgrößte Verbindung der Amide. Von den drei bestrahlten Polymeren besitzt PA 6,66 größte Konzentration, gefolgt von PA 6 und PA 66.

Die Konzentration des Formamid in PA 6,66 nimmt von 12,5 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 40,6 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 67,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu. (Zunahmefaktor 3,2 und 5,4 in beiden Polymeren). Die Konzentration des Formamid in bestrahltem PA 6 nimmt von 8,4 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 27,2 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 45,7 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 3,2 und 5,4 in beiden Polymeren).

Die Konzentration des Formamid in bestrahltem PA 66 nimmt von 6,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 21,5 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 3,2).

Die Konzentration von **Butanamid** in bestrahltem Polyamid liegt an dritter Stelle. Die Konzentration von Butanamid ist in PA 66 die größte von den drei Polymeren bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy, wobei die Konzentrationen von Pentanamid und Formamid die kleinsten gewesen sind. Die Konzentration des Butanamid in bestrahltem PA 66 nimmt von 5,1 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 18,1 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahme um den Faktor 3,5). Die Konzentration der Butanamid in bestrahltem PA 6,66 nimmt von 3,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 12,1 ppm bei Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 19,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 3,2 bzw. 5,2).

Die Konzentration des Butanamid in bestrahltem PA 6 nimmt von 1,9 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 6,9 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 10,6 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 3,6 bzw. 5,6).

Die Konzentration des **Acetamids** in den drei Folien ist im Vergleich mit den anderen Amide relativ klein. Die Konzentration des Acetamids in bestrahltem PA 6 nimmt von 0,6 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 1,4 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 1,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahme um den Faktor 2,3 bzw. 3,0). Die Konzentration des Acetamids in bestrahltem PA 66 nimmt von 0,6 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 1,4 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 2,3). Die Konzentration des Acetamids in bestrahltem PA 6,66 nimmt von 0,6 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 1,9 ppm bei der Bestrahlungsdosis von

25,4 kGy und auf 2,9 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 3,2 bzw. 4,8). Während bei der niedrigen Bestrahlungsdosis (11,6 kGy) die Konzentration von Acetamid in den drei Polyamiden gleich groß (0,6 ppm) ist, entsteht bei der höheren Dosis von 48,9 kGy in PA 6,66 mehr Acetamid (2,9 ppm) als bei PA 66 (1,8 ppm).

5.5.2 Säuren

Pentansäure

Pentansäure und Butansäure sind die bedeutenden Säureverbindungen der Radiolyseprodukte der Polyamide. Allgemein ist die Konzentration von Pentansäure in den drei Polymeren bei gleicher absorbierter Dosis größer als die Konzentration von Butansäure. Die Konzentration von Pentansäure in PA 6 bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 und 25,4 kGy ist relativ größer als bei PA 6,66, während bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy die Konzentration in PA 6,66 relativ größer als bei PA 6 ist. Die Konzentration der Pentansäure in bestrahltem PA 6 nimmt von 10,3 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 36,5 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 59,5 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 3,5 bzw. 5,8). Die Konzentration der Pentansäure in bestrahltem PA 6,66 nimmt von 8,0 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 32,0 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 69,4 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahme um den Faktor 4,1 bzw. 8,7). Die Konzentration der Pentansäure in bestrahltem PA 66 ist kleiner als bei PA 6 und PA 6,66. Ihre Konzentration nimmt von 5,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 21,5 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 3,7).

Butansäure

Die Konzentration von Butansäure in PA 6 ist bei allen Bestrahlungsdosen größer als bei PA 66 und PA 6,66, wobei die Konzentration bei PA 6,66 größer als bei PA 66 ausfällt. Die Konzentration der Butansäure in bestrahltem PA 6 nimmt von 4 ppm bei einer Dosis von 11,6 kGy auf 19,3 ppm bei einer Dosis von 25,4 kGy und auf 36,5 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 4,8 bzw. 9,1). Die Konzentration der Butansäure in bestrahltem PA 6,66 nimmt von 2,4 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 12,3 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 33,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 5,1 und 14,1). Die Konzentration der Butansäure in bestrahltem PA 66 nimmt von 1,7 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 6,2 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 3,6).

5.5.3 Lactone

Delta Valerolacton ist der Menge nach die bedeutendste Lactonverbindung in den drei untersuchten Polyamiden. Die Konzentration von Delta Valerolacton bei PA 6,66 ist größer als bei PA 6 und PA 66, wobei die Konzentration bei PA 66 kleiner als bei PA 6 ist. Die Konzentration von Delta Valerolacton in bestrahltem PA 6,66 nimmt von 14,6 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 71,8 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 108 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 4,9 bzw. 7,4). Die Konzentration von Delta Valerolacton in bestrahltem PA 6 nimmt von 14,2 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 64,7 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 94,0 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 4,6 bzw. 6,6). Die Konzentration von Delta Valerolacton in bestrahltem PA 66 nimmt von 4,4 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 10,4 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 2,4).

Gamma Valerolacton

Gamma Valerolacton ist der Menge nach die zweitbedeutendste Lactonverbindung in den drei untersuchten Polyamiden. Die Konzentration in PA 6,66 ist größer als bei PA 6 und PA 66, wobei die Konzentration bei PA 66 kleiner als bei Polyamid 6 ist. Die Konzentration von Gamma Valerolacton in bestrahltem PA 6,66 nimmt von 4,8 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 25,9 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 37,2 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 5,4 bzw. 7,8). Die Konzentration von Gamma Valerolacton in bestrahltem PA 6 nimmt von 4,6 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 19,5 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 und auf 32,7 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 4,2 bzw. 7,1). Die Konzentration von Gamma Valerolacton in bestrahltem PA 66 nimmt von 3,4 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 14,8 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 4,4).

Butyrolacton

Butyrolacton kommt in den drei untersuchten Polymeren nur in kleinster Menge vor. Die Konzentration von Butyrolacton in bestrahltem PA 6 nimmt von 2,0 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 6,6 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 14,3 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 3,3 bzw. 7,2). In bestrahltem PA 6,66 nimmt seine Konzentration von 1,9 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 9,1 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 12,0 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor von 4,8 bzw. 6,3). In bestrahltem PA 66 nimmt seine Konzentration aber von 2,2 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 7,4 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor von 3,4).

5.5.4 Pyridone und Pyrrolidinone

1-Ethenyl-2-pyrrolidinon

Die Konzentrationen von 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon in PA 6 und PA 6,66 sind bei der jeweiligen Bestrahlungsdosis ungefähr gleich groß ausgefallen, während die Konzentration in PA 66 weit niedriger, in etwa nur ein Dreißigstel, ist. Die Konzentrationen von 2-Pyrrolidinon,1-Ethenyl in bestrahltem PA 6 nimmt von 5,4 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 44,7 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 67,7 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 8,3 bzw. 12,5). In bestrahltem PA 6,66 nimmt seine Konzentration von 6,5 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 33,6 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 72,1 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 5,2 bzw. 11,1). Die Konzentration von 2-Pyrrolidinon, 1-Ethenyl in bestrahltem PA 66 ist kleiner als bei PA 6 und PA 6,66. Sie nimmt von 0,3 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 1,0 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 3,3).

2,3-Dihydro-2-pyridon

Die Konzentration von 2,3 Dihydro-2-pyridon in PA 6 und PA 6,66 ist kleiner als die von 2-Pyrrolidinon,1-Ethenyl. Dagegen ist in PA 66 die Konzentration von 2,3 Dihydro-2-Pyridon größer als die von 2-Pyrrolidinon,1-Ethenyl. In bestrahltem PA 6 nimmt die Konzentration von 2,3 Dihydro-2-pyridon von 3,7 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 11,5 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 und auf 21 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 3,1 bzw. 5,7). In bestrahltem PA 6,66 nimmt aber seine Konzentration von 4,3 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 17,7 ppm bei der

Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 28,7 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 4,1 bzw. 6,7). In bestrahltem PA 66 nimmt die Konzentration von 4,8 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 14,3 ppm bei der Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 3,0).

5.5.5 Pentanal und unbekannte Verbindungen (Nr. 20 in PA 66 und Nr. 16 in PA6,66)

Pentanal und die unbekanntes Verbindungen (Nr. 20 in PA 66, Nr. 16 in PA 6, 66) sind charakteristische Verbindungen der Radiolyseprodukte der bestrahlten PA 66 und PA 6,66. Die Konzentrationen dieser beiden Verbindungen sind in PA 66 relativ größer als in PA 6,66 bei der gleichen Bestrahlungsdosis. Die Konzentration dieser Verbindungen nimmt mit der Zunahme der Bestrahlungsdosis zu. Die Pentanal-Konzentration in PA 66 nimmt von 6,7 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 24,2 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 3,6). Bei PA 6,66 nimmt die Konzentration von Pentanal von 1,5 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 10,6 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy und auf 15,7 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor 7,01 und 10,5). Die Konzentration der unbekanntes Verbindung in PA 66 nimmt von 9,3 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 48,6 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 kGy zu (Zunahmefaktor 5,2). Bei PA 6,66 nimmt die Konzentration der unbekanntes Verbindung vom Spuren bei einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy auf 28,9 ppm bei einer Bestrahlungsdosis von 25,4 und auf 40,2 ppm bei Bestrahlungsdosis von 48,9 kGy zu (Zunahmefaktor ? und 1,4).

Durch Betrachten der berechneten und in Klammern angegebenen Zunahmefaktoren wird ersichtlich, dass die Zunahme der Bestrahlungsdosis mit einer Zunahme der Konzentration der Radiolyseprodukte verbunden ist. Es ist zunächst festzustellen, dass die Zunahmefaktoren sehr unterschiedlich sind. Hinsichtlich der untersuchten Verbindungen bzw. Polymere war bei den Zunahmefaktoren beim ersten Blick keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen.

Bemerkung: Die Konzentration dieser beiden Verbindungen wurde durch Vergleich der Peakfläche mit der Peakfläche der Pentansäure im gleichen Versuchsaufbau ermittelt.

5.6 Sicherheitsaspekte bzw. Unbedenklichkeit

Nach §31 Abs.1 LFGB und nach Artikel 3 Abs. 1 der europäischen Richtlinie Nr.1935/2004 (EC) müssen die abgegebenen Mengen von Substanzen in Bedarfsgegenständen, die in Kontakt mit Lebensmitteln stehen, sehr gering sein, sodass sie

- 1) die menschliche Gesundheit nicht gefährden und
- 2) die sensorischen Eigenschaften der Lebensmittel nicht beeinträchtigen.

Um diese beiden Ziele zu erreichen, wurde in Artikel 2 der europäischen Richtlinie Nr. 90/128/EWG (Diese Richtlinie wird dem Wissensstand angepasst. Zuletzt geändert am 9. August 2001 durch die Richtlinie 2001/62/EC) ein Grenzwert für die Gesamtmigration von 10 mg/dm^2 oder 60 mg/kg für einen einzelnen Stoff oder für die gesamten Inhaltsstoffe festgesetzt. Zudem wurde eine Positiv-Liste der Monomere und der Ausgangsstoffe, die für die Herstellung von Bedarfsgegenständen verwendet werden dürfen, erstellt. Für Teile dieser Substanzen wurden auch weitere spezifische Migrationsgrenzwerte (SML: Specific Migration Limit) - je nach den toxikologischen Eigenschaften - angegeben. Diese Substanzen dürfen den angegebenen SML-Wert bei deren Migration in das Simulationslösungsmittel bzw. in das Lebensmittel nicht überschreiten. Die SML-Werte wurden nach dem ADI-Prinzip (ADI: Acceptable in Daily Intake) ermittelt.

Zu Punkt 1): die Gefährdung der menschlichen Gesundheit betreffend:

Aus den quantitativen Daten der relevanten Substanzen der bestrahlten PA 6, PA 66 und

PA 6,66 kann man nach dem Worst-Case-Prinzip das Risikopotential der einzelnen Substanz oder der gesamten Substanzen berechnen. Nach dem Worst-Case-Prinzip nimmt man den totalen Transfer der Kontaminanten (hier der Radiolyseprodukte) aus der Verpackung ins Füllgut. Es wird angenommen, dass die Verpackung aus einer Polyamidfolie von würfelförmiger Gestalt besteht, mit einer Kantenlänge von 10 cm. Das Volumen einer solchen Verpackung beträgt demnach 1000 cm^3 mit einer Kontaktfläche zum Füllgut von 6 dm^2 . Die Masse des Inhalts dieser Verpackung beträgt 1 kg, bei einer angenommenen mittleren Dichte des Füllgutes von 1 g/cm^3 . Das Gewicht der Verpackung aus PA 6 beträgt 3,1 g, der aus PA 66 entsprechend 3,4 g und das der aus PA 6,66 2,0 g. Die Gewichtsunterschiede der Verpackungen zwischen den drei Polyamiden erklären sich durch deren unterschiedliche Foliendicke. In Fall von PA 6 beträgt die Foliendicke $40 \mu\text{m}$, bei PA 66 $50 \mu\text{m}$ und bei PA 6,66 beträgt sie $30 \mu\text{m}$. Die Dichten der drei Folien sind gleich und betragen je $1,13 \text{ g/cm}^3$. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Anhang 19 dargestellt. Um die Konzentration von mg/kg in mg/dm^2 umzurechnen, ist die Konzentration gegeben in mg/kg durch den Faktor 6 zu dividieren. Die Ergebnisse des Rechenmodells zeigen, dass sowohl die Konzentration der einzelnen Substanzen als auch die Summe aller Substanzen bei allen untersuchten Bestrahlungsdosen weit unter den Grenzwert von 60 mg/kg bzw. 10 mg/dm^2 liegen. Bei bestrahltem **PA 6** (Bestrahlungsdosis von $11,6 \text{ kGy}$) beträgt die Gesamtkonzentration aller Radiolyseprodukte $365,8 \text{ ppb}$ ($0,364 \text{ mg/kg}$) im Füllgut und $0,1 \text{ mg/dm}^2$ in der Folie. Bei der Bestrahlungsdosis von $25,4 \text{ kGy}$ beträgt die Gesamtkonzentration $1635,5 \text{ ppb}$ ($1,636 \text{ mg/kg}$) im Füllgut und $0,3 \text{ mg/dm}^2$ in der Folie. Bei der Bestrahlungsdosis von $48,9 \text{ kGy}$ beträgt die Gesamtkonzentration $2739,8 \text{ ppb}$ ($2,740 \text{ mg/kg}$) im Füllgut und $0,5 \text{ mg/dm}^2$ in der Folie. **In PA 66** bei einer Bestrahlungsdosis von $11,6 \text{ kGy}$ beträgt die Gesamtkonzentration aller Radiolyseprodukte $197,5 \text{ ppb}$ ($0,198 \text{ mg/kg}$) im Füllgut und $0,03 \text{ mg/dm}^2$ in der Folie. Bei einer Bestrahlungsdosis von $25,4 \text{ kGy}$ beträgt die Gesamtkonzentration im Füllgut $699,1 \text{ ppb}$ ($0,699 \text{ mg/kg}$) und $0,12 \text{ mg/dm}^2$ in der Folie. **In PA 6,66** bei einer Bestrahlungsdosis von $11,6 \text{ kGy}$ beträgt die Gesamtkonzentration aller Radiolyseprodukte $276,5 \text{ ppb}$ ($0,047 \text{ mg/kg}$) im Füllgut und $0,05 \text{ mg/dm}^2$ in der Folie. Bei Bestrahlungsdosis von $25,4 \text{ kGy}$ beträgt die Gesamtkonzentration im Füllgut $1236,0 \text{ ppb}$ ($1,236 \text{ mg/kg}$) und $0,21 \text{ mg/dm}^2$ in der Folie. Bei einer Bestrahlungsdosis von $48,9 \text{ kGy}$ beträgt die Gesamtkonzentration im Füllgut $2124,8 \text{ ppb}$ ($2,125 \text{ mg/kg}$) und $0,3 \text{ mg/dm}^2$ in der Folie. Es ist wichtig zu bemerken, dass dieses Berechnungsmodell eine schnelle Einschätzung der migrierenden Menge eines Stoffs aus der Verpackung ins Kontaktmedium liefert. Die aus diesem Modell gewonnenen Stoffkonzentrationen sind generell höher als in der Realität, da normalerweise keine totale Migration von irgendeiner Substanz im Füllgut stattfindet. Allgemein ist die Migration eines Stoffes im Lebensmittel von zahlreichen Faktoren abhängig, wie die chemischen und physikalischen Eigenschaften der migrierenden Substanzen so wie deren Verpackungsmaterial, z.B. die Filmdicke der Verpackung, die Migrationsrate der Substanzen in der Verpackung, die Zusammensetzung des Kontaktmediums usw.

Die bedeutenden Radiolyseprodukte in PA 6 und PA 66 und PA6,66 liegen unter dem Grenzwert der Globalmigration ($<10 \text{ mg/dm}^2$ oder 60 mg/kg). Es scheint, dass die Positivliste der EU-Richtlinie 2001/62/EC nicht diese durch Bestrahlung von Verpackung induzierten Verbindungen berücksichtigt, da die größte Zahl der hier im qualitativen Teil als auch im quantitativen Teil identifizierten Substanzen in der Liste nicht erwähnt werden. Daher ist aus toxikologischer Sicht zu überprüfen, inwiefern ein Grenzwert für bestimmte Substanzen dieser Radiolyseprodukte notwendig ist oder nicht. Außerdem sind die zur Verfügung stehenden toxikologischen Daten von diesen Radiolyseprodukten nicht vollständig (siehe Anhang 20).

Zu Punkt 2): Beeinträchtigung der sensorischen Eigenschaften der Lebensmittel durch die Bestrahlung:

Bei der Untersuchung wurden keine sensorischen Experimente durchgeführt. Die identifizierten Radiolyseprodukte in den untersuchten Polyamiden gehören zu verschiedenen chemischen Klassen (zum Beispiel Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Säuren, Amide, Lactone, Pyridone bzw. Pyrrolidinone). Diese Verbindungen können ein Off-Flavour sowohl in den Folien als auch im Füllgut verursachen. Der Schwellenwert ist nicht nur von einer chemischen Klasse zur anderen verschieden, sondern auch innerhalb der eigenen chemischen Klasse zwischen den Verbindungen unterschiedlich (s.1.10). Sogar dieselbe Verbindung verursacht unterschiedliche Off-Flavour, abhängig von ihrer Konzentration (Piringer 2000). Die Schwellenwerte liegen für bestimmte Verbindungen im Bereich ppb und für andere Verbindungen im Bereich ppm. Manche Kombinationen von Verbindungen können ein Off-Flavour unter deren Schwellenwerten verursachen (Koszinowski u. Piringer 1983). Die Verbindungen, die hier quantifiziert wurden, liegen im Bereich von ppm. Für Pentanmid in bestrahlten Polyamiden ist beispielsweise eine Konzentration bis 554 ppm gemessen worden. Leider ist wenig über die Schwellenwerte der hier identifizierten Verbindungen in den untersuchten Polyamiden in der Literatur zu finden. Betrachtet man nur Buttersäure und Pentansäure, so wurden in bestrahlten Polyamiden Konzentrationen nachgewiesen, die den Schwellenwert von 1,1 ppm für Buttersäure und 1,4 ppm für Pentansäure überschreiten. Neben diesen Verbindungen sind Amide, Lactone und Pyridone bzw. Pyrrolidinone mit relativ höheren Konzentrationen vorhanden. Zu nennen ist noch Caprolactam, das ebenfalls in hoher Konzentration vorkommt. Bei der qualitativen Arbeit ist die Caprolactam-Menge ca. dreimal größer als die Menge an Pentanamid in PA 6 und PA 6,66 (s. Kapitel. 4). Es ist daher nicht auszuschließen, dass die identifizierten Radiolyseprodukte einzeln oder zusammen (als Gemisch) ein Off-Flavour in den bestrahlten Polyamiden sowie in deren Kontaktmedium verursachen können. Daraus resultierend ist es empfehlenswert, eine sensorische Untersuchung mit einem trainierten Panel durchzuführen, um festzustellen, inwieweit die bestrahlten Polyamide sowie deren Kontaktmedium durch die Radiolyseprodukte beeinflusst werden. Das Panel ist mit Sicht auf das Off-Flavour zu trainieren. Als geeignete Methode für die sensorische Untersuchung hat sich das GC-Sniffing-System bewährt-ein System, das aus einer Kombination von physikalischen und physiologischen Detektoren besteht.

6 Zusammenfassung

Die Anwendung von Polyamiden im Bereich Verpackung von Lebensmittel nimmt stetig zu. Dies beruht auf ihren Eigenschaften wie hohe Festigkeit, ausgezeichnete Thermoformbarkeit, hohe Wärmeformbeständigkeit, Sterilisierfestigkeit und sehr gute Barriereigenschaften gegen Gase, insbesondere gegenüber Sauerstoff und Aromen. Polyamidfolien werden hauptsächlich als flexible Verpackungsmittel von sauerstoffempfindlichen Lebensmitteln wie Wurst, Schinken, Käse, Fisch und Erdnüsse verwendet. Ebenso ist eine steigende Zunahme der Anwendungen von medizinischen Artikeln aus Polyamiden wie z.B. Bluttransfusionsets, chirurgische Nähte und medizinische Geräte zu verzeichnen.

Die Anwendung von Gammastrahlen zur Sterilisation von Verpackungsmaterial für Lebensmittel und medizinische Artikel gewinnt immer mehr an Bedeutung. Dieses Sterilisationsverfahren hat sich wegen der niedrigen Temperaturbehandlung, der hohen Durchdringungskraft und der Verhinderung einer erneuten Kontamination als vorteilhaft erwiesen.

Durch die Behandlung von Verpackungsmaterial mit Gammabestrahlung entstehen nieder- und hochmolekulare Substanzen. Die wird als Radiolyseprodukte bezeichnet. Über die Radiolyseprodukte von bestrahlten Polyamiden ist sehr wenig bekannt. Das Ziel dieser Arbeit war es, die Radiolyseprodukte der bestrahlten Polyamide zu charakterisieren und zu quantifizieren, um ein eventuelles Risiko dieser Verbindungen für den Verbraucher abzuschätzen. Ein weiteres Ziel war die Einschätzung der TDS-GC-MS-Technik als Nachweismethode für bestrahlte Polyamide.

Zur Charakterisierung der Radiolyseprodukte wurden die folgenden Produkte als Prüfmaterial untersucht:

- PA 6 Folien (Ultramid B35, B4 und B5) der Firma BASF und der Firma. Wolff Walsrode
- PA 66-Folien (Ultramid A4 und A5) der Firma BASF,
- PA 6,66-Folie (UltramidC35) der Firma BASF,
- PA 12-Folie (VestamidL2101F) der Firma Hüls,
- Trogamid CX7323-Folie der Firma Hüls,
- Selar 3426 Granulat der Firma DuPont,
- Folien aus Selar 3426 und PA 6 der Firma DuPont und
- Caprolactam der Firma Aldrich.

Bei der experimentellen Arbeit wurden Ergebnisse erzielt, die sowohl zur Charakterisierung von Radiolyseprodukten als auch zur Charakterisierung der untersuchten Polyamide einen guten Beitrag leisten können.

- Zu jedem bestrahlten Polyamid ergibt sich ein charakteristisches Fingerabdruck-Chromatogramm. Dieses Chromatogramm unterscheidet sich nicht nur deutlich von denen der unbestrahlten Probe, sondern auch von den Chromatogrammen anderer bestrahlter Polyamide.

- Die identifizierten Radiolyseprodukte im bestrahlten **PA 6** sind hauptsächlich den aliphatischen chemischen Klassen Amide, Säuren, Lactone, Pyrrolidinone bzw. Pyridone zugehörig. Als Amide wurden Formamid, Acetamid, Propanamid, Butanamid, Pentanamid und Hexanamid identifiziert. Pentanamid ist das Hauptradiolyseprodukt und beträgt ca. ein Drittel

des Restmonomers Caprolactam. Formamid ist die zweitbedeutendste Amidverbindung des PA 6. Als Säuren wurden C₁-C₅ identifiziert. Die wichtigen Verbindungen dieser Klasse sind Butansäure und Pentansäure. Als Lactone wurden Butyrolacton, Gamma-Valerolacton und Delta-Valerolacton identifiziert. Als Vertreter der Pyrrolidinone wurde, 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon (Isomer) als bedeutendes Radiolyseprodukt des bestrahlten PA 6 identifiziert. Als Pyridone wurde 3,4-Dihydro-2-pyridon identifiziert. Es wurden auch Verbindungen, die andere chemischen Klassen vertreten, in Spuren nachgewiesen. Bei diesen Klassen handelt es sich um Aldehyde, Ketone, Nitrile, Kohlenwasserstoffe oder aromatische Verbindungen wie Acetophenon, Phenol und Benzol. Benzol ist eine karzinogene Verbindung und wurde unter Kryokühlungsbedingungen in Spuren nachgewiesen.

- Die Radiolyseprodukte von **PA 66** bestehen zum großen Teil aus den gleichen chemischen Klassen des PA 6, aber mit weit geringeren Konzentrationen verglichen mit PA 6. Caprolactam in PA 66 ist ein reines Degradationsprodukt und stellt das Hauptradiolyseprodukt des PA66 dar. Der Größe nach folgen bei den Radiolyseprodukten die unidentifizierte Verbindung Nr. 20 (s. 3.2) und Pentanal. Eine andere Eigenheit der Radiolyseprodukte von PA 66 ist, dass die Zahl der zyklischen Verbindungen deutlich größer als bei PA 6 ist.

- Die Radiolyseprodukte von **PA 6,66** sind ein Gemisch aus den Radiolyseprodukten des PA 6 und des PA 66. Das Chromatogramm des PA 6,66 ähnelt mehr dem Chromatogramm des PA 6 als dem des PA 66. Das Chromatogramm von PA 6,66 unterscheidet sich von PA 6 in den enthaltenen Radiolyseprodukten, die typisch für PA 66 sind, wie Pentanal und die zyklischen Verbindungen, aber in kleineren Mengen als in PA 66 vorkommen. Der Unterschied zwischen PA 6,66 und PA 66 ist in den zyklischen Verbindungen erkennbar. Entweder sind die zyklischen Verbindungen in PA 6,66 in geringen Mengen als bei PA 66 vorhanden oder nicht nachweisbar. Zudem sind die Mengen der anderen Radiolyseprodukte wie Amide, Säuren, Lactone und Pyrrolidinone größer als in PA 66.

- Das Chromatogramm von **PA 12** unterscheidet sich deutlich von den Chromatogrammen der anderen Polyamide in der Zahl der Radiolyseprodukte. Sie ist deutlich größer als bei anderen Polyamiden. Die Konzentration der Radiolyseprodukte in PA 12 ist klein im Vergleich zu anderen Polyamiden. Neben Caprolactam sind die Verbindungen Cyclododecanon, Laurolactam (Restmonomer), Formamid und Dekanal die bedeutenden Radiolyseprodukte des PA 12. Die Radiolyseprodukte des PA 12 gehören vorwiegend zu den aliphatischen chemischen Klassen Amide, Säuren, Lactone, Alkane, Pyrrolidinone, Pyridone, zyklischen Kohlenwasserstoffe und zyklische Ketone. Die Zahl der zyklischen Verbindungen (zyklische Kohlenwasserstoffe und Ketone) ist in PA 12 größer als in PA 6, PA 66 und PA 6,66. Diese Verbindungsklasse kann als charakteristisches Merkmal der Radiolyseprodukte von PA 12 betrachtet werden.

- Die Zahl der Radiolyseprodukte des bestrahlten **Trogamids** befindet sich in der gleichen Größenordnung wie bei PA 12. Dies deutet darauf hin, dass die Zahl der Radiolyseprodukte umso größer ist, je länger die Methylengruppenkette zwischen den Amidgruppen ist. Auf der anderen Seite sind die Peakflächen der Radiolyseprodukte bei PA 12 und Trogamid klein im Vergleich zu denselben Radiolyseprodukten bei PA 6, PA 66 und PA 6,66. Die Hauptradiolyseprodukte von Trogamid sind die Verbindungen Zyklododekanon, Acetamid, Formamid, Essigsäure und Dodekansäure. Der Rest der Radiolyseprodukte ist nur in relativ kleinen Mengen nachzuweisen. Die Radiolyseprodukte sind den aliphatischen chemischen Klassen Amide, Säuren, Lactone, Aldehyde, Alkohole und Alkane zuzuordnen. Die Zahl der zyklischen Kohlenwasserstoffe in Trogamid ist kleiner als bei PA 12. Bei Trogamid wie auch im Fall von PA 66 wurden keine Monomere nachgewiesen.

- Die Radiolyseprodukte der **Blend-Folie aus Selar und PA 6** ähneln denen des reinen PA 6. Es ist festzustellen, dass die Menge der Radiolyseprodukte im Vergleich mit PA 6 in manchen Fällen bis zu 90 % reduziert ist.

- Bei den untersuchten Polyamiden mittels TDS-GC-MS wurden keine Dimere bzw. Oligomere nachgewiesen. Das liegt daran, dass die verwendete Desorptionstemperatur des TDS niedriger als die Siedetemperatur der Dimere bzw. Oligomere ist. Die Desorptionstemperatur ist so gewählt worden, um eine Zersetzung der Polymere auszuschließen. Mit den genannten Einschränkungen gibt es dennoch geeignete Verfahren (LC-MS bzw. LC-MS-MS) zur Untersuchung von Dimeren bzw. Oligomeren, die aus technischen Gründen nicht durchgeführt wurden.
- Die Konzentrationen der Radiolyseprodukte von PA 6, PA 66, PA 6,66 sind von der Bestrahlungsdosis abhängig, d.h., die Konzentration steigt mit der Zunahme der Bestrahlungsdosis. Ab einer Bestrahlungsdosis von 11,6 kGy steigt die Konzentration linear mit der Bestrahlungsdosis (s. 4.6).
- Die Radiolyseprodukte bleiben in der Polymermatrix erhalten und sind trotz Konzentrationsabnahme nach langer Zeit (wie im Fall von PA 6 nach zwei Jahren) noch nachweisbar.
- Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit ist, dass ein Teil der Radiolyseprodukte wie Amide (C₁-C₆), Säuren (C₄ u. C₅), Lactone (Butyrolacton, Gamma-Valerolacton, Delta-Valerolacton, Pyridone und Pyrrolidinone als Marker für den Nachweis von bestrahltem PA 6, PA 66 und PA 6,66 verwendet werden können. Zyklische Verbindungen wie Cyclobutanon und Cyclobutanonderivate werden schon seit längerem als Marker für den Nachweis von bestrahlten Lebensmitteln verwendet. In bestrahltem PA 66, PA 6,66 und PA 12 sind mehrere zyklische Verbindungen identifiziert, die als Marker für bestrahlte Polyamide verwendet werden können. In Polyamid 66 sind die zyklischen Verbindungen, die als Marker benutzt werden können, Cyclopentanon, 3-Ethyl-cyclopentanon, Cyclopentancarboxaldehyd, 2-Cyclopenten-1-on, Formylcyclopentanon und 1,1-Biscyclopenthylyl-2-on. Entsprechend können in Polyamid 6,66 die zyklischen Verbindungen Cyclopentanon, Formylcyclopentanon und 1,1-Biscyclopenthylyl-2-on als Marker eingesetzt werden. In Polyamid 12 sind es die zyklischen Verbindungen Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cycloheptanon, Cyclododecin und Cyclododecanon.

- TDS-GC-MS-System

Die Ergebnisse der Untersuchung von bestrahlten und unbestrahlten Polyamiden zeigen, dass die Thermodesorption-GC-MS als Nachweismethode von bestrahltem Polyamid verwendet werden kann, da sich für jedes Polyamid das Chromatogramm der bestrahlten Probe deutlich von der unbestrahlten Probe unterscheidet. Weiterhin kann die Verwendung von bestimmten Substanzen oder mehreren Substanzen zusammen als Marker eingesetzt werden.

Unbedenklichkeit der bestrahlten Polyamide

Aus gesundheitlicher Sicht

Die Ergebnisse der qualitativen Arbeit haben gezeigt, dass die ionisierende Strahlung eine bedeutende Wirkung auf die Polyamid-Folien hat, indem sie bedeutende Mengen von flüchtigen Verbindungen in den bestrahlten Proben erzeugen. Neben diesen flüchtigen Verbindungen können auch nicht-flüchtige Verbindungen wie Dimere und Oligomere gebildet werden. Um ein potentiell Gesundheitsrisiko der bestrahlten Polyamide darzustellen, müsste die gesamten Radiolyseprodukte (flüchtige und nicht-flüchtige) quantifiziert werden. Zudem sollten die Sicherheitsdaten (toxikologische Daten) jeder Substanz zur Verfügung stehen.

In der quantifizierten Arbeit ist das Augenmerk auf die bedeutenden flüchtigen Radiolyseprodukte gelegt worden. Nach Berechnung der Bedenklichkeit dieser Substanzen nach dem so genannten Worst-Case-Prinzip liegen diese Substanzen sowohl im Einzelnen als auch zusammen unter dem von der Europäischen Union angegebenen globalen

Migrationgrenzwert von 10 mg/dm² oder 60 mg/kg (bezogen auf die Kontaktfläche bzw. die Füllgutmenge). Trotzdem ist es erforderlich, die Sicherheitsdaten von jeder Substanzen zu überprüfen und zu vervollständigen, um herauszufinden, ob es notwendig ist, aus toxikologischer Sicht, einen spezifischen Migrationgrenzwert für bestimmte Radiolyseprodukte festzulegen. Weil In der EU-Richtlinie über Verpackungsmaterialien, die in Kontakt mit Lebensmittel kommen, die Radiolyseprodukte von Polyamiden, ausgenommen Caprolactam (SML = 15 mg/kg) und Lauro lactam (SML = 5 mg/kg), nicht berücksichtigt wurden.

Aus sensorischer Sicht

Wie vorher erwähnt wurde, sind die identifizierten Radiolyseprodukte in den untersuchten Polyamiden hauptsächlich den aliphatischen chemischen Klassen Amide, Säuren, Lactone, Pyrrolidinone bzw. Pyridone zugehörig. Die Verbindungen dieser chemischen Klassen können ein Off-Flavour sowohl in den Folien als auch im Füllgut verursachen, wenn sie in einer Konzentration über ihrem Schwellenwert vorkommen. Die Schwellenwerte liegen für bestimmte Verbindungen im Bereich ppb und für andere Verbindungen im Bereich ppm. Es ist wenig über die Schwellenwerte der hier identifizierten Radiolyseprodukte in den untersuchten Polyamiden in der Literatur zu finden. Nach Literatur-Angaben hat das Radiolyseprodukt Butansäure einen Schwellenwert von 1,1 ppm und Pentansäure einen Schwellenwert von 1,4 ppm. Die Konzentrationen von Butansäure und Pentansäure in den bestrahlten Polyamiden überschreiten diesen Schwellenwert. Darüber hinaus wurden andere Verbindungen in hohen Konzentrationen gemessen. Für Pentanamid in bestrahlten Polyamiden beispielsweise ist eine Konzentration bis 554 ppm gemessen worden. Daraus resultierend ist es empfehlenswert, eine sensorische Untersuchung mit einem trainierten Panel durchzuführen, um festzustellen, inwieweit die bestrahlten Polyamide sowie deren Kontaktmedium durch die Radiolyseprodukte beeinflusst werden.

7. Anhänge

Anhang 1: Zugelassene Verpackungsmaterialien für die Bestrahlung von verpackten Lebensmitteln in den USA, England, Indien und Kanada (Verwendung der englischsprachigen Originale)

PACKAGING MATERIALS APPROVED FOR USE IN THE IRRADIATION OF PREPACKAGED FOODS

UNITED STATE OF AMERICA

Material	Maximum Dose (kGy)
Nitrocellulose-coated cellophane	10
Vinylidene chloride copolymer coated cellophane	10
Glassine paper	10
Wax-coated paper board	10
Polyolefin film	10
Polyolefin film containing coatings comprising a vinylidene chloride Copolymer with one or mor of the following co-monomers: Acrylicacid, Acrylonitrile, itaconic acid, methyl acrylate, and methyl methacrylate	10
Kraft paper (flour packaging only)	0.5
Polyethylene terephthalate film	10
Polyethylene terephthalate film containing coatings comprising a vinylidene chloride Copolymer with one or more of the following co-monomers: Acrylicacid, acrylonitrile, itaconic acid, methyl acrylate, and methyl methacrylate	10
Polyethylene terephthalate film containing coatings consisting of polyethylene	10
Polystyrene film	10
Rubber hydrochloride film	10
Vinylidene chloride- vinyl chloride copolymer	10
Nylon-11	10
Ethylene-vinylacetate copolymer film	30
Vegetable parchment	60
Polyethylene film	60
Polyethylene terephthalat film	60
Nylon-6 film	60
Viny chloride- vinyl acetate copolymer film	60

Note: The FDA permit the use of packaging materials that are not listed above in the irradiation (minimum 44 kGy) of frozen packaged meats for use in the National Aeronautics and Space Administration (NASA) space flight programs

PACKAGING MATERIALS APPROVED FOR USE IN THE IRRADIATION OF PREPACKAGED FOODS

UNITED KINGDOM

Material	Maximum overall average dose (kGy)
Hessain sacks	10
Woven polypropylene sacks	10
Multiply Paper sacks	10
Multiply paper sacks with polyethylene lining	10
Polyethylene coated Multiply paper sacks	10
Cardboard cartons with polyethylene liners	10
Cardboard kegs	10

Note: Specific approvals for Spices and Condiments

PACKAGING MATERIALS APPROVED FOR USE IN THE IRRADIATION OF PREPACKAGED FOODS

CANADA

Commerical Designation	Composition	Date of acceptance
ED 100/8	Polyolefin (high density) outerlayer Polyolefin (low density) middle layer Polyolefin (low density) sealant layer	June 30, 1989
Polystyrene foam trays	Styron 685D	June 30, 1989
Films: SSD 300, SSD 500, D900	Polyethylene and ethyl vinyl acetate coextruded	July 20, 1988
Bags: L 300, L500, L600, L 300	Polyethylene ethyl vinyl acetate coextruded	July 20, 1988
Boxes (Contact, no contact)	Fiberboard Wax coated	June 30, 1989

Note: Packaging materials granted Letter of "NO OBJECTION" by Health and Welfare Canada for use in radiation processing of food.

Source: Radiation Applications Research Branch, AECL, Canada.

Only four countries namely Canada, India, United Kingdom and United States of America have specific regulations on packaging materials that are approved for use in the irradiation of pre-packaged foods. Regulations in many other countries, which have clearances for irradiation of different food items, however, do not specify the packaging materials that can be used in the irradiation of pre-packaged foods. The information available in the published literature for each of the countries listed is provided in this database.

PACKAGING MATERIALS APPROVED FOR USE IN THE IRRADIATION OF PREPACKAGED FOODS

INDIA

Rigid Containers

Primary rigid containers such as metal can, steel containers, tin-plated and lined, appropriate enamel such as polybutadiene or epoxy-phenolic.

Secondary rigid containers made of wood, fibre board or glass;

Note: dose limit not specified

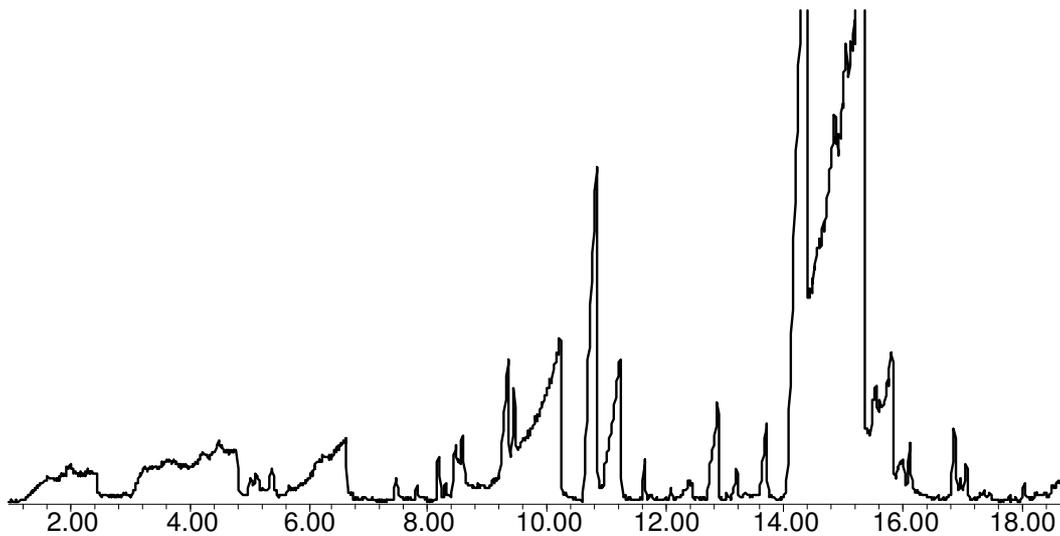
Flexible packaging material

Laminates may be used provided their characteristics are not changed adversely (such as seal stability, permeability, transmission of toxic or potentially toxic substances into food)

Polymeric films

Material	Maximum Dose (kGy)
Nitrocellulose-coated cellophane	10
Vinylidene chloride copolymer coated cellophane	10
Wax-coated paper board	10
Glassine paper	10
Polystyrene	10
Rubber hydrochloride	10
Vinylidene chloride- vinyl chloride	10
Polyethylene	10
Polyethylene terephthalat	10
Nylon 6	10
Nylon 11	10
Vinyl chloride-vinyl acetate	10
Vegetable parchment	10

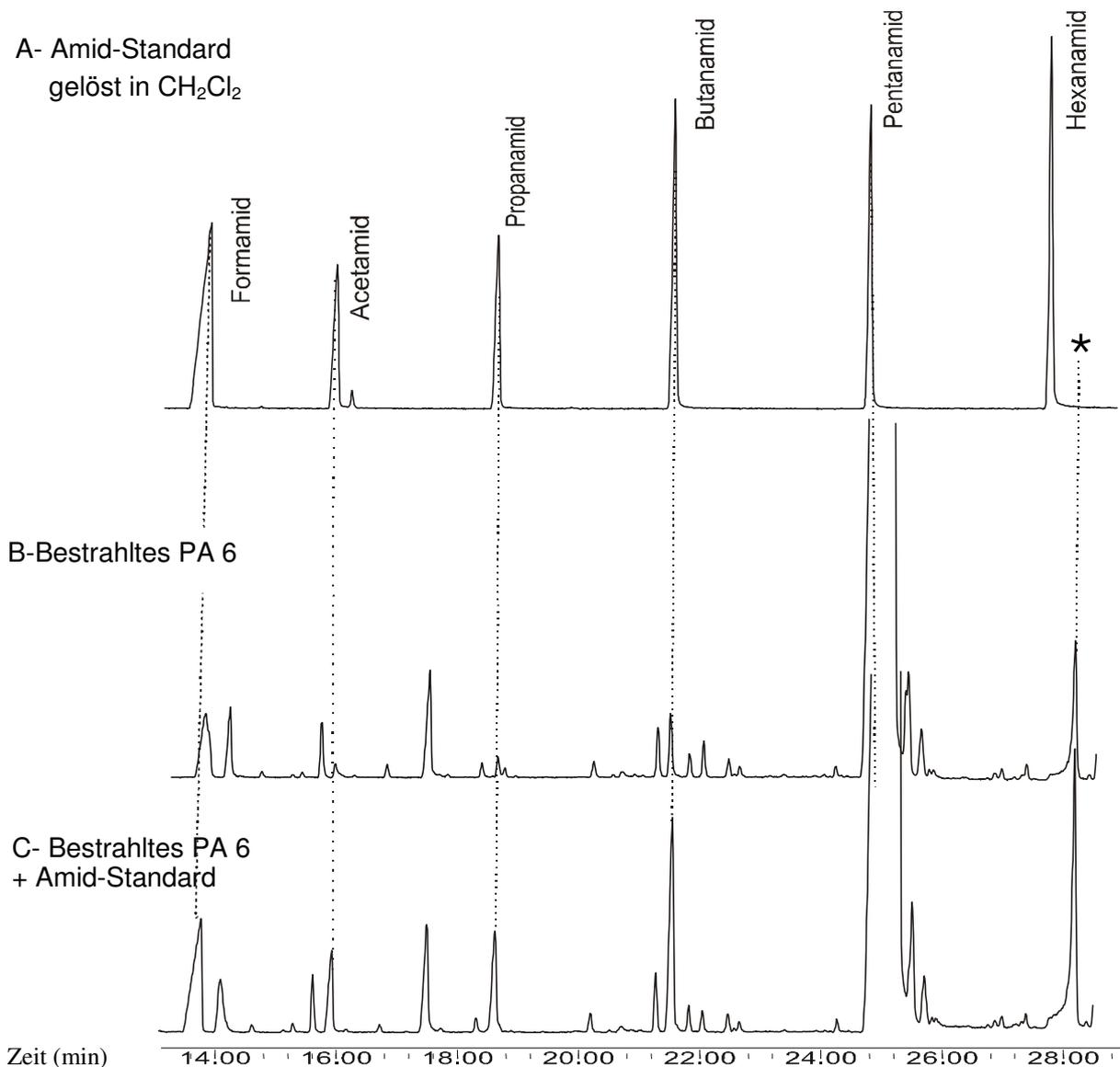
Source: the Gazette of India, No. 25, June 22, 1996

Anhang 2: Trennung der Radiolyseprodukte mit der unpolaren HP-5MS-Säule

Bei der Untersuchung von bestrahltem PA 6 mit der HP-5MS-Säule lassen sich die Radiolyseprodukte nicht gut voneinander trennen. Trotz Veränderung der Trennungparameter (GC-Temperaturprogramm, Säulenvordruck und Gasfluss) ist es nicht gelungen, mit dieser Säule eine akzeptable Trennung der Radiolyseprodukte zu erreichen.

Versuchsparameter: TDS: 200 (10)20; KAS:30-12-230(3)Spls 1,5 min; GC: 40(3)-10-250(10); Säule: HP-5MS F:23 D:1,45 b; Probe: bestrahltes PA6 B35, 3 x 50 mm Folie. Bestrahlungsdosis ist 48,9 KGy.

Anhang 3: Absicherung der Identifizierung der Radiolyseprodukte Amidverbindungen mittels external Standard



Anhang 3: Absicherung den Vorschläge von dem Chemstationsprogramm über die Radiolyseprodukte von bestrahlten PA 6

Teile der Radiolyseprodukte der bestrahlten PA 6 sind von dem Chemstationprogramm als Amidverbindungen vorgeschlagen. Sie eluieren in der Zeit Rt:12-29 min. Um diese Vorschläge zu bestätigen, wurde 1 µl einer Standardlösung der Amide (Formamid, Acetamid, Propanamid, Butanamid, Pentanamid und Hexanamid gelöst in Dichlormethan) zweimal ohne Polyamidprobe (A), und einmal mit den bestrahlten PA 6 unter der gleichen Bedingung (C) untersucht. Im Anschluss wurde sie dann verglichen mit den bestrahlten PA6 ohne der Standardlösung (B). Die Retentionszeit (Rt.) der Standardsubstanzen im Lauf (A) sind ähnlich der Retentionszeit der Radiolyseprodukte in (B) und (C), und die Zunahme der Peakfläche in (C) deutet daraufhin, dass es sich bei den Radiolyseprodukten der bestrahlten PA 6 um die Amide (C₁-C₆) handelt. Dies bestätigt auch die Spektren-Ähnlichkeit der Amide in den bestrahlten Polyamiden und in der Standardlösung.

Untersuchungsparameter:

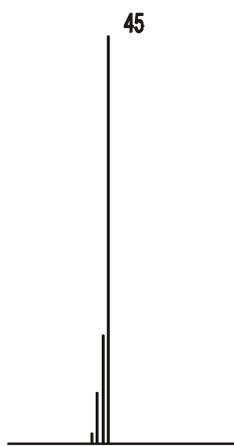
Säule: RTX1701F30 0,8b ; TDS:200(10)20; KAS :30-12-250(3)Spls1,5; GC:40(3)-5-184-20-240(10)

Proben: A:1µl Amid-Standard in CHCL₂

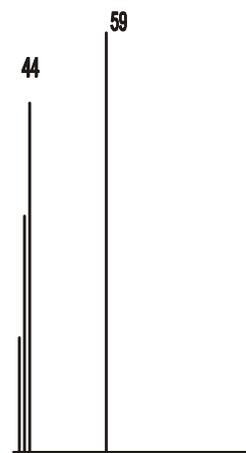
B: bestrahltes PA6B35 ca 3x25mm, Bestrahlungsdosis ist 25,4 KGy

C: PA6B35 ca 3x25mm 25,4 KGy +1µl midmix in CHCL₂

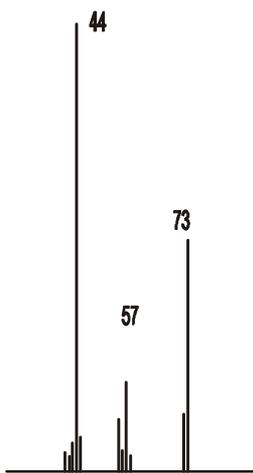
*: Die Retentionszeit der Hexanamid in den bestrahlten Polyamiden (B) bzw. in den bestrahlten Polyamiden + des Amid-Standard (C) weichen etwas von der Retentionszeit im Fall des Amid-Standards ab, vermutlich wegen der Konzentration der Pentanamid in den bestrahlten Polyamiden, die zu hoch ist. Diese könnte die Polarität der Säule verändern. Daher verschiebt sich die Retentionszeit des Hexanamids.

Anhang 4: Spektrum der Amidverbindungen in PA 6, PA66 und PA6,66

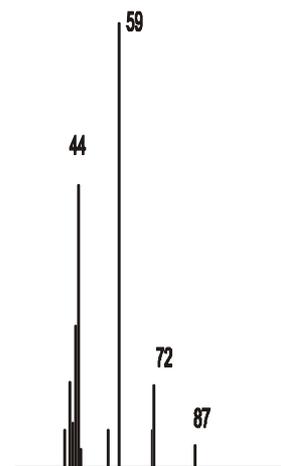
Formamid



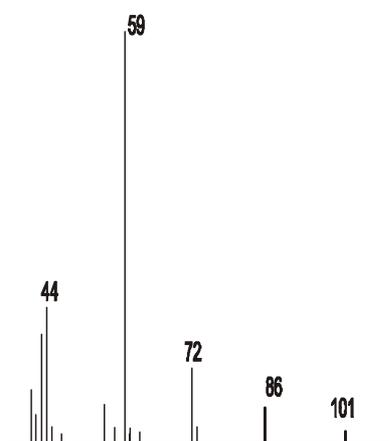
Acetamid



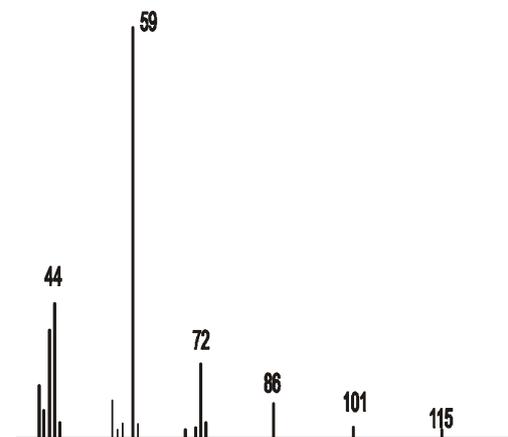
Propanamid



Butanamid

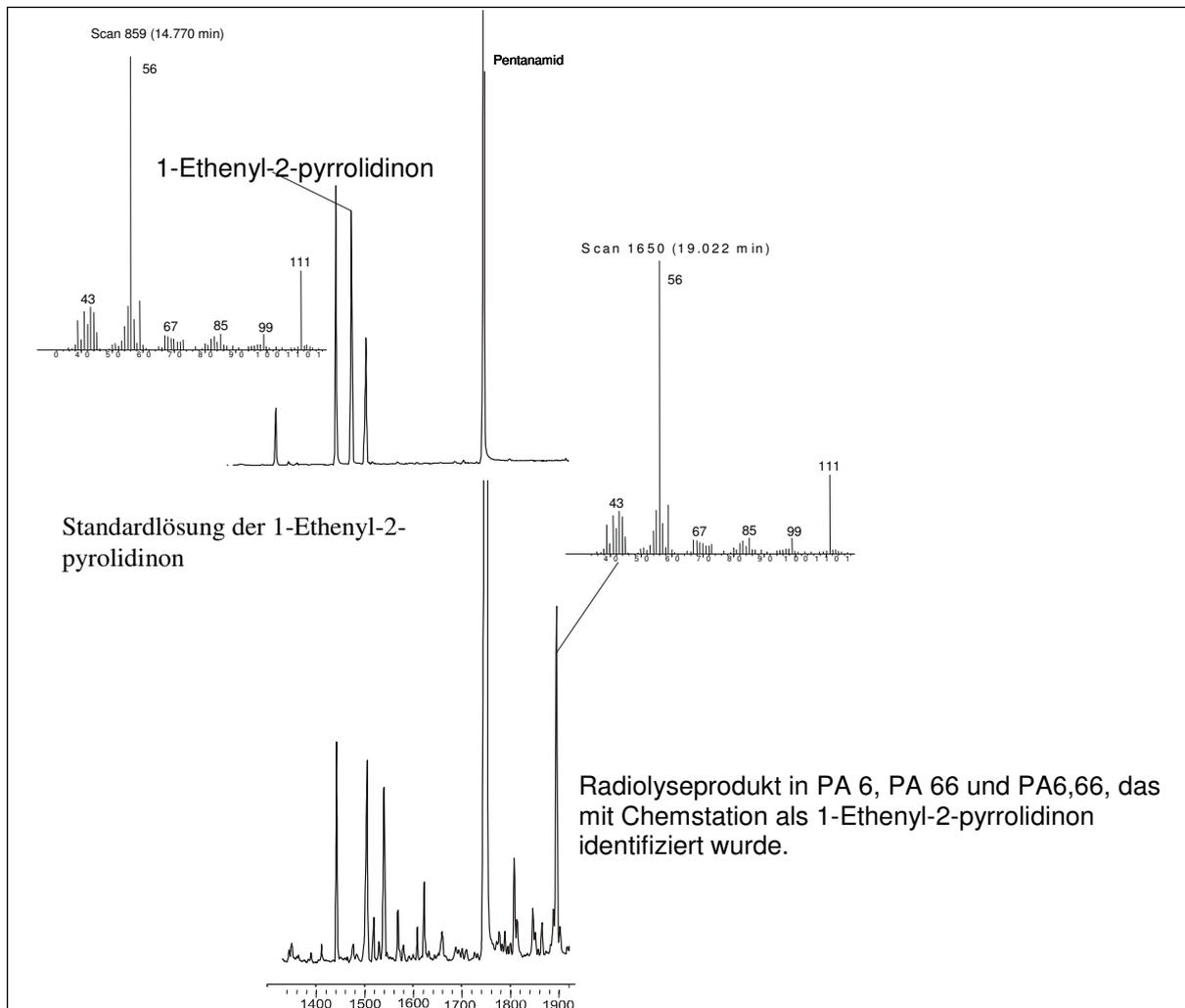


Pentanamid



Hexanamid

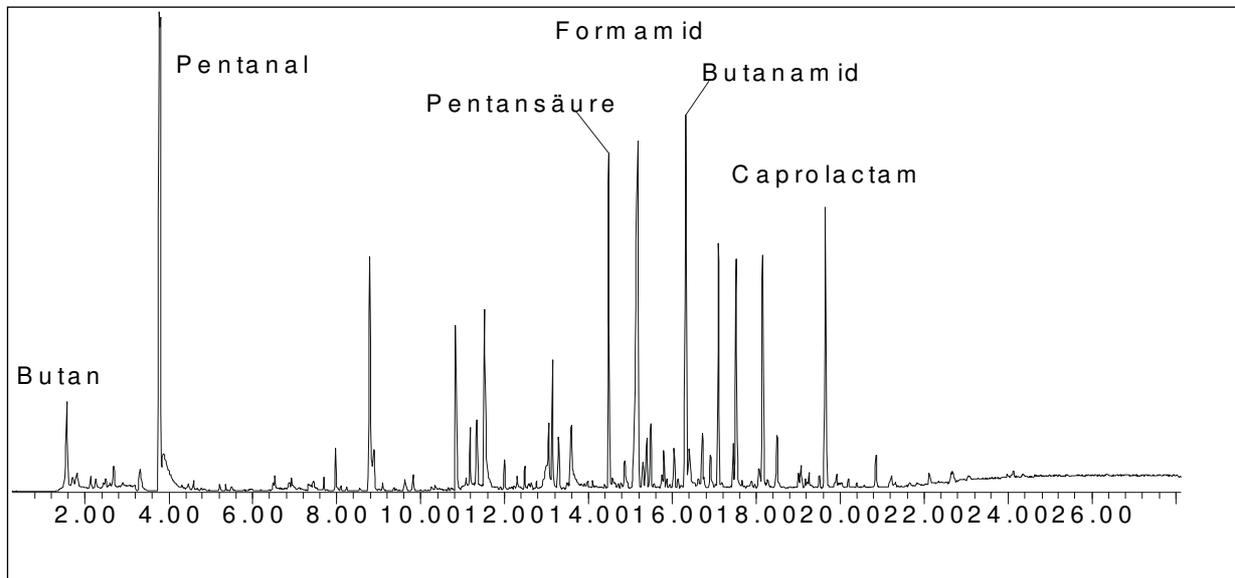
Anhang 5: 1-Ethyenyl-2-pyrrolidinon, Isomer



1-Ethyenyl-2-pyrrolidinone,:

Diese Verbindung wurde bei PA 6 (Nr. 20) und PA 66 (Nr. 28) und PA 6,66 (Nr.24) (bei Ca. Rt: 27,7 min mit der RTX1701-Säule) identifiziert. Später, bei der Quantifizierung, wurde festgestellt, dass die Standardlösung der Verbindung 1-Ethyenyl-2-pyrrolidinon, früher eluiert (Rt: 14, 77min) als die Verbindung in den Polyamiden (Rt: 19, 02 min mit der DB-Wax-Säule). Beide Verbindungen haben das gleiche Spektrum. Das bedeutet, dass es sich bei der Substanzen im Polyamid nicht um die Verbindung 1-Ethyenyl-2-pyrrolidinone, handelt, sondern dass es ein Isomer dieser Verbindung sein könnte.

Anhang 6: Einfluss der Kryokühlung auf die Anreicherung der flüchtigen Verbindungen, die am Anfang des Chromatogramms aus der Säule eluieren.



Das Absenken der KAS-Temperatur erhöht die Sensitivität des Systems für flüchtige Verbindungen, die am Anfang des Chromatogramms eluieren. Für die Substanzen, die in der Mitte bzw. am Ende des Chromatogramms eluieren, wird die Sensitivität des Systems niedriger. Zum Beispiel nimmt die Peakfläche des Pentanals durch die Kryokühlung im Vergleich zu der anderen Verbindung zu. Bei der Untersuchung mit der RTX1701-Säule bei einer KAS-Temperatur von 30 °C war die Peakfläche von Pentanal die drittgrößte der Radiolyseprodukte (s. Abb. 3.7). Durch Absenkung der KAS-Temperatur ist die Peakfläche des Pentanals die größte Verbindung der Radiolyseprodukte geworden. Die Abnahme der Peakfläche der Verbindungen in der Mitte und am Ende des Chromatogramms unter Kryokühlung liegt vermutlich daran, dass diese Verbindungen durch den Kryokühlungs-Effekt an der Injektionsnadel absorbieren und nicht vollständig desorbiert werden. Ein weiterer Vorteil der Kryokühlung ist der Nachweis der Verbindung Butan, der unter der Raumtemperatur nicht möglich gewesen wäre (s. Abb. 3.8).

Versuchsparameter: TDS: 200(10)25; KAS:-80-12-250(3)Spls2,0; GC:40(2,0)-10 -250(5)
Säule: DB-Wax F:30 D:0.8b; Probe: bestrahlt PA 66 (4.1mg), 25,4 kGy

Anhang 7: Caprolactam-Untersuchungen

5,4 mg Caprolactam- 28,2 kGy



1,3 mg Caprolactam- 28,2 kGy



1,3 mg Caprolactam- 0,0 kGy



· · · 2:00 · 4:00 · 6:00 · 8:00 · 10:00 · 12:00 · 14:00 · 16:00 · 18:00 · 20:00 · 22:00 · 24:00 · 26:00 · 28:00 ·

Teilchromatogramm (Rt: 1-29 min) des bestrahlten und unbestrahlten Caprolactam-Granulat (Caprolactam 99 %. Kat.Nr.: C220-4- Fa.: Aldrich).

Es wurde keine Verbindung nachgewiesen, die bei P 6 und P 6,66 nachgewiesen wurden.

Versuchsparameter: TDS: 200(10)20; KAS:30-12-250(3) Spls 1,5; GC:40(1,5)-5-184-20-250(5); Säule: Rtx1701 F: 30 D:0,8b; Probe : Unbestrahlte Caprolactam 1,3 mg; bestrahlte 1,3 mg u. 5,4 mg.

Anhang 8: TDS-Temperatur Optimierung

Einfluss der Temperatur auf einige repräsentative Radiolyseprodukte (repräsentative für die Hauptgruppen der Radiolyseprodukte: Amide, Säuren, Lactone, Pyrrolidinone).

Substanz	Abkürzung/Dateiname	80721-01	80721-02	80721-04	80721-05
		150 °C	175 °C	200 °C	250 °C
Formamid	FA	10,0	16,0	26,0	29,8
Pentansäure	PS	8,9	12,5	16,4	21,2
Gamma-Valerolacton	G-VL	0,6	2,3	9,1	12,5
Pentanamid	PA	260,9	294,8	324,8	326,2
1-Ethenyl -2-Pyrrolidinon	Pyr.	12,7	14,9	38,5	57,5

Anhang 9: Einfluss TDS-Temperaturprogramme auf die Radiolyseprodukte

Abb 5.2a: Einfluss der TDS-Temperaturprogramm auf die absoluten Peakflächen der ausgewählten Radiolyseprodukte.

Dateiname		PF: G-VL	PF:BL	PF:PS	PF:FA	PF:PA	PF:PYR	TDS-Programm	Probe(mg)
90802-04	1	4,52	3,33	35,71	29,44	255,83	12,12	50-20-200 (2,5)	3,6 mg
90802-05	2	6,32	3,27	33,35	30,46	303,99	25,62	50-20-200 (5)	3,6 mg
90802-06	3	13,33	4,76	43,45	34,5	341,93	72,98	50-20-200 (10)	3,6 mg
90802-07	4	19,59	4,67	43,1	29,3	341,38	73,95	50-20-200 (20)	3,6 mg

PF: Peakfläche der Verbindungen ist in Millionen Peakflächen-Einheiten angegeben

Abb 5.2b: Vergleich TDS–Temperaturprogramm mit TDS–Isothermal-Programm.

Substanz	Dateiname	90802-06			90726-04		
		TDS-Programm			200°C (10 min)		
		50 °C-20 °C/min-200 °C (10min)	PF	Probe (mg)	PF/m	PF	Probe (mg)
		1			2		
Gamma-Valerolacton	G-VL	13,33	3,6	3,70	12,09	3,2	3,78
Butyrolacton	BL	4,76		1,32	4,49		1,40
Pentansäure	PS	43,45		12,07	39,21		12,25
Formamid	FA	34,5		9,58	32,17		10,05
Pentanamid	PA	341,93		94,98	328,04		102,51
1-Ethenyl-2-pyrrolidinon	Pyr	72,98		20,27	57,89		18,09

PF: Peakfläche PF/m = Peakfläche dividiert durch die Probenmasse, d. h., die Konzentration der jeweiligen Verbindung in mg pro Probe

Anhang 10: TDS-Zeit

Einfluss der TDS–Desorptionszeit auf die Peakflächen der Radiolyseprodukte

TDS-Zeit bei 200C°					
Substanz	Abkürzung	10 min	15 min	20 min	25 min
Valerolacton	G-VL	12,3	12,3	18,4	16,4
Butansäure	BS	19,4	16,2	12,4	9,8
Butyrolacton	BL	4,5	4,5	5,1	4,6
Pentansäure	PS	40,2	40,6	43	42,1
Formamid	FA	31,8	31,8	32,3	30,8
Butanamid	BA	11,9	11,3	12	11,7
Pentanamid	PA	326,6	327,5	331,2	331,4
1-Ethenyl-2-pyrrolidinon	Pyr	51,3	63,7	61,4	67,7

Anhang 11: TDS-Gasfluss

Einfluss des TDS-Fluss auf die Peakflächen der Radiolyseprodukte

	Dateiname	71217-01	71217-04	71217-05
	Probe(mg)	6,1 *	6,1	6,1
	Gasfluss (ml/min)	20	25	30
Buttersäure	BS	1,6	1,7	1,6
Pentansäure	PS	2,5	2,8	2,8
Butyrolacton	BL	1,1	1,4	1,3
Butanamid	BA	1,12	1,18	1,1
Pentanamid	PA	52,88	57,5	55,4
1-Ethenyl -2-pyrrolidinone	Pyr	2,3	3,2	3,1

*Die Peakfläche der Verbindungen ist in Millionen Peakflächen-Einheiten angegeben.

Anhang 12: Optimierung der Zeit im „splitless Mode“ des KAS

Einfluss der Zeit im Splitless Mode auf die Peakflächen der Radiolyseprodukte

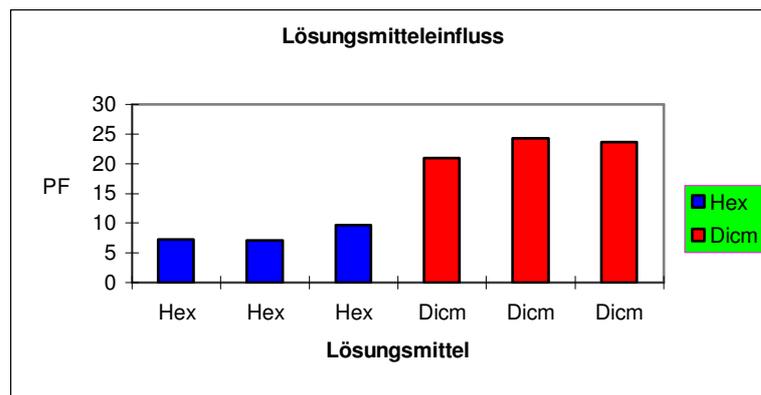
Dateiname		90811-05	90811-06	90811-07
Probe		B35-50KGy	B35-50KGy	B35-50KGy
Menge (mg)		3,2	3,2	3,2
Zeit (min)		1	1,5	2
Gamma- Valerolacton	G-VL	20,37*	16,94	17,65
Butansäure	BS	43,97	44,84	46,37
Butyrolacton	BL	6,13	5,71	5,86
Pentansäure	PS	69,08	66,41	69,04
Formamid	FA	37,31	49,53	55,64
Delta Valerolacton	D-VL	57,43	50,08	54,19
Butanamid	BA	18,63	17,22	17,83
Pentanamid	PA	20,37	437	438
1-Ethenyl-2-pyrrolidinon	Pyr	43,97	65,43	116,47

*Die Peakflächen der Verbindungen sind in Millionen angegeben.

Anhang 13: Lösungsmiteleinfluss

Einfluss der Lösungsmittel auf die Peakflächen der Amid-Verbindung Butanamid

Dateiname	80209-03	80209-04	80209-05	80210-01	80210-02	80209-04
BA –Menge	(6,1mg/100Hex)-1µl			(6mg/50ml CH ₂ CL ₂)-1µl		
Lösungsmittel	Hex	Hex	Hex	Dicm	Dicm	Dicm
BA-PF	7,27	7,08	9,66	21	24,28	23,66



BA: Butanamid Hex: Hexan Dicm: Dichlormethan

PF: Peakfläche der Verbindung Butanamid in Millionen.

Es ist deutlich, dass das Lösungsmittel Dichloromethan besser geeignet für die Lösung von Amid-Verbindungen ist, als reines Hexan.

Versuchsparameter: KAS 50-12-180(3)Spls1.5; GC:40(3)-10-180(5); Säule: RTX1701 F:30 D: 0.8b; Probe: BA(6.1mg/100 Hex) 1µl Sandwichverfahren, BA (6 mg/ 50 Dicm) 1µl Sandwichverfahren

Anhang14: Transfer der Radiolyseprodukten von TDS zum KAS

Vergleich der Injektionen der Standard-Lösung in den TDS und KAS

	90825-02	90825-03	90825-04	90825-06	90825-07	90825-08	Dateiname		
	KAS			TDS			←System		
	1µl	1µl	1µl	1µl	1µl	1µl	←Standard (1:20)		
	1	2	3	4	5	6	←Injektionsnummer		
Substanz	PF	PF	PF	PF	PF	PF	MW-KAS	MW-TDS	Q%
BL	1,38	1,36	1,42	1,21	1,3	1,2	1,39	1,24	89,18
PS	7,69	7,75	7,9	5,9	6,27	3,62	7,78	6,09	78,21
PA	23,23	23,74	23,7	21,16	20,43	19,99	23,56	20,53	87,14
PYR	5,9	5,82	5,78	5,9	5,82	5,72	5,83	5,81	99,66

PF: Peakfläche in Million

MW: Mittelwert der PF

$$\% Q (\text{Quotation}) = \frac{(\text{Peakfläche}) \text{ TDS} \cdot 100}{(\text{Peakfläche}) \text{ KAS}}$$

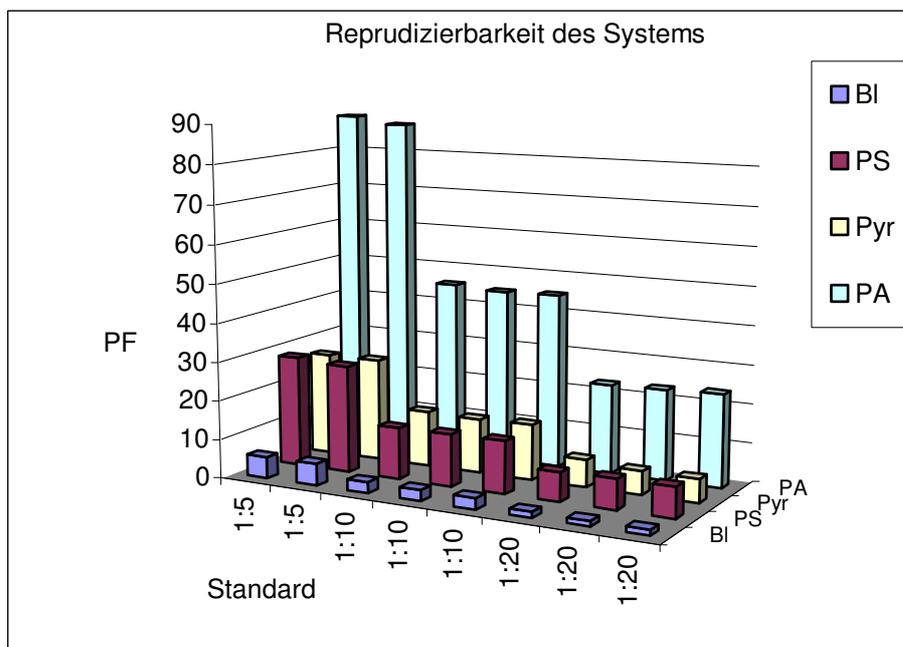
Anhang 15: Reproduzierbarkeit des Systems während der quantitativen Arbeit

Dateiname	BI-PF	PS-PF	Pyr-PF	PA-PF	Standard-Verdünnung
90817-01	1,4	7,8	6,3	23,6	1:20
	2,8	15,6	12,6	47,2	1:10*
90817-02	2,8	13,3	14,3	45,7	1:10
90818-01	1,5	7,5	7,1	23,2	1:20
	3	15	14,2	46,4	1:10 *
90823-02	2,8	13,4	14	44,9	1:10
90824-01	5,6	27,7	26,6	87,4	1:5
	2,8	13,9	13,3	43,7	1:10*
90825-02	1,4	7,8	6,1	23,5	1:20
	2,8	15,8	12,2	47	1:10*
90830-04	5,5	28,6	26,5	89,1	1:5
	2,8	14,3	13,3	44,5	1:10*
90901-02	2,8	13,5	14,3	45,2	1:10
MW**	2,83	14,35	13,53	45,58	
STAbw	0,07	1,00	0,81	1,15	
V%	2,50	6,98	5,99	2,53	

Wie man aus der Tabelle und dem Diagramm entnehmen kann, ist die Reproduzierbarkeit des Systems während der Arbeit sehr gut gewesen.

* Die Injektion wurde mit einer Verdünnung 1:10 umgerechnet.

** Für die Mittelwerte und die Standardabweichung wurde der verdünnte Standard (1:10) genommen.



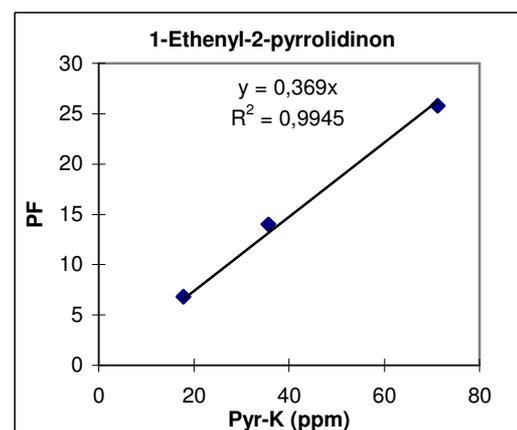
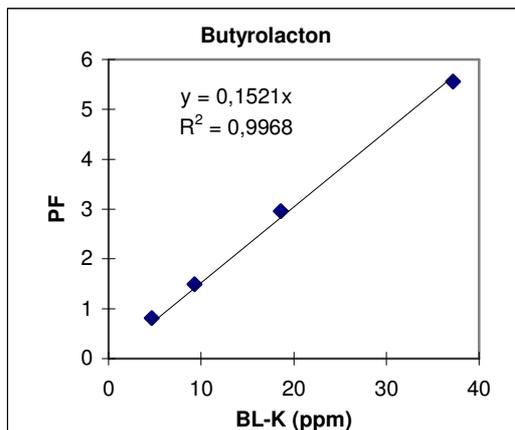
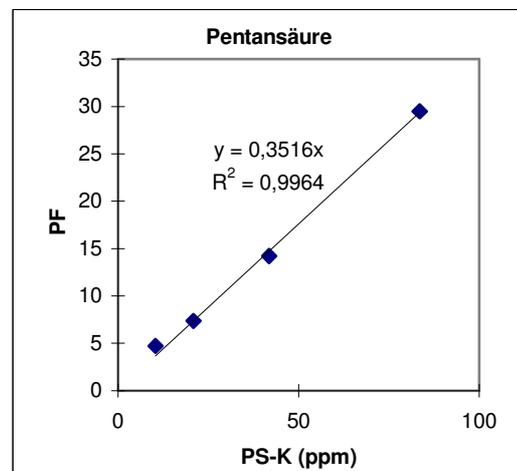
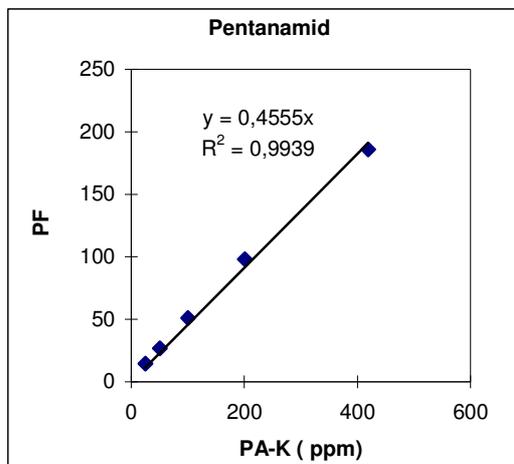
Anhang 16 a : Kalibrierungsdaten

Pentanamid 50,3 mg/50ml CH ₂ CL ₂ (1006 ppm)		1	2	3	4	5
	Verdünnung	01:40	01:20	01:10	01:05	01:2,4
	K (ppm)	25,15	50,3	100,6	201,2	419,2
	PF	14,64	26,86	51,1	97,93	186

Pentansäure 20,9 mg/50ml CH ₂ CL ₂ (418 ppm)		1	2	3	4
	Verdünnung	01:40	01:20	01:10	01:05
	K (ppm)	10,45	20,9	41,8	83,6
	PF	4,73	7,36	14,23	29,49

Butyrolacton 9,3mg/50ml CH ₂ CL ₂ (186 ppm)		1	2	3	4
	Verdünnung	01:40	01:20	01:10	01:05
	K (ppm)	4,65	9,3	18,6	37,2
	PF	0,81	1,49	2,96	5,56

1-Ethenyl-2- pyrrolidinon 17,8 mg/50ml CH ₂ CL ₂ (356 ppm)		1	2	3
	Verdünnung	01:20	01:10	01:05
	K (ppm)	17,8	35,6	71,2
	PF	6,8	13,99	25,79

Anhang 16. b: Kalibrierungskurve

Anhang 17: Quantitative Ergebnisse

17.1: Quantitative Ergebnisse der Amide Formamid, Acetamid, Butanamid und Pentanamid in PA 6, PA 66 und PA 6,66.

Amide			Formamid		Acetamid		Butanamid		Pentanamid	
Versuchsdaten	Dosis kGy	Probe (mg)	PF	K (ppm)	PF	K (ppm)	PF	K (ppm)	PF	K (ppm)
PA 6-B35										
90817-08	11,6	3,6	12,2	8,4	0,8	0,6	2,7	1,9	103,5	71,3
90817-11	25,4	1,4	15,4	27,2	0,8	1,4	3,9	6,9	163,6	289,3
90817-10	48,9	0,7	12,9	45,7	0,5	1,8	3	10,6	141,1	500,0
PA 66-A4										
90907-07	11,6	7,2	19,7	6,8	1,7	0,6	14,8	5,1	20,3	7,0
90907-06	25,4	2,9	25,2	21,5	1,6	1,4	21,3	18,2	19,2	16,4
PA 6,66-C35										
90901-06	11,6	2,3	11,6	12,5	0,6	0,6	3,5	3,8	73,1	78,9
90901-08	25,4	0,8	13,1	40,6	0,6	1,9	3,9	12,1	103,5	320,9
90901-09	48,9	0,6	16,4	67,8	0,7	2,9	4,8	19,8	134,2	554,8

17.2: Quantitatives Ergebnis der Säuren Butansäure und Pentansäure in PA 6, PA 66 und PA 6,66

Säuren			Butansäure		Pentansäure	
Versuchsdaten	Dosis kGy	Probe (mg)	PF	K (ppm)	PF	K(ppm)
PA 6-B35						
90817-08	11,6	3,6	4,1	4,0	10,6	10,3
90817-10	48,9	0,7	7,3	36,5	11,9	59,5
90817-11	25,4	1,4	7,7	19,3	14,6	36,5
PA 66-A4						
90907-04	11,6	3,6	1,8	1,7	6,0	5,8
90907-06	25,4	2,9	5,1	6,2	17,8	21,5
PA 6,66-C35						
90901-06	11,6	2,3	1,8	2,4	5,9	8,0
90901-07	25,4	1,5	5,9	12,3	15,7	32,6
90901-09	48,9	0,6	5,8	33,8	11,9	69,4

17.3: Quantitatives Ergebnis der Lactone Butyrolacton, Gamma Valerolacton und Delta Valerolacton in PA 6, PA 66 und PA 6,66.

Lactone			Butyrolacton		G-Valerolacton		D-Valerolacton	
Versuchsdaten	Dosis kGy	Probe (mg)	PF	K (ppm)	PF	K (ppm)	PF	K (ppm)
PA 6-B35								
90817-08	11,6	3,6	1,0	2,0	2,3	4,6	7,11	14,2
90817-09	25,4	2,3	2,1	6,6	6,2	19,5	20,6	64,7
90817-10	48,9	0,7	1,4	14,3	3,2	32,7	9,2	94,0
PA 66-A4								
90907-04	11,6	3,6	1,1	2,2	1,7	3,4	2,2	4,4
90907-06	25,4	2,9	3,0	7,4	6,0	14,8	4,2	10,4
PA 6,66-C35								
90901-06	11,6	2,3	0,6*	1,9	1,5	4,8	4,6	14,6
90901-07	25,4	1,5	1,9	9,1	5,4	25,9	15,0	71,8
90901-09	48,9	0,6	1	12,0	3,1	37,2	9,0	108,0

17.4: Quantitative Ergebnisse der 2,3-Dihydro-2-pyridon und 1-Ethenyl-2-pyrrolidinon, in PA 6, PA 66 und PA 6,66.

			3,4- Dihydro-2-pyridon		1-Ethenyl-2-pyrrolidinon	
Versuchsdaten	Dosis kGy	Probe (mg)	PF	K (ppm)	PF	K (ppm)
PA6-B35						
90817-08	11,6	3,6	4,9	3,7	7,1	5,4
90817-11	25,4	1,4	5,8	11,5	23,1	44,7
90817-10	48,9	0,7	5,5	21,0	17,7	67,7
PA66-A4						
90907-06	25,4	2,9	15,7	14,3	1,1	1
90907-07	11,6	7,2	12,9	4,8	0,8	0,3
PA6,66-C35						
90901-06	11,6	2,3	3,6	4,3	5,4*	6,5
90901-07	25,4	1,5			18,2	33,6
90901-08	25,4	0,8	5,1	17,7		
90901-09	48,9	0,6	6,2	28,7	15,6	72,1

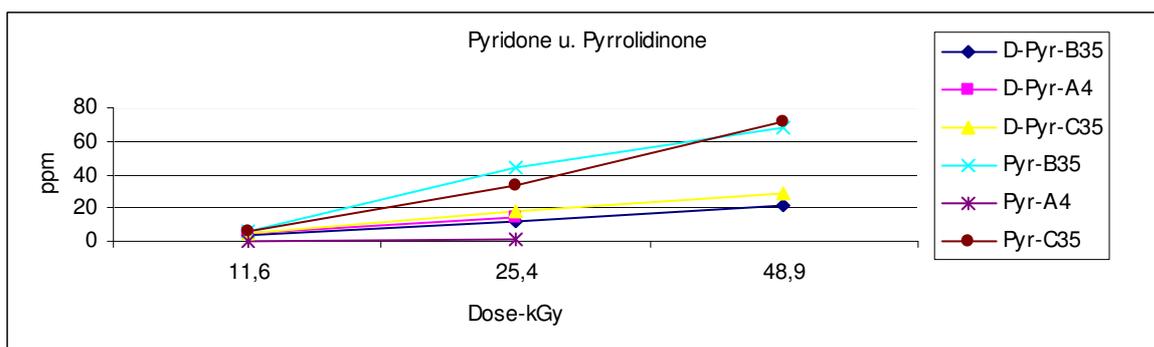
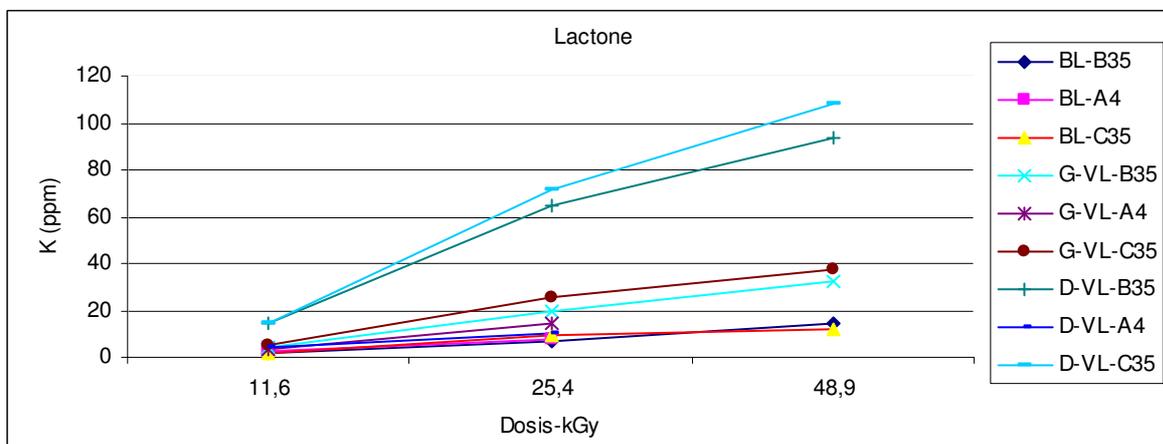
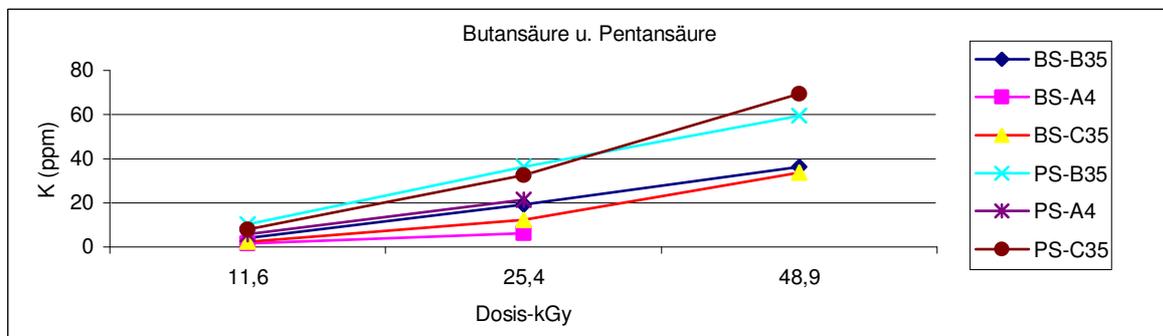
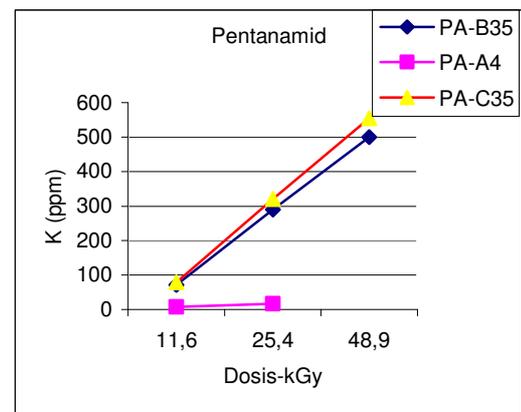
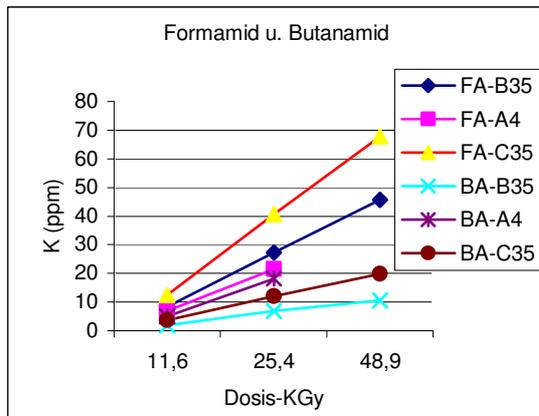
17.5: Quantitatives Ergebnis von Pentanal und der unbekanntem Verbindung (Nr. 20 in PA 66 und Nr. 16 in PA 6,66) in Polyamid 66 und Polyamid 6,66

Versuchsdaten	Dosis kGy	Probe(mg)	Pentanal		Unbekannt *	
			PF	K (ppm)	PF	K (ppm)
PA 66-A4						
90907-04	11,6kGy	3,6	6,9	6,7	9,6	9,3
90907-06	25,4 kGy	2,9	20	24,2	50,3	48,6
PA6,66-C35						
90901-06	11,6kGy	2,3	1,1	1,5	Spuren	Spuren
90901-07	25,4 kGy	1,5	5,1	10,6	13,9	28,9
90901-09	48,9 kGy	0,6	2,7	15,7	6,9	40,2

* Siehe Kapitel 3.2 und 3.3.

Anhang 18: Grafikdarstellung der quantitativen Ergebnisse

Quantitativer Vergleich zwischen den Radiolyseprodukten der bestrahlten PA 6-B35, PA 66-A4 und PA 6,66-C35 (Ultramid). Die Bestrahlungsdosis beträgt 11,6; 25,4 und 48,9 kGy.



Anhang 19: Ergebnisse der Auswertung der Migration der Radiolyseprodukte von PA 6, PA 66 und PA 66 nach dem Worst-Case-Prinzip.

PA 6-B35 (Dicke: 40 µm, Dichte: 1,13 g/cm ³)	11,6 kGy			25,4 kGy			48,9 kGy		
	Polymer mg/kg (ppm)	Füllgut µg/kg (ppb)	mg/dm ²	Polymer mg/kg (ppm)	Füllgut µg/kg (ppb)	mg/dm ²	Polymer mg/kg (ppm)	Füllgut µg/kg (ppb)	mg/dm ²
Amide									
Formamid	8,4	26,0	0,0043	27,2	84,3	0,0141	45,7	141,7	0,0236
Acetamid	0,6	1,9	0,0003	1,4	4,3	0,0007	1,8	5,6	0,0009
Butanamid	1,9	5,9	0,0010	6,9	21,4	0,0036	10,6	32,9	0,0055
Pentanamid	71,3	221,0	0,0368	289,3	896,8	0,1495	500,0	1550,0	0,2583
Säuren									
Butansäure	4	12,4	0,0021	19,3	59,8	0,0100	36,5	113,2	0,0189
Pentansäure	10,3	31,9	0,0053	36,5	113,2	0,0189	59,5	184,5	0,0307
Lactone									
Butyrolacton	2	6,2	0,0010	6,6	20,5	0,0034	14,3	44,3	0,0074
Gamma - Valerolacton	4,6	14,3	0,0024	19,5	60,5	0,0101	32,7	101,4	0,0169
Delta- Valerolacton	14,2	44,0	0,0073	64,7	200,6	0,0334	94,0	291,4	0,0486
Pyridon & Pyrrolidinon									
3,4-Dihydro, 2-Pridon	3,7	11,5	0,0019	11,5	35,7	0,0059	21,0	65,1	0,0109
1-Ethenyl- 2-pyrrolidinon	5,4	16,7	0,0028	44,7	138,6	0,0231	67,7	209,9	0,0350
Summe	126,4	365,8	0,1	527,6	1635,5	0,3	883,8	2739,8000	0,5

PA 66-A4 (Dicke: 50 µm, Dichte: 1,13 g/cm ³)	11,6 kGy			25,4 kGy		
	Polymer mg/kg (ppm)	Füllgut µg/kg (ppb)	mg/dm ²	Polymer mg/kg (ppm)	Füllgut µg/kg (ppb)	mg/dm ²
Amide						
Formamid	6,8	23,12	0,0039	21,5	73,1	0,0122
Acetamid	0,6	2	0,0003	1,4	4,8	0,0008
Butanamid	5,1	17,34	0,0029	18,2	61,9	0,0103
Pentanamid	7,0	23,8	0,0040	16,4	55,8	0,0093
Säuren						
Butansäure	1,7	5,78	0,0010	6,2	21,1	0,0035
Pentansäure	5,8	19,72	0,0033	21,5	73,1	0,0122
Lactone						
Butyrolacton	2,2	7,48	0,0012	7,4	25,2	0,0042
Gamma Valerolacton	3,4	11,56	0,0019	14,8	50,3	0,0084
Delta-Valerolacton	4,4	14,96	0,0025	10,4	35,4	0,0059
Pyridon & Pyrrolidinon						
3,4-Dihydro-2-pridon	4,8	16,32	0,0027	14,3	48,6	0,0081
1- Ethenyl- 2-pyrrolidinon	0,3	1,02	0,0002	1,0	3,4	0,0006
Sonstige						
Pentanal	6,7	22,8	0,0038	24,2	82,3	0,0137
Unbekannt Nr. 20	9,3	31,6	0,0053	48,3000	164,2	0,0274
Summe	58,1	197,5	0,0329	205,6000	699,1	0,1165

Fortsetzung Anhang 19

PA 6,66- C35 (Dicke: 30 µm, Dichte: 1,13 g/ cm ³)	11,6 kGy			25,4 kGy			48,9 kGy		
	Polymer	Füllgut		Polymer	Füllgut		Polymer	Füllgut	
Amide	mg/kg (ppm)	µg/kg (ppb)	mg/dm ²	mg/kg (ppm)	µg/kg (ppb)	mg/dm ²	mg/kg (ppm)	µg/kg (ppb)	mg/dm ²
Formamid	12,5	25	0,0042	40,6	81,2	0,0135	67,8	135,6	0,0226
Acetamid	0,6	1,2	0,0002	1,9	3,8	0,0006	2,9	5,8	0,0010
Butanamid	3,8	7,6	0,0013	12,1	24,2	0,0040	19,8	39,6	0,0066
Pentanamid	78,9	157,8	0,0263	320,9	641,8	0,1070	554,8	1109,6	0,1849
Säuren									
Butansäure	2,4	4,8	0,0008	12,3	24,6	0,0041	33,8	67,6	0,0113
Pentansäure	8,0	16	0,0027	32,6	65,2	0,0109	69,4	138,8	0,0231
Lactone									
Butyrolacton	1,9	3,8	0,0006	9,1	18,2	0,0030	12,0	24	0,0040
Gamma Valerolacton	4,8	9,6	0,0016	25,9	51,8	0,0086	37,2	74,4	0,0124
Delta- Valerolacton	14,6	29,2	0,0049	71,8	143,6	0,0239	108,0	216	0,0360
Pyridon & Pyrrolidinon									
3,4-Dihydro-2- pidon	4,3	8,6	0,0014	17,7	35,4	0,0059	28,7	57,4	0,0096
1-Ethenyl- 2-pyrrolidinon	6,5	13	0,0022	33,6	67,2	0,0112	72,1	144,2	0,0240
Sonstige									
Pentanal	1,5	3,0	0,0005	10,6	21,2	0,0	15,7	31,4000	0,0052
Unbekannt Nr. 16	0	0,0	0,0	28,9000	57,8	0,0	40,2	80,4000	0,0134
Summe	139,8	279,6	0,0466	618,0000	1236,0	0,2059	1062,4	2124,8	0,3541

Anhang 20: Sicherheitsinformation

Sicherheitsinformation einiger Radiolyseprodukte aus: Acros–Organics (Partner der fisher scientific)

Verbindung / Datum #	Cas Nr.	Polymer	Gefahr-Symbol	R & S Sätze	Evl. Risiko	Toxikologische Information
Pentanal 7/16/1996	110-62-3	PA 66, PA 6,66	Reizend XI	R 36/37/38	Reizt die Augen, die Atemorgane, die Haut	Oral, Maus: LD50 = 6.4 mg/kg; Oral, Ratte: LD50 = 5.66 mg/kg; Haut, Kaninchen: LD50 = 5 mL/kg Karzinogenität: Pentanal ist nicht als krebserzeugender Stoff bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65 aufgeführt.
Cyclopentanon 7/16/1996	120-92-3	PA 6, PA 66, PA 6,66	Reizend XI	R 36/38	Reizt die Augen, die Haut. Kann Depression des Zentralnervensystems, Nierenschädigung und Leberschädigung, Unbewusstheit verursachen.	LD50:Oral, Maus: LD50 = 1820 mg/kg. Karzinogenität: Cyclopentanon ist nicht als krebserzeugende Substanz bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65 aufgeführt Die toxikologischen Eigenschaften sind nicht völlig erforscht worden
Formamid 7/16/1996	75-12-7	PA 6, PA 66, PA 6,66	Giftig (T)	R61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Untersuchungen bei Labortieren zeigen, dass diese Material Mutagene und reproduktive Effekte produziert.	LD50: Oral, Maus: LD50 = 3150 mg/kg; Oral, Ratte: LD50 = 5577 mg/kg. Karzinogenität: Formamid ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65 aufgeführt.
Buttersäure 7/16/1996	107-92-6	PA 6, PA 66, PA 6,66	Ätzend C	R34	Verursacht Verätzungen	LD50: Oral, Ratte : LD50 = 2 gm/kg; Haut, Kaninchen : LD50 = 530 uL/kg. Karzinogenität: Buttersäure ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65 aufgeführt.
Acetamid 10/03/2005	60-35-5	PA 6, PA 66, PA 6,66	Gesundheitsschädlich I(Xn)	R40	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Reizt die Augen, die Atemorgane, die Haut. Kann die Leber schädigen	LD50:Oral, Maus :12900mg/kg;Oral, Ratte 7 gm/kg. Karzinogenität: Acetamid ist Karzinogen Gruppe 2B. California., 01.01.90 IARC
Propanamid 7/16/1996	79-05-0	PA 6, PA 66, PA 6,66	keine Angabe	keine Angabe	Reizt die Augen, die Atemorgane, die Haut .	LD50: nicht verfügbar Die toxikologischen Eigenschaften sind nicht völlig erforscht worden. Karzinogenität: Propanamid ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65. aufgeführt.
Butanamid 7/16/1996	541-35-5	PA 6, PA 66, PA 6,66	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe	LD50: nicht verfügbar Die toxikologischen Eigenschaften sind nicht völlig erforscht worden. Karzinogenität: Butanamid ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65 aufgeführt.

Verbindung / Datum #	Cas Nr.	Polymer	Gefahr Symbol	R & S Sätze	Evl. Risiko	Toxikologische Information
Butyrolacton 7/16/1996	96-48-0	PA 6, PA 66, PA 6,66	Gesundheits- schädlich (Xn)	R 22 36	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, reizt die Augen.	LD50: Oral, Maus = 1460 mg/kg; Oral, Ratte= 1540 mg/kg; Karzinogenität: Butyrolacton- IARC: Gruppe 3 (nicht klassifizierbar). Die toxikologischen Eigenschaften sind nicht völlig erforscht worden.
Gamma- Valerolacton 7/16/1996	108-29-2	PA 6, PA 66, PA 6,66	Reizend XI	R 36	Reizt die Augen.	Oral, Kaninchen LD50 = 2480 mg/kg; Oral, Ratte: LD50 = 8800 mg/kg; Karzinogenität: Gamma- Valerolacton ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65 aufgeführt.
Delta- Valerolacton 4/30/2002	542-28-9	PA 6, PA 66, PA 6,66	Reizend XI	R 26	Augenschädlich	Oral, Ratte: LD50= >2000 mg/kg Karzinogenität: Delta Valerolacton ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65. aufgeführt. Mutagenität: Ames-test: Negative Die toxikologischen Eigenschaften sind nicht völlig erforscht worden.
Pentanamid 7/16/1996	626-97-1	PA6, PA66, PA6,66	keine Angabe	keine Angabe	keine Angabe	LD50: nicht verfügbar Karzinogenität: Pentanamid ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65 aufgeführt. Die toxikologischen Eigenschaften sind nicht völlig erforscht worden.
Hexanamid, 09.12.2002	628-02-4	PA 6, PA 66, PA 6,66	Reizend XI	R 36/37/38	Reizt die Augen, die Atemorgane, die Haut. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.	LD50: nicht verfügbar. Karzinogenität: Hexanamid ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65. aufgeführt. Die toxikologischen Eigenschaften sind nicht völlig erforscht worden.
1-Ethenyl- 2-pyrrolidinon- (Isomer) 1/31/2005	88-12-0	PA 6, PA 66, PA 6,66	Gesundheits- schädlich (Xn)	R: 20/ 21/22, 37 40 ,41, 48/20	Kann schädlich sein bei Atmen, bei Hautkontakt und bei Verschlucken. Reizt die Atemorgane. Beschränkter Beweis auf krebserzeugenden Effekt. Risiko für Augen. Bei langem Kontakt können die Leber und die Lungen geschädigt werden.	Oral, Ratte: LD50 = 1470 mg/kg. Karzinogenität: 2-Pyrrolidon, 1- Ethenyl- ACGIH: A3 - Bestätigtes Tierkarzinogen mit unbekannter Bedeutung für den Menschen IARC: Gruppe 3 (nicht klassifizierbar) Mutagenität: Ames-test: Negative
Caprolactam 5/12/2005	105-60-2	PA 6, PA 66, PA 6,66	Gesundheits- schädlich (Xn)	R 20/22 36/37/38	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und beim Verschlucken. Reizt die Augen, die Atemorgane und die Haut.	Oral, Maus: LD50 = 930 mg/kg; Oral, Ratte: LD50 = 1210 mg/kg; Karzinogenität: Epsilon- Caprolactam ist nicht als krebserzeugend bei ACGIH, IARC, NTP oder CA Prop 65. aufgeführt.

#. Datum der Erstellung der Sicherheits-Datenblätter der jeweiligen Verbindung.

8 Literaturverzeichnis

Allen, D.W.; Leathard, D.A. and Smith, C.: The unexpected degradation of an internal standard in the h.p.l.c. determination of anti-oxidants in gamma-irradiated food contact polyolefins: a possible basis for a chemical test for an irradiated plastic. Chem. Ind. London 1989. p. 38-39.

Allen, D.W.; Crowson, A.; Leathard, D.A. and Smith, C.: The effects of ionising radiation on additives present in food-contact polymers in: Johnston, D.E. and Stevenson, M.H. (Eds.): Food Irradiation and the Chemist. The Royal Society of Chemistry UK, Special Publication No. 86, 1990. p. 124-139.

Anonymous: Sterile Packmittel durch Gammastrahlen . In: Neue Verpackung 5/96 S. 38-45. 1996.

BFE : D.A.E. **Ehlermann, H.** Delincée: Die Strahlenkonservierung von Lebensmitteln: <http://www.dainet.de/bfe/Bfe-Deutsch/Information/ehlm06/ehltit.htm>

Azuma, K.; Hirata, T.; Tsunoda, H.; Ishitani, T. and Tanaka, Y.: Identification of the volatiles from low density polyethylene film irradiated with an electron beam. In: Agric. Biol. Chem. 47. 1983. p. 855-860.

Azuma, K.; Tanaka, Y.; Tsunoda, H.; Hirata, T. and Ishitani, T.: Effects of film variety on the amounts of carboxylic acids from electron beam irradiated polyethylene film. Agric. Biol. Chem. 48. 1984a. p. 2003-2008.

Azuma, K.; Tsunoda, H.; Hirata, T.; Ishitani, T. and Tanaka, Y.: Effects of the conditions for electron beam irradiation on the amounts of volatiles from irradiated polyethylene film. Agric. Biol. Chem. 48 1984b: p. 2009-2015.

Barkby, C.T. and Lawson G.: Analysis of migrants from nylon 6 packaging films into boiling water. Food Additives and Contaminants. 1993. Vol. 10, No. 5, p. 541-553.

Becker, G. W und Brauen, D.: Kunststoff Handbuch-Polyamide 3/4. Hanser Verlag 1998.

Bedward, D.A.; Brinston, R.M. and Kotler, J.: Converting from ETO to radiation sterilization .Educating the medical supply industry. In: Converting from ETO to radiation sterilization .Educating the medical supply industry. Radiation Physics and Chemistry 46(4-6). 1993. p. 443-448.

Bledzki, A.K.: Vorlesungsskript: Technische Kunststoff-Polyamide. Universität Kassel 1998.

Begley, Timothy H.; Gay, Martha L. and Hollifield, Henry C.: Determination of migrants in and migration from nylon food packaging. Food additives and contaminants. 1995, Vol. 12, No.5. p. 671-676.

Bögl, K.W.; Helle, N.; Schreiber, G.A.; Hübner, G.: Lebensmittelbestrahlung – eine Zusammenstellung von Datenmaterial über Einsatzmöglichkeiten und konkrete Anwendungen dieser Technologie. (Deutsche Übersetzung des Reports der WHO 1988 unter dem Titel Food

irradiation: A technique for preserving and improving the safety of food.). Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie, Bundesgesundheitsamt. SozEp-Heft 2/1991.

Bourges, F.: Influence de l'ionisation sur les matériaux d'emballage et sur le couple produit alimentaire–emballage: Étude des antioxydants.. Sc. D. Thesis, Université de Reims – Champagne Ardenne. 1991.

Buchalla, R.; Schüttler, C.; and Bögl, K.W.: Effects of ionizing radiation on polymers. A compilation of literature data. Part 1: Food packaging Materials. Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie, Bundesgesundheitsamt Berlin 1992. SozEp-Heft 5/1992.

Buchalla, R.; Schüttler, C. and Bögl, K.W.: Die Strahlensterilisation von Medikalprodukten aus Kunststoffen - eine Übersicht. Part 1: Bundesgesundheitsblatt 6/94. 1994.

Buchalla, R.; Schüttler, C. and Bögl, K.W.: Die Strahlensterilisation von Medikalprodukten aus Kunststoffen - eine Übersicht. Part 2: Bundesgesundheitsblatt 7/94. 1994.

Buchalla, R.; Schüttler, C. and Bögl, K.W.: Die Strahlensterilisation von Medikalprodukten aus Kunststoffen - eine Übersicht. Part 3: Bundesgesundheitsblatt 8/94. 1994.

Buchalla, R.; Boess, C.; Bögl, K.W.: Radiolysis Products in Gamma-Irradiated Plastics by Thermal Desorption GC-MS. Part 1: BGVV Heft 04/97. Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin. 1997.

Buchalla, R.; Boess, C.; Bögl, K.W.: Radiolysis Products in Gamma-Irradiated Plastics by Thermal Desorption GC-MS. Part 2: BGVV Heft 07/98. Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin. 1998.

Buchalla, R.: Radiolysis Products in Gamma-Irradiated Plastics by Thermal Desorption-Gas-Chromatography-Mass-Spectrometry: Dissertation Fachbereich 15, Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie der Technischen Universität Berlin 2000.

Buchalla, R. and Begley, T.H.: Characterization of Gamma-Irradiated Polyethylene Terephthalate by Liquid-Chromatography-Mass-Spectrometry (LC-MS) with Atmospheric-Pressure Chemical Ionization (APCI). Radiation Physics and Chemistry. Volume 75, Issue 1, January 2006, p. 129-137.

Bundesgesetzblatt. Jahrgang 2000, Teil I; Nr. 55 vom 20. Dezember 2000.

Clegg, D.W.; Collyer, A.A.: Irradiation Effects on Polymers. Elsevier Applied Science. London/New York. 1991.

COMMISSION DIRECTIVE **90/128/EC.** of 23 february 1990 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official Journal L 75/19.

COMMISSION DIRECTIVE **2001/62/EC.** of 9 August 2001. amending Directive 90/128/EEC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official Journal L 221/18.

Deschênes, L.; Arbour, A.; Brunet, F.; Court, M.A.; Doyon, G.F.; Fortin, J. and Rodrigue, N.: Irradiation of a barrier film: Analysis of some mass transfer aspects. In: *Radiat. Phys. Chem.* 46 (4-6) 1995. p. 805-808.

Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V. (DGE): Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen. Ernährungsbericht 1996.

Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M.T.: Development of a headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the identification of odour-causing volatile compounds in packaging materials. *Journal of chromatography A*, 963. 2002. p. 381-392.

Fielitz, J.; Stockhausen, K.; Bögl, W.: Strahlenbehandlung von medizinischen Artikeln und Verpackungsmaterialien. Teil 1 Literatur.). Institut für Strahlenhygiene, Bundes-gesundheitsamt. ISH-Heft: 18/1979.

Gramshaw, J.W. and Soto-Valdez, H.: Migration from polyamide „microwave and roasting bags” into roast chicken. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 15, No. 3, 1998. p. 329-335.

Hagman, A. and Jacobsson, S.: Analysis of volatile organic-compounds in polymers by dynamic headspace-multi-dimensional-gas-chromatography-mass-spectrometry. *Journal of Chromatography*, 395,1987. p. 271-279.

Hagman, A. and Jacobsson, S.: 1987. Quantitative determination of volatiles in polyolefines by dynamic headspace-capillary-gas-chromatography-mass-spectrometry. *J.High Res. Chromatogr. & Chromatogr. Communic.* 11 (11). 1987. p. 830-836.

Hagman, A. and Jacobsson, S.: Theoretical model for quantitative determination of volatile compounds in polymers by dynamic headspace sampling. *Analyt. Chem.* 61 (11). 1989. p. 1202-1207.

Heath, H.B; Reineccius, G.: Off-Flavours in Food. *Flavour Chemistry and Technology*. Westport, CT, Avi Publishing. 1986. p. 112-141.

Hodgson, Steven C.; O’Conner, Michael J.; Casey, R. John and Bigger, Stephen W.: Toward an Optimized Dynamic Headspace Method for the Study of Volatiles in low Density Polyethylene. *J. Agric. Food Chem.* 1998, 46. p. 1397-1405.

Hoffmann, A. and Bremer, R.: Design, performance and applicability of a multi-functional thermodesorption system for trace analysis in capillary GC. In: Sandra, P. & Devos, G. (Eds.): *Proceed. 16th Int. Symp. Capillary Chrom.*, Sept. 27-30, 1994, Riva del Garda, Italy. p. 1165-1175.

Keay, J. N.: The effect of doses of gamma radiation up to 16 Mrad on plastic packaging materials for fish. *J. Food Technol.* 3. 1968. p.123-129.

Kilcast, D.: Irradiation of packaged food. In: **Johnston, D.E. and Stevenson, M.H. (Eds.):** *Food Irradiation and the Chemist*. The Royal Society of Chemistry, UK, Special Publication No.86. 1990. p. 140-152.

Kilcast, D.: Sensory evaluation of taints and off-Flavours. In: Saxy, M.J.(Hrsg.): Food Taints and off-Flavours. London, Blackie Academic and Professional. 1993. p. 439-457.

Killoran, J.J.: Chemical and physical changes in food packaging materials exposed to ionizing radiation. In: Radiat. Res. Rev. 3. 1972. p. 369-388.

Killoran, J.J.: Applikation of radiation in packaging. Food Packaging System. Vol. 29, (2). 1977. p. 104-107.

Kim-Kang, H.: Volatiles in packaging materials. Crit. Rev.Food Sci.Nutr. 29, 1990. p. 225-271.

Kim-Kang, H. and Gilbert, S.G.: Isolation and identification of potential migrants in gamma-irradiated plastic laminates by using GC/MS and GC/IR. Applied Spectroscopy 45 (4). 1991a. p. 572-580.

Kim-Kang, H. and Gilbert, S.G.: Permeation characteristics of and extractables from gamma-irradiated and non-irradiated plastic laminates for unit dosage injection device. Packaging Technol. & Sci. 4 (1). 1991b. p. 35-48.

Kiselev. A.V.; Maltsev. V.V.; Saada. B.; Valovoy; V.A.: Gas Chromatography of Volatiles reased from plastic used as Building Materials. In: Chromatographia Vol. 17 No. 10, Oktober 1983.

Kohen, M: Nylon Plastics. John Wiley and sons.1973

Kolb, B; Pospisil, P: Gas chromatographic assay for quantitative analysis of volatiles in solid materials by discontinous gas extraction. Chromatographia, Vol. 10, No.12, 1977. p. 705- 711.

Koszinowski, J. und Piringer, O.: Die Bedeutung von Oxidationsprodukten ungesättigter Kohlenwasserstoffe für die sensorischen Eigenschaften von Lebensmittelverpackungen. Deutsche Lebensmittel-Rundschau. Heft 6/79. S. 179-183.

Kron, A; Reitberger, T; Stenberg; B: Luminescence from γ -and β -Irradiated HDPE and LLDPE: Polymer International 42. 1997. p. 131-137.

Landfield, H.: Sterilisation of medical devices based on polymer selection and stabilization techniques (chapter 43) - Titel und Jahr unbekannt.

Lantos, P.R.: Plastics in medical applications. J. Biomat. Appl. 2 (3). 1988. p. 358-371.

Ligon, W.V. and George, M.C.: Analysis of volatile constituents in commercial polymers by direct thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. J.Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 16. 1978. p. 2703-2709.

Mackerron, D. H and Gordon, R. P: Minor produkts from the pyrolysis of thin films of Poly(Hexamethylene adipsmide). Polymer Degradation and stability. 12. 1985. p. 277-285.

Mutsuga, M.; Kawamura, Y.; Sugita-Konishi, Y.; Hara-Kudo, Y.; Takatori, K.; Tanamoto, K.: Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in

polyethylen-terephthalate(PET) bottles. Food Additives and Contaminants, February 2006; 23(2). p. 212-218.

Majury & Pinner: The irradiation of polycaprolactam with Gamma-rays and electrons. J. Appl. Chem. 8, 1958. p. 168-171.

Manura, J. J.: Quantitation of BHT in food and food packaging by short-path thermal desorption. LC-GC 11 (2): 1993. p. 140, 142-146.

Marqué, D.; Feigenbaum, A. and Riquet, A.M.: Migration of plastic packaging light stabilizers into food simulators - their reactivity in unsaturated fatty esters. Journal de Chimie Physique 91 (11-12). 1994. p. 1890-1895.

Matheis, Günter: Fehleraromen. Dragoco Report 46(2)2000. S. 79-101.

McMurray, C.H.; Stewart, E.M.; Gray, R. and Pearce, J.: Detection Methods for Irradiated Foods-Current Status. Royal Society of Chemistry; Cambridge, UK. 1996.

McNeal, T.P. and Hollifield, H.C.: Determination of volatile chemicals released from microwave-heat-susceptor food packaging. J. of AOAC Internat. 76 (6). 1993. p. 1268-1275.

Meyer, J.A.: Quantitative determination of volatiles in non-volatile matrices. J. Chromatogr. 99. 1974. p. 709-720.

Mlejnek, O.: Analysis of volatiles in polymers by gas chromatography. J. Chromatogr. 65. 1972. p. 271-277.

Moncur, J.G.; Sharp, T.E. and Byrd, E.R.: Focused Cryogenic Trapping For Dynamic Headspace and Pyrolytic Analysis of Polymers on a Fused Silica Capillary Column. Journal of HRC & CC, Vol 4. 1981. p. 603-611.

Myers, J.R.: Gas chromatographic analysis of trapped solvents in polymers by direct thermal desorption. American Laboratory (Dec.). 1982. p. 34-39.

Panceram, P. and Pernak, P.: Untersuchungen von PU-Schäumen. Gesundheitsgefährdende Inhaltsstoffe mit dem TDS aufspüren. In: Labor-Praxis. Mai 1996. p. 42-43.

Payne, G.O.; Spiegl, C. J. und Killoran, J. J.: Packaging aspects of irradiation Modern Packaging 38. 1965. p. 148-154 & 190-191.

Pfannkoch, E.: Comparison of Sensitivity of Static Headspae GC, SPME and Derict Thermal Desorption for Analysis of Volatiles in Solid Matrices. Gerstel Aktuell Nr.25,Okt.2000. p. 7-9.

Piringer, O.-G. and Baner, A.L.: Plactic packaging materials for food. Wiely-VCH 2000

REGULATION (EC) No 1935/2004 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. Offical Journal L 338/4

Rexer, Ernst; Wuckel, Lothar: Chemische Veränderungen von Stoffen durch energiereiche Strahlung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig.1965.

Rojas De Gante, C. and Pascat, B. Effects of B-ionizing radiation on the properties of flexible packaging materials. Packaging technology and science vol 3. 1990. p. 97-115.

Runge, Franz und Taeger, Eberhard: Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe. Akademie-Verlag. Berlin 1976.

Sagar, B. F.: Autooxidation of N-Alkyl-amide. Part 111. Mechanism of thermal Oxidation. J.Chem. Soc. (B) 1967. 1047-1061.

Schmidt, S.; Blomberg, L. and Wännman, T.: Dynamic headspace enrichment re-injection for open tubular GC / FTIR analysis of volatiles in polymers. J. High Res. Chromatogr. & Chromatogr. Commun. 11. 1988. p. 242-247.

Schreiber, G.A.; Helle, N.; und Bögl, K.W.: Verfahren zum Nachweis bestrahlter Lebensmittel und ihre routinemäßige Anwendung. - Ein Überblick. Lebensmittel 1. gesamtdeutsche Tagung. Herausgegeben von **Hübner, G.; Döllstädt, R.; Bögl, K.W.; Schreiber, G.A.:** SozEp-Heft 7/1991, Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie, Bundesgesundheitsamt, Berlin.

Schreiber, G.A.; Schulzki, G.; Spiegelberg, A.; Helle, N. et al.and Bögl, K.W.: Gas Chromatographic Analysis of Volatile Hydrocarbons to Detect Irradiate Chicken, Pork and Beef. An Intercomparison Study. SozEp-Heft 1/1993, Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie, Bundesgesundheitsamt, Berlin.

Schüttler, C.; Gebhardt, G.; Stock, A.; Helle, N.; Bögl, K.W.: Eignung von Thermolumineszenz-, Chemilumineszenz-, ESR-, Viskositätsmessungen zur Identifizierung strahlenbehandelter Arzneidrogen. SozEp-Heft 12/1993, Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie, Bundesgesundheitsamt, Berlin.

Schulzki, G.: Gas-chromatographisch-massenspektrometrischer Nachweis strahleninduzierter Kohlenwasserstoffe – Analyseverfahren zur Erkennung einer Strahlenbehandlung für fett-haltige Lebensmittel. Dissertation. Shaker; Aachen, 1996..

Schulzki, G.; Spiegelberg, A.; Bögl, K.W. and Schreiber, G.A.: Detection of radiation-induced hydrocarbons in irradiated Fat Containing Foods of Vegetal and Animal Origin by GC-MS. BGVV Heft 06/97. Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin.

Sharkey, W. H and Mochel, w. E: Mechanism of Photooxidation of Amides. Journal of the American Chemical Society. Vol. 8, 11959. P-3000-30005.

Shen, J.: In-situ-sampling-system for thermal volatilization analysis of nonvolatile materials by gas-chromatography-mass-spectrometry. Anal. Chem. 49 (6). 1977. p. 886-888.

Shintani, H.: Gamma-radiation and autoclave sterilization of thermoplastic and thermosetting polyurethane. J. of Radiat. Steriliz. 1. 1992. p. 11-28.

Shintani, H.: Formation and elution of toxic compounds from sterilized medical products – methylenedianiline formation in polyurethane. *J. Biomat. Appl.* 10 (1). 1995. p. 23-58.

Shintani, H.: Formation and elution of toxic compounds from sterilized medical products – toxic compound formation from irradiated products. *Radiat Phys. Chem.* 47(1) 1996. p. 139-148.

Soto-Valdez, H.; Gramshaw, J. W and Vandenburg, H. J.: Determination of potential migrants present in Nylon “microwave and roasting bags” and migration into olive oil. *Food Additives and contaminants*, 1997, Vol. 14, No. 3, p. 309-318.

Stockhausen, K.; Fielitz, J.; Bögl, W.: Strahlenbehandlung von medizinischen Artikeln und Verpackungsmaterialien. Teil 11. Chemische und physikalische Konsequenzen der Strahlenanwendung. Institut für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamts. *ISH-Heft:* 19/1979.

Szycher, M: Medical / Pharmaceutical Markets for Medical Plastics, Ch. 1, pp. 3-30 in: **Szycher, M. (Ed.):** High Performance Biomaterials. A Comprehensive Guide to Medical and Pharmaceutical Applications. Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Basel. 1991.

Szymanski, W. and Truszkowski, S Radiolysis of linear model compounds of Polyamid. *Radiation effects.* Vol. 89. 1985. p. 295-312.

Tackler, M.; Kellauer, E.; Kranner, L. und Mittendorfer, J: Medizintechnik zeigt den Weg, Elektronenstrahlbehandlung zur Entkeimung von Lebensmittelverpackungen. *ZFL* 50. 1999. Nr.1/2. S. 24-26.

Takigami, S.; Matsunoto, I.; Nakamura, Y.: Electron spin resonance study of γ -irradiated Nylon 6. *Journal of applied polymer science*, Vol. 26, 4317-4330 (1981).

Taylor, P.J.; Price, D.; Milnes, G.J.; Scrivens, J.H. and Blease, T.G.: Thermal desorption-gas-chromatography–massspectrometry studies of commercial polypropylene samples. *Int. J. Mass Spectr. Ion Process.* 1989. p. 157-169.

Valk, G; Krüssmann, H, Gugal, S und Gentzsch, C: Nachweis von ω -Aminocarbonsäuren und Carbonylverbindungen in thermooxidative abgebautem Polycaprolactam. *Die angewandte Makromolekulare Chemie.* 10.1969. p. 127-133.

Van den Berg, M. G: Gamma and Electron Energy Treatment of Paching Materials and of The Filled Package. *Bulletin of the International Dairy Federation* (1995) Nr. 300, S. 57-64

Van Lieshout, M.H.P.M.; Janssen, H.G.; Cramers, C.A.; Hetem, M.J.J. and Schalk, H.J.P.: Characterization of polymers by multi-step thermal desorption/programmed pyrolysis–gas chromatography using a high-temperature PTV injector. *HRC-J. High Resolution Chromatogr.* 19 (4). 1996. p. 193-199.

Van Lieshout, M.P.M.; Janssen, H.G.; Cramers, C.A. and van den Bos, G.A.: Programmed-temperature vaporiser injector as a new analytical tool for combined thermal desorption-pyrolysis of solid samples. Application to geochemical analysis. *J. Chromatogr. A* 764 (1). 1997. p. 73-84.

Venema, A.: Possibilities of dynamic headspace analysis coupled with capillary GC for the investigation of solid samples. *J. High Res. Chromatogr.* 9. 1986. p. 637-640.

Watanabe, C.; Teraishi, K.; Tsuge, S.; Ohtani, H. and Hashimoto, K.: Development of a new pyrolyzer for thermal desorption and/or pyrolysis gas chromatography of polymeric materials. *J. High Res. Chromatogr.* 14. 1991. p. 269-272.

Welle, F. and Franz, R.: Experimentelle Untersuchungen zu stofflichen Veränderungen von Kunststoffverpackungsmaterialien für Lebensmittel durch Bestrahlen. Abschlussbericht, BMG-Projekt 416-6080-5/73. Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Giggenhauser Str. 35, D-85354 Freising, Germany. 1998.

Welle, F. and Franz, R.: Frage nach Qualitätsverlust berechtigt? Einfluss ionisierender Strahlen auf Verpackungen und Auswirkungen auf die Lebensmittel. *Zeitschrift für Lebensmittelwirtschaft ZFL* 50 (4) 1999. S. 16-19.

WHO: Wholesomeness of Irradiated Food, Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. WHO, Geneva, Tech. Rep. Series 659. 1981.

WHO: Wholesomeness of Irradiated Food, Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. WHO, Geneva, Tech. Rep. Series 890. 1997.

Williams, David: The „Sterile“ Debate: The Effects of Radiation Sterilisation on Polymers. *Medical Device Technology* July/ August 1997. p. 6-9.

Yagoubi, N.; Baillet, A.; Pellerin, F.; Ferrier, D.: Physico-Chemical behaviour of β irradiated plastic materials currently used as packagings and medical products. *Nuclear Instrument and Methods. In: Physics Research B* 105. 1995. p. 340-344.

Yoshikawa, M; Matsumoto, M and Igarashi, Y: Specialty Polymeric Membranes. XIV. Pervaporation of Benzene/Cyclohexane Mixtures through Modified Polyamide Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 2003. p.183–188

Zachäus, U.; Helle, N.; Linke, B.; Schreiber, G.A.; Bögl, K.W.; Ehlers, D.: Indirekter Nachweis der Strahlenbehandlung von Lebensmitteln durch Elektronenspinresonanzuntersuchungen an Verpackungsmaterialien aus Kunststoffen. *SozEp-Heft* 14/1993, Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie, Bundesgesundheitsamt, Berlin.