

Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen für die Validierung röntgenanalytischer Verfahren

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Ina Schaumann

geboren am 06.12.1981 in Hameln

2011

Referentin: Prof. Dr. Carla Vogt

Korreferent: Prof. Dr. Ulrich Giese

Tag der Promotion: 31.10.2011

Kurzzusammenfassung

Innerhalb der letzten Jahre wurden zur zerstörungsfreien, tiefeauflösenden Analyse von Elementen in mehrschichtigen Proben mit organischer Matrix die dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (3D μ -RFA) sowie die dreidimensionale Mikro-Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (3D μ -XANES) entwickelt. Zur Validierung dieser für die qualitative und quantitative Analyse sowie für die Elementspeziation geeigneten Methoden müssen geschichtete Referenzmaterialien aus einer polymeren Matrix und darin homogen verteilten Elementen ($Z > 17$) mit bekanntem Massenanteil und definiertem chemischen Zustand herangezogen werden. In dieser Arbeit wurden den speziellen Anforderungen der konfokalen röntgenanalytischen Verfahren entsprechende polymere Multischichtsysteme entwickelt und charakterisiert.

Aus einem EPDM-Kautschuk wurden Mischungen mit Oxiden oder Carbonaten der Elemente Si, Ca, Zn, Fe, Bi und Zr in einem Innenmischer angefertigt und mit Hilfe einer hydraulischen Presse Systeme aus fünf Schichten mit Schichtdicken im unteren Mikrometerbereich präpariert. Anhand der Schichtsysteme mit ZnO, welche die höchste Homogenität aufwiesen, konnte das Quantifizierungsmodell für die 3D μ -RFA bestätigt werden. Die rekonstruierten Zn-Massenanteile und Schichtdicken zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den über ICP-Optische Emissionsspektroskopie ermittelten Zn-Massenanteilen und den lichtmikroskopisch bestimmten Schichtdicken.

Zur Validierung der 3D μ -XANES wurden zwei- bis dreischichtige Systeme mit CuO und Cu₂O sowie ZnO und ZnS in einem strahlenthärtenden Lack als organischer Matrix präpariert. Durch Ultraschalldispersion der Analytverbindungen und Schichtherstellung mit Rakeln wurden homogene Schichten mit konstanten und gut reproduzierbaren Schichtdicken erzeugt. Mit Hilfe der Schichtsysteme mit CuO und Cu₂O konnte die angewandte Rekonstruktionsmethode für 3D μ -XANES-Spektren verifiziert werden.

Um die Anwendbarkeit der 3D μ -RFA auf gebräuchliche polymere Schichtsysteme zu zeigen, wurden verschiedene Autolacke untersucht. Die erhaltenen Tiefenprofile sowie die rekonstruierten Elementgehalte in den einzelnen Schichten wurden mit den Ergebnissen aus energiedispersiver Röntgenanalyse (REM-EDX) und Laserablation-Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die 3D μ -RFA bei der Analyse dieser Systeme aus Schichten im unteren Mikrometerbereich mit hohen Anteilen an anorganischen Füllstoffen an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit stößt.

Schlagwörter: polymere Multischichtsysteme, hausinterne Referenzmaterialien, Tiefenprofilanalyse

Abstract

In recent years three-dimensional micro X-ray fluorescence spectroscopy (3D μ -XRF) and three-dimensional micro X-ray absorption near-edge spectroscopy (3D μ -XANES) have been developed for non-destructive, depth resolved analysis of elements in layered samples with an organic matrix. In order to validate these methods for qualitative and quantitative analysis and element speciation, appropriate stratified polymeric reference materials with homogeneously distributed elements ($Z > 17$) of known mass fraction and defined chemical state have to be used. In this work polymer multilayer systems meeting the requirements of confocal X-ray techniques have been developed and characterized.

Mixtures of an EPDM rubber and oxides or carbonates of the elements Si, Ca, Zn, Fe, Bi and Zr were made in a closed mixer followed by the preparation of systems consisting of five layers with thicknesses in the lower micrometer range by a hydraulic press. With the help of the multilayer systems with ZnO, which showed the best homogeneity, the quantification model for 3D μ -XRF could be verified. The reconstructed Zn mass shares and layer thicknesses agreed very well with the Zn mass shares determined by ICP-optical emission spectroscopy and the layer thicknesses measured by light microscopy.

For the validation of 3D μ -XANES systems with two or three layers with Cu₂O and CuO as well as ZnO and ZnS in an UV-curing lacquer as organic matrix have been prepared. By means of ultrasonic dispersion of the analyte compounds and layer preparation with wire-wound rods homogeneous layers with constant and reproducible thicknesses were obtained. The layer systems with CuO and Cu₂O served to verify the applied reconstruction method for 3D μ -XANES spectra.

In order to show the applicability of 3D μ -XRF for common polymer layer systems, several car paints were investigated. The obtained depth profiles and reconstructed element contents in the individual layers were compared with the results of energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). Finally, 3D μ -XRF turned out to reach its limits for the analysis of these layer systems in the lower micrometer range containing high amounts of inorganic fillers.

Keywords: polymer multilayer systems, in-house reference materials, depth profile analysis

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Bedeutung von Referenzmaterialien	5
2.1	Referenzmaterialien mit polymerer Matrix	8
2.2	Polymerschichten als Referenzmaterialien.....	11
2.3	Verfügbarkeit von polymeren Referenzmaterialien	15
3	Theoretische Grundlagen der verwendeten Analyseverfahren	18
3.1	Röntgenspektroskopische Verfahren	18
3.1.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	19
3.1.2	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse.....	24
3.1.3	Computertomographie.....	25
3.2	ICP-Optische Emissionsspektroskopie.....	27
3.3	Ultraschalldämpfungsspektroskopie.....	28
3.4	Statische Lichtstreuung.....	32
3.5	Laserablation-ICP-Massenspektrometrie	35
3.6	Dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse und Mikro-Röntgen- Nahkanten-Absorptionsspektroskopie.....	37
3.6.1	Hausinterne Standards für 3D μ -RFA und die 3D μ -XANES	46
4	Hausinterne Standards mit Kautschuk als polymerer Matrix	48
4.1	Theoretische Grundlagen.....	48
4.1.1	Kautschuktypen	48
4.1.2	Füllstoffe und Pigmente	53
4.1.3	Mischungsherstellung und Mischwerkzeuge bei Kautschuken	56
4.1.4	Formgebungsverfahren von Kautschuk	62
4.2	Herstellung der polymeren Schichtsysteme	66
4.2.1	Mischungsherstellung im Innenmischer.....	66
4.2.2	Schichtherstellung mit hydraulischer Presse.....	68
4.2.3	Untersuchung der Homogenität mit μ -RFA und Computertomographie	75
4.2.4	Schichtdickenmessungen mit Lichtmikroskop.....	84
4.2.5	Messung der Füllstoffkonzentration mit ICP-OES	88
4.3	Anwendung zur Validierung der 3D μ -RFA	91
4.3.1	Tiefenscans der Schichtsysteme.....	91

4.3.2	Vergleich der rekonstruierten Schichtdicken und Analytkonzentrationen mit Referenzwerten.....	96
4.3.3	Fazit.....	101
5	Hausinterne Standards mit Lack als polymerer Matrix	104
5.1	Theoretische Grundlagen.....	104
5.1.1	Strahlenhärtender Lack	104
5.1.2	Füllstoffe und Pigmente	111
5.1.3	Mischungsherstellung und Dispergierwerkzeuge bei Lacken.....	114
5.1.4	Stabilität von Lackdispersionen	122
5.1.5	Schichtherstellungsverfahren aus Lack	125
5.2	Herstellung der polymeren Schichtsysteme	132
5.2.1	Mischungsherstellung durch Ultraschalldispersion	132
5.2.2	Schichtherstellung durch Rakeln.....	137
5.2.3	Untersuchung der Mikrohomogenität mit μ -RFA.....	142
5.2.4	Partikelcharakterisierung mit Rasterelektronenmikroskop und Lichtmikroskop	150
5.2.5	Partikelgrößenanalyse mit Ultraschalldämpfungsspektroskopie	153
5.2.6	Partikelgrößenanalyse mit statischer Lichtstreuung.....	158
5.2.7	Schichtdickenmessungen mit Lichtmikroskop.....	166
5.2.8	Messung der Füllstoffkonzentration mit ICP-OES	171
5.2.9	Sedimentationsuntersuchungen mit ICP-OES	174
5.3	Anwendung zur Validierung der 3D μ -XANES.....	178
5.3.1	3D μ -RFA-Tiefenscans der Schichtsysteme	178
5.3.2	3D μ -XANES-Scans der Schichtsysteme	187
5.3.3	Fazit.....	193
6	Autolacke als Anwendungsbeispiele von polymeren Schichtsystemen	195
6.1	Aufbau und Bestandteile von Autolacken	196
6.2	Techniken zur Analyse von Autolacken.....	200
6.3	Analyse von Autolacken mit REM-EDX, 3D μ -RFA und LA-ICP-MS.....	205
6.3.1	Fazit.....	224
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	226
8	Anhang.....	230