

Strahleninduzierte Härtung von auf Acrylsäureestern basierten  
Druckfarben durch nanoskalige Metalloxide

# **Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

**Michael Schmitt**

Saarbrücken  
2009

Tag des Kolloquiums: 12.03.2010

Dekan: Prof. Dr.-Ing. S. Diebels

Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. R. Hempelmann

Prof. Dr. rer. nat. G. Wenz

Vorsitz: Prof. Dr. rer. nat. G. Kickelbick

Akad. Mitarbeiter: Dr. rer. nat. M. Martin

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG UND PROBLEMATIK.....</b>	<b>1</b>
1.1. „NANOCURE“ - DRUCKFARBEN, KLEBSTOFFE UND LACKE.....	1
1.2. GRUNDLAGEN DES PROJEKTES UND DER ARBEIT .....	2
1.3. TEILPROJEKT - ZNO INITIIERTE HÄRTUNG UND DEREN UNTERSUCHUNG .....	4
<b>2. THEORIE .....</b>	<b>5</b>
2.1. EIGENSCHAFTEN VON HALBLEITERNANOPARTIKELN.....	5
2.2. SYNTHESE VON HALBLEITERNANOPARTIKELN.....	8
2.2.1. Keimbildung.....	8
2.2.2. Wachstum und Ostwald- Reifung.....	9
2.3. EINFÜHRUNG IN DIE DURCH LICHT INITIIERTE, FREIE RADIKALISCHE POLYMERISATION .....	10
2.3.1. Klassische Photoinitiation.....	10
2.3.2. Abbruch-, Terminationsreaktion .....	12
2.3.3. Kettenwachstum und Polymerisationskinetik.....	13
2.3.4. Inhibierung, Verzögerung und Spinfall .....	16
2.4. GRUNDLAGEN ZUR DETEKTION VON SCHWINGUNGEN .....	17
2.4.1. Grundlagen der Molekülschwingung.....	17
2.4.2. Optischer Übergang, IR- Absorption .....	19
2.4.3. Optische Streuung, Raman- Schwingungsdetektion.....	21
2.5. GRUNDLAGEN DER ELEKTRONEN SPIN RESONANZ SPEKTROSKOPIE, ESR.....	23
2.5.1. Der ungepaarte Spinzustand und die magnetische Resonanz.....	25
2.5.2. Magnetische Resonanz in chemischer Umgebung.....	26
2.5.3. Signalerfassung und Signalform bei der ESR- Spektroskopie.....	27
2.5.4. Anisotropie des ESR- Signals .....	28
2.5.5. Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten <sup>[130]</sup> .....	29
2.6. BEGRIFFSERKLÄRUNG .....	30
2.6.1. Lambert- Beer'sche Gesetz.....	30
2.6.2. Brechungs- und Reflexionsgesetz.....	31
2.6.3. Fresnel'sche Formel.....	32
2.6.4. XRD- und andere Streuungsmessungen .....	33
<b>3. GERÄTE UND HILFSMITTEL.....</b>	<b>34</b>
3.1. GASCHROMATOGRAPHIE MIT GEKOPPELTER MASSENSPEKTROMETRIE (GC- MS) .....	34
3.2. FT- IR- SPEKTROMETER.....	35
3.3. FT- RAMAN- SPEKTROMETER.....	36
3.4. BLITZLICHTLAMPE UND UV-VIS- SPEKTROMETER .....	38
3.4.1. Disperse und Fourier- Transform- Messtechnik.....	39
3.5. ELEKTRONENSPINRESONANZ .....	40
3.6. LICHTQUELLEN UND FILTER.....	42

3.6.1.	Übersicht über die Lichtquellen .....	42
3.6.2.	Übersicht über die optischen Filter.....	44
3.7.	ÜBERSICHT DER WEITEREN GERÄTE UND HILFSMITTEL .....	44
	<b>GLIEDERUNG DER SYNTHESSEN UND DER UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>46</b>
<b>4.</b>	<b>SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG .....</b>	<b>47</b>
4.1.	HERSTELLUNG DER METALLOXIDE .....	47
4.1.1.	Übersicht über die Entwicklung der Hauptsyntheseroute .....	48
4.1.2.	Dotierungen mit Metallionen.....	49
4.1.3.	Modifizierung, oberflächengebundene Mediatoren .....	52
4.1.4.	Alternative, getestete Synthesewege.....	53
4.2.	SYSTEMATISCHE CHARAKTERISIERUNGEN DER METALLOXID/ -DISPERSIONEN.....	54
4.2.1.	PCS-, TEM-, REM- Untersuchungen .....	54
4.2.2.	Bestimmung der Adsorption mittels H- ATR- IR- Untersuchungen.....	58
4.2.3.	XRD- Untersuchungen .....	64
4.3.	DISKUSSION DER SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG .....	66
<b>5.</b>	<b>BESTRAHLUNGEN OHNE BINDEMITTEL .....</b>	<b>68</b>
5.1.	PHOTOREAKTOR UND GC- MS- ANALYSEN .....	68
5.1.1.	Bestrahlung einer unpolar modifizierter Probe in Cyclohexan .....	69
5.1.2.	Bestrahlung eines mit NPht modifizierten ZnO's in Ethanol .....	72
5.2.	BESTRAHLUNGEN AUF DEM H- ATR- PRISMA .....	74
5.3.	ESR- MESSUNGEN OHNE BINDEMITTEL .....	76
5.4.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE DER BESTRAHLUNGSUNTERSUCHUNG .....	81
<b>6.</b>	<b>EINLEITUNG IN DIE PHOTOPOLYMERISATION DER BINDEMITTELSYSTEME.....</b>	<b>82</b>
6.1.	ANZAHLBEDINGTER NACHTEIL DER NANOSKALIGEN INITIATOREN .....	82
6.2.	EIGENSCHAFTEN DER BINDEMITTEL .....	83
6.2.1.	Analyse der Bindemittel mittels IR- und Raman- Spektroskopie .....	86
6.3.	KLASSISCHE HÄRTUNGSMESSUNGEN AN DER UV- LABORTROCKENANLAGE .....	88
<b>7.</b>	<b>ENTWICKLUNG DER SYSTEMATISCHEN HÄRTUNGSUNTERSUCHUNGEN.....</b>	<b>91</b>
7.1.	IN SITU RAMAN- BESTRAHLUNGSHÄRTUNG MIT EINER FLACHZELLE.....	91
7.1.1.	Aufbau der Raman- Bestrahlungsflachzellen.....	92
7.1.2.	Anpassung an die Doppelbindungsschwingung .....	93
7.1.3.	Anpassung und Modellkurve der kinetischen Doppelbindungsabnahmen .....	95
7.2.	ECHTZEIT- UV-VIS- HÄRTUNGEN IN TRANSMISSION .....	100
7.2.1.	Aufbau der UV-Vis- Bestrahlungsflachzellen .....	101
7.2.2.	Theorie und Kurvenform bei den UV-Vis- Härtingen .....	102
7.2.3.	Anpassung bei den UV-Vis- Härtingen .....	106
7.2.4.	Möglichkeit zur Bestimmung der Quantenausbeute .....	108
7.2.5.	Diskussion der Transmissionsbestrahlungshärtung.....	110

7.3.	REALZEIT- RAMAN- UV-VIS- HÄRTUNGEN MIT DEM PRISMAHALTER .....	111
7.3.1.	<i>Aufbau und Strahlweg des Prismahalters</i> .....	111
7.3.2.	<i>Kurvenform bei den Raman- UV-Vis- Härtingen</i> .....	113
7.3.3.	<i>Diskussion der erreichten Verbesserungen durch den Prismahalter</i> .....	114
<b>8.</b>	<b>DISKUSSION DER SYSTEMATISCHEN BESTRAHLUNGSHÄRTUNGEN .....</b>	<b>116</b>
8.1.	RAMAN- UV-VIS- BESTRAHLUNGSHÄRTUNG DER OXOSÄUREN.....	117
8.2.	VERGLEICHS- UND LANGZEITUNTERSUCHUNGEN .....	120
8.3.	DISPERSIONS-, GEHALTS- UND ABSCHATTUNGSEFFEKTE.....	122
8.4.	RAMAN- UV-VIS- HÄRTUNG ZUR FREQUENZABHÄNGIGKEIT .....	123
8.5.	RAMAN-/ UV-VIS- HÄRTUNG MIT KLASSISCHEN INITIATOREN .....	125
8.6.	FLÄCHEN- UND TIEFENAUSHÄRTUNG .....	126
<b>9.</b>	<b>ESR- BESTRAHLUNGSHÄRTUNGEN .....</b>	<b>129</b>
9.1.	ERGEBNIS DER BINDEMittelHÄRTUNG OHNE INITIATOR, RADIKALIDENTIFIZIERUNG.....	130
9.2.	BERECHUNGEN DER HYPERFEINKOPPLUNGSKONSTANTEN MITTELS DFT .....	133
9.3.	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER REINEN BINDEMittel .....	139
9.4.	AUSGEWÄHLTE ERGEBNISSE MIT INITIATOR .....	144
9.5.	DISKUSSION DER ESR- UNTERSUCHUNGEN.....	147
<b>10.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>148</b>
<b>11.</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>152</b>
11.1.	ÜBERSICHT DER FÜR ANPASSUNGEN GENUTZTEN FORMELN .....	152
11.1.1.	<i>Normal- Verteilung (Gauß'sche)</i> .....	152
11.1.2.	<i>Lorentz'sche Verteilung</i> .....	153
11.1.3.	<i>Pseudo- Voigt- Verteilung</i> .....	153
11.1.4.	<i>Selbst limitierende Wachstumsfunktion</i> .....	153
11.1.5.	<i>Logarithmische Normalverteilung</i> .....	154
11.1.6.	<i>Diskrete Zufallsgröße</i> .....	154
11.2.	ÜBERSICHT UND BEISPIEL DER GENUTZTEN PROGRAMME .....	155
11.3.	ÜBERSICHT ÜBER DIE ZUR IDENTIFIKATION BENUTZTEN SCHWINGUNGSBANDEN .....	156
11.4.	DATEN VON TiO <sub>2</sub> UND ZNO .....	157
11.5.	EXPERIMENTELLE BESCHREIBUNG DER HAUPTSYNTHESE .....	158
11.5.1.	<i>Herstellung von Zinkoxid</i> .....	158
11.5.2.	<i>Modifizierung der Zinkoxide</i> .....	158
11.6.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	158
11.7.	TABELLENVERZEICHNIS.....	165
<b>12.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>175</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a.u.	Atomare Einheit, engl. atomic unit. Die Energien der DFT- Berechnungen können durch Multiplikation mit 27,211 in eV (Elektronenvolt) umgerechnet werden.
6-311G(d,p)	Notation nach Pople, 6 zusammengefasste Gauß- Funktionen für den Kern, und insgesamt 5, davon 3 zusammengefasste für die Schale. Zusätzlich werden Polarisationsfunktionen „d“ für alle Kerne inklusive Wasserstoff „p“ berücksichtigt.
Abklatsch	Fachbegriff, der den Übertrag von Farbkomponenten beim Bogen- druck auf die Rückseite des nächsten Bogens beschreibt.
AIBN	Klassischer Radikalstarter, thermisch, $(\text{NC-C}(\text{CH}_3)_2\text{N})_2$ .
aktiver Inhibitor	Lagerstabilisator, der aufgrund des anwesenden Sauerstoffes eine gesteigerte Radikalabfangtendenz hat, vgl. Abbildung 5.2.
Bi_....	Bindemittelcodierung, vgl. Punkt 6.2.
$\text{CuK}_\alpha$	Wellenlänge der emittierten Strahlung beim Übergang von der Schale mit $n = 2$ zur Schale $n = 1$ , 0,154056 nm.
cw	Kontinuierliche Emission, engl. continuous wave, im Gegensatz zu gepulsten Systemen.
D <sub>2</sub> - W	Abkürzung der Deuterium, D <sub>2</sub> , und der Wolframlampe, W, die gleichzeitig für das UV-Vis- System genutzt werden.
Darocur <sup>®</sup> 1173	Kommerzieller Radikalstarter, photochemisch, $\text{PhC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ .
DFT	Dichtefunktionaltheorie, Kapitel 2.5.5.
Diethanolamin	Lösungsvermittler für Kaliumacetat, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ .
DiNB	3- 5- Dinitrobenzoesäure, Modifikator, Elektronenakzeptor, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ .
DoBer	Dodecenybernsteinsäureanhydrid, unpolarer Oberflächenmodifika- tor mit Doppelbindung, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{C}_2\text{O}_3$ .
DTBBC	3,5- Di- Tertbutylbrenzcatechin, unpolares Radikalabfangreagenz, vgl. Abbildung 5.2.
erf	Errorfunktion entspricht der Gauß'schen Funktion, vgl. Kapitel 11.1.1.
ESR/ EPR	Elektronen Spin/ Paramagnetische Resonanz, vgl. Kapitel 2.5.
EtOH	Ethanol, Lösungsmittel.
$f_1/f_2$	Einstellweite der Foki der 74-UV Ocean Optics Linsen.

FZ	Abkürzung in Abbildungen, die Messungen mit der vertikalen Raman- Flachzellenhalterung kennzeichnet.
G	Einheit Gauß, 1G entspricht 0,1 mT (Millitesla).
GC- MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie, Kapitel 3.1.
H- ATR	Horizontale reduzierte Totalreflexion, engl. horizontal attenuated total reflectance, vgl. Kapitel 2.4.2.1.
hkl	Miller Indices, die die Lote der Netzebenen in kristallinen Gittern wiedergeben.
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital, engl. highest occupied molecular orbital.
iPrOH	Isopropanol, Lösungsmittel.
Irgacure <sup>®</sup> 2959	Kommerzieller Radikalstarter, photochemisch, $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ .
Irgacure <sup>®</sup> 651	Kommerzieller Radikalstarter, photochemisch, $\text{PhC}(\text{OCH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ .
Isopropyl- thioxanthon	Ehemalig verwandter klassischer Radikalstarter 2. Ordnung, vgl. Punkt 1.
LSM	Lösungsmittel, bei Nanopartikeln Dispersionsmittel.
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. lowest unoccupied molecular orbital.
MCS CCD	Multi- Channel- Spektrometermodul, Charge-Couplet Device.
MeOH	Methanol, giftiges Lösungsmittel.
MIR-	Mittleres Infrarot, 2200-25000 nm. Vermessen wird $680\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ .
$N_A$	Avogadro- Konstante, $6,022 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ .
NHE	Normal Wasserstoffelektrode, engl. normal hydrogen electrode, Referenzzelle mit $E_0 = 0\text{ V}$ .
NIR-	Nahes Infrarot, 760-2500 nm. Vermessen wird 1070-1755 nm.
N-Methyl-di- ethanolamin	Coinitiator, der als Beispiel einer ganzen Klasse ähnlicher Verbindungen dient, $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ .
NMR	Kernmagnetische Resonanz, engl. nuclear magnetic resonance.
NPhth	5- Nitroisophthalsäure, Modifikator, Elektronenakzeptor, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$ .
n-Typ	Die Ladungsträger des Halbleiters sind die Leitungsbandelektronen.
OD	Optische Dichte, Kapitel 2.6.1.
onset	Anstiegspunkt der roten, langwelligen UV-Vis-Absorptionsflanke.

OPD	Weglängendifferenz des Lichtstrahles, engl. optical path difference, vgl. Kapitel 3.2.
PCS	Photonen Korrelationsspektroskopie, Kapitel 2.6.4.
PEI	Polyethylenimin, basischer, polymerer Oberflächenmodifikator.
PETIA	Penta Erithrytol Triacrylat, quervernetzendes niederviskoses Verdünneracrylat.
<i>pH</i>	negativer dekadischer Logarithmus der wässrigen Protonenkonzentration.
PTFE	Polytetrafluorethylen, wird auch als Teflon <sup>®</sup> vertrieben.
PVC	Polyvinylchlorid, Weißstandard der Fluoreszenzmessung.
REM	Rasterelektronenmikroskopie, Kapitel 2.6.4.
SCE	Gesättigte Kalomel Elektrode, engl. saturated calomel electrode Referenzzelle mit $E_0 = +0,241$ V.
SK...	Codierung der grundsätzlich der Hauptsyntheseroute folgend hergestellten ZnO- Dispersionen, vgl. Punkt 4.1.1.
STAWB	Standardabweichung einer Zufallsgröße, vgl. Kapitel 11.1.6
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie, Kapitel 2.6.4.
TMPTA	Trimethylolpropantriacyrat, quervernetzendes niederviskoses Verdünneracrylat, vgl. Punkt 6.2.
UV-Vis	Ultravioletter < 400 nm und sichtbarer Spektralbereich < 750 nm. Gemessen wird 260-960 nm.
VAR	Varianz einer Zufallsgröße, vgl. 11.1.
wt.-%	Gewichtsprozent, engl. weight percentage.
XRD	Röntgen (Pulver-) Diffraktometrie, Kapitel 2.6.4.
YAG	Yttrium Aluminium Granat.
$(\text{ZnO}^-)_q$	Teilsummenformel, die die negativ geladenen Oberflächenregionen des ZnO- Nanopartikels beschreibt, vgl. Abbildung 4.1.
$(\text{ZnO})_v$	Summenformel, die die Zusammensetzung des Kerns beschreibt, vgl. Abbildung 4.1.
$(\text{ZnOH})_p$	Teilsummenformel, die die neutralen Oberflächenregionen des ZnO- Nanopartikels beschreibt, vgl. Abbildung 4.1.
$(\text{ZnOH}_2)_p$	Teilsummenformel, die die positiv geladenen Oberflächenregionen des ZnO- Nanopartikels beschreibt, vgl. Abbildung 4.8.



## **Zusammenfassung:**

Nanopartikuläre Photoinitiatoren zur UV- Polymerisation von Druckfarben wurden entwickelt. Diese können im Gegensatz zu klassischen, rein molekularen Photoinitiatoren nicht in den gehärteten Bindemitteln migrieren.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Synthese, Modifizierung und Untersuchung von nanoskaligen ZnO(/TiO<sub>2</sub>)- Partikeln und deren Dispersionen. Transparente (Vis) Dispersionen von ZnO in polaren LSM konnten synthetisiert werden. Die Synthesen wurden mittels PCS-, Fluoreszenz und UV-Vis- Messungen verfolgt oder untersucht. Ein Desorptions- Adsorptions- Analyse System (HATR- IR basiert) wie auch ein Bestrahlungs-Abbau- System (HATR- IR basiert) wurden etabliert. Die photophysikalischen Prozesse der Halbleiter wurden sowohl mit ESR- Pulver- und Dispensionsmessungen (Einfangen der Primärradikale) als auch mittels Analysen der im Photoreaktor bestrahlten Proben (Fragmentierungsprodukte) charakterisiert.

Im zweiten Teil werden Aushärtungsuntersuchungen von Bindern durchgeführt und entsprechende Methoden entwickelt. Die signifikanten Ergebnisse gliedern sich wie folgt: Ein Real-Zeit in-situ Raman- Messsystem (50 µm Schichtdicke) wurde etabliert (> 400 Bestrahlungshärtungsuntersuchungen). Zur Auswertung der Messdaten wurden diverse Programme geschrieben und die modifizierte Gompertz- Funktion eingesetzt. Entdeckt wurde ein innovatives UV-vis- Polymerisationsanalyzesystem, das mit dem Raman- System zu einem Raman- UV-vis- Polymerisationsanalysesystem weiterentwickelt wurde. Zusätzlich war es möglich, aufgrund von in-situ Bestrahlungsmessungen innerhalb der Kavität eines ESR- Spektrometers initiatorfreie Bindemitteln zu unterscheiden.

Insbesondere das Raman- UV-Vis- System eröffnet einen neuen Weg die Abnahme von Doppelbindungen in Echtzeit zu beobachten. So konnte ein neuartiges Initiationssystem, das auf mit Oxocarbonsäuren modifiziertem nanoskaligen Zinkoxid beruht, entwickelt werden. Erste Feldversuche an Off-set Druckmaschinen haben stattgefunden.

## **Abstract:**

Nano size semiconductor particles for the UV- photopolymerization of off-set- printing resins are developed. Particles of this size are not able to migrate through the cured matrix (in contrast to small molecules like classical initiators)

The first part of the work gives special attention to the synthesis, modification and systematic analysis of ZnO- ( $\text{TiO}_2$ ) nano particles and there dispersions. Fully transparent ZnO (Vis) dispersions in polar solvent are synthesized. To analyze dispersions and powders PCS-, fluorescence- and UV-vis- measurements were performed. A special designed desorption-adsorption-analysis system (HATR- IR based) and an irradiation-mineralization- system (HATR- IR based) are used. The investigation of the photo physical properties of the nanoparticles mainly was done with ESR- powder analysis (trapping of primary radicals) and photo reactor analysis (identifying of fragmentation products).

In the second part analytic measurements of acrylic resin curing have been developed. A real-time in-situ Raman- measurement system (50  $\mu\text{m}$  layer) has been established (> 400 curing experiments). To analyze the data diverse software programs are coded and modified Gompertzian law is used. An UV-Vis- polymerization effect was founded which could be combined to the Raman- UV-vis- polymerization analysis system. Also ESR- irradiation- analysis takes place, which allows the possibility to distinguish between the initiator free resins.

Especially the Raman- UV-vis measurements create a novel way to analyze the decay of the double bond content in real time. With this know-how we have developed a completely new initiation system consisting of nano scaled ZnO and oxocarbonic acid as modification. First trial test on off- set printing machines took place.

## **Danksagung:**

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann, der mir die Möglichkeit eröffnet hat, mich dem Thema der strahleninduzierten Härtung mittels nanoskaliger Zinkoxide widmen zu können.

Für die Möglichkeit der Durchführung der ESR- Untersuchungen und die fachliche Unterstützung gilt mein Dank Prof. Dr. Emil Roduner und Dr. Herbert Dilger der Universität Stuttgart.

Für die durchgeführte Arbeiten, TEM, REM, etc. und gemeinsamen Synthesen danke ich Sylvia Kuhn. Für zusätzliche Proben und durchgeführte Arbeiten bedanke ich mich bei Matthias Wotocek, Dr. Hélène Dozol, Patrick Wenderot und Blandine Kilens.

Für die Fertigstellung der Zellen und diverser weitere Teile gilt mein Dank den Mitgliedern unserer Werkstatt, insbesondere Jörg Dörrenbecher.

Für die Einführung in die Anwendung von open source Programmen, die Unterstützung bei den PCS-Messungen danke ich PD Dr. Joachim Wagner.

Mein Dank gilt Christian Märkert, Eva Prinz, Anja Eberhardt, Patricia Triassi, Melanie Mönkemeyer, Dr. Harald Natter, Joschi und dem gesamten Arbeitskreis für die immer freundliche Atmosphäre. Dr. Janine Gajdzik für die unterhaltsamen Fahrten.

Dank an alle Projektpartner:

Die Projektpartner sind bzw. waren die Firma Manroland, Zeller & Gmelin GmbH, SusTech, Adphos und das Institut für Neue Materialien, INM.

Insbesondere gilt mein Dank Dr. Schweiger, Hr. Mai und Fr. Morlock der Firma Zeller&Gmelin GmbH.

Ein zusätzlicher Dank gilt den projektunabhängigen, außeruniversitären Kontakten, u.a. C. Lehner, Bruker Optics, E. Rosenauer, Tec5 AG,.... Besonders sei darunter Hr. Steffen Zorn genannt, der mich bei der Einrichtung des Raman- Spektrometers unterstützte. Für die Zurverfügungstellung der Glas- und Quarzproben bedanke ich mich bei Dr. J. Hallmann, Hellma.

Ich hoffe, dass die Zusammenarbeit mit allen oben genannten Personen Ihnen und mir in guter Erinnerung bleibt.

Finanzielle Förderung

BMBF- Projekt: Fördernummer 13N9114 „Neue Härtungsverfahren für Druckfarben, Klebstoffe und Lacke (Nanocure)“

## **Private Danksagung:**

Vor allem möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, meiner Frau Wibke Dierstein-Schmitt, meinen Eltern, Erich und Christine, meinem Bruder Mark, und meinen Schwiegereltern, Manfred und Isolde. Außerdem möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren und im Laufe meines Studiums begleitet haben, und die mein zeitliches Eingebundensein nicht als persönliches Desinteresse interpretieren.

## 1. Einleitung und Problematik

### 1.1. „Nanocure“ - Druckfarben, Klebstoffe und Lacke

Moderne, photoinitierte Druckfarben, Klebstoffe und Lacke finden in vielen Bereichen des menschlichen Lebens Anwendung. Kaum zu verzichten wäre beispielsweise auf den Aufdruck bei Lebensmittelverpackungen, auf Hochglanzjournale oder gar auf Versiegelungen von Metallteilen in der Fahrzeugindustrie. Mehrere Industriezweige sind sehr stark von der Chemie selbst oder dem strahlungsinduziertem Prozess abhängig. Bei der Druckindustrie hat dieses System immense ökologische und ökonomische Vorteile, die es beispielsweise von den Dispersionsfarben unterscheidet. Auf Acrylsäureestern basierende Lacke sind lösungsmittelfrei, das heißt es geht keine Kontamination von Abwässern und/oder Verdampfung von Lösungsmitteln mit dem Härtingsprozess einher. Es besteht die Möglichkeit sehr dünne, dichte Schichtdicken zu drucken. Dadurch ist das System bezüglich der Einsatzmenge sehr sparsam. Die gehärtete Schicht selbst ist gesundheitlich unbedenklich. Organische Polymere finden beispielsweise bei der Bekleidungsindustrie als Kunstfaser, die in direkten Kontakt mit unserer Haut sind, Anwendung. Die Photoinitiation ist zwar sehr schnell und weit entwickelt, aber dies ist der bedenkliche Schritt. Das daraus resultierende Kernproblem des Projektes „Neue Härtingsverfahren für Druckfarben, Klebstoffe und Lacke (Nanocure)“ lässt sich kurz und passend mit dem Zitat des Bundesinstituts für Risikobewertung, Stellungnahme 028/2008<sup>[1]</sup>, beschreiben: „Lebensmittelverpackungen werden zur Information des Verbrauchers bedruckt. In den Druckfarben sind chemische Substanzen enthalten, die auf das Lebensmittel übergehen und verzehrt werden können. Dazu gehören auch die Photoinitiatoren. Sie werden eingesetzt, um die Druckfarbe innerhalb kürzester Zeit auszuhärten.“ Genauer ausgedrückt stellt die Diffusion bzw. der Abklatsch von Startermolekülen nach Härtung von Lacksystemen ein Risiko vor allem beim Bedruck von Lebensmittelverpackungen dar. Die klassischen Photoinitiatoren sind kleine Moleküle, die potentiell gefährliche (evtl. toxische) Stoffe sind. Bei Bestrahlung reagieren sie unter Bildung von Startradikalen, welche die Kettenreaktion anstoßen. Es erfolgt dabei ein Bindungsbruch einer C-C- Einfachbindung bei Initiatoren der 1. Generation, oder eine Reaktion mit einem Elektronen- und/oder Protonendonator bei Initiatoren der 2. Generation. Die Radikalerzeugung und die Polymerkinetik dieser freien radikalischen Polymerisation sind vielfach beschrieben<sup>[2-5]</sup> und werden im Kapitel 2.3 erläutert. Aufgrund der Aushärtungskinetik, die bei der Volumenpolymerisation in direkter

Korrelation mit der Viskositätserhöhung des Systems steht, muss der Initiator in ausreichendem Maße, das heißt im deutlichen Überschuss im Vergleich zum Verbrauch, zugegeben werden, um eine Aushärtung in der gewünschten Kürze der Zeit zu ermöglichen. Das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des mit ca. 2 µm sehr dünnen Lackfilms führt auch zur Notwendigkeit eines hohen Überschusses an Startermolekülen, da der Luftsauerstoff in der Lage ist, die Kettenreaktion zu inhibieren. Während des Aushärtungsprozesses reagieren nur in etwa 10 % des Initiators mit den Monomeren, daher können die nicht reagierten Moleküle sich in der gehärteten Matrix bewegen und in das eventuelle Verpackungsgut eindringen, Migration. So wurden beispielsweise Studien bezüglich 2- und 4- Isopropylthioxanthon (ITX)<sup>[6]</sup> durchgeführt, nachdem selbige in Tetra-Paks<sup>[7]</sup> von Babymilchprodukten bedeutender Lebensmittelfirmen in Italien gefunden wurde. Da das Risiko aus ethischer Sicht der „Integration der Zukunft in die Gegenwart“<sup>[8]</sup> entspricht und aus juristischer Sicht einer Prävention des Staates bedarf, wurde das BMBF- Projekt mit der Fördernummer 13N9114 etabliert.

### 1.2. Grundlagen des Projektes und der Arbeit

Die Idee hinter dem Projekt ist einerseits, dass die Beweglichkeit der Initiatoren reduziert wird, indem man deren Größe erhöht. Dies führt zwangsläufig dazu, dass man in den Bereich der Nanotechnologie vorstößt. Dies eröffnet diverse weitere Möglichkeiten. Die Objekte dieser Art sind mit ihren Eigenschaften zwischen denen eines Moleküls und denen der festen Phase, das heißt denen des Volumenmaterials, einzuordnen. Die Partikel sollen andererseits nicht einfach nur als Träger von migrationsunfähigen Startern dienen, sondern sollen selbst optische und katalytische Eigenschaften vorzeigen. Daher bieten sich Halbleiternanopartikel an, die eine starke Größenabhängigkeit z.B. der elektrischen, optischen und eventuellen magnetischen Eigenschaften haben. Die Nanotechnologie steht geraume Zeit im wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse, so dass schon einige Erkenntnisse bekannt sind, auf die zurückgegriffen werden kann. An dieser Stelle soll in aller Kürze auf den Stand der Technik eingegangen werden. Die Halbleiternanopartikel und Quantum dots spielen eine bedeutende Rolle beispielsweise bei der Zellmarkierung in der Medizin oder Biologie, als Katalysatoren in der Chemie, als Technik in Solarzellen<sup>[9]</sup>, in Sonnencremes<sup>[10]</sup>, wie auch als lichtemittierende Dioden in der Physik und Technik<sup>[11]</sup>. Im Rahmen des Projektes werden die besonders gut erforschten und physiologisch wenig bedenklichen Oxide des Titans<sup>[12]</sup> und des Zinks<sup>[13, 14]</sup> bezüglich ihrer

möglichen Initialisierungseigenschaften für die Aushärtung eines Lackes untersucht. Besonders interessant ist diesbezüglich der Übersichtsartikel von Hoffman *et al.*, 1995<sup>[15]</sup>. In diesem werden mögliche Oberflächenreaktionen, die an ZnO und TiO<sub>2</sub> auftreten können, beschrieben. Die Reaktionsmöglichkeiten der durch Bestrahlung erzeugten Elektronen und Elektronenfehlstellen, siehe auch Abbildung 5.1, werden ausführlich dargestellt. Der Abbau von organischen Substanzen, der bis zu CO<sub>2</sub> führt, wurde schon intensiv untersucht<sup>[16-20]</sup>, da dadurch die Mineralisierung von Schadstoffen beispielsweise in Abwässern erreicht werden kann<sup>[20]</sup>. Die Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen, wie Alkenen, wurden an modifizierten Titandioxidpulvern ebenfalls beschrieben<sup>[21-23]</sup>. Aufgrund der guten Reduktionsstärke der Elektronen und der hohen Oxidationsstärke der Fehlstellen<sup>[17, 24-28]</sup> konnte von Kitano *et al.*, 2007<sup>[29]</sup>, die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an TiO<sub>2</sub>-Filmen ermöglicht werden. Die Eigenschaften des Elektronen-lochpaares können beispielsweise auch durch Dotierung mit Edelmetallen<sup>[27, 30-34]</sup> mittels Copräzipitation oder Implantierung verändert werden. Aufgrund seiner zusätzlich guten Säurestabilität kann das TiO<sub>2</sub> auch zur Wasserstoffentwicklung über N-TiO<sub>2</sub> Pulvern<sup>[35, 36]</sup> genutzt werden. Die Synthese und die photokatalytischen Eigenschaften solcher Partikel sind vielfach beschrieben<sup>[9, 23, 34, 37-46]</sup>. Grundsätzlich wird bei der Synthese von molekularen Vorstufen ausgegangen, die durch Variation der Parameter zu größeren nanometerskaligen Partikel oder Schichten<sup>[47]</sup> kondensiert werden, die sich zum Teil deutlich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Die hergestellten Formen sind vielfältig: Sphären, Hohlkugeln, Stäbchen, .... Mit der Morphologie von ZnO haben sich Djurišić *et al.*, 2006<sup>[48]</sup>, und mit der von TiO<sub>2</sub> haben sich Chen *et al.*, 2007<sup>[49]</sup>, besonders beschäftigt. Im Rahmen dieser Arbeit von gesteigertem Interesse sind die Quellen, die ZnO bzw. TiO<sub>2</sub> im Zusammenhang mit Polymermatrices beschreiben<sup>[50, 51]</sup>. Die naheliegendste Anwendung ist, das Oxid einfach innerhalb der Polymermatrix einzubetten<sup>[52]</sup> und beispielsweise auf eine Oberfläche aufzubringen. Dadurch wird, wie bei der Anwendung in Sonnencremes, der Anteil an transmittierten UV- Licht auf quasi Null reduziert, wodurch ein Schutz der Oberfläche vor harter Strahlung realisiert wird. Polymerisationstechnisch sind die Arbeiten von Kraeutler *et al.*, 1978<sup>[53]</sup>, 1979<sup>[54]</sup>, höchst interessant. In der ersten Arbeit belegen sie die Möglichkeit der Decarboxylierung von Carbonsäuren, das heißt der photoinduzierte Kolbe- Reaktion<sup>[55]</sup>, die von der Oberfläche des mesoskaligen Titandioxides ausgeht. In der zweiten Arbeit zeigen sie, dass aufgrund dieser Reaktion die Photopolymerisation

von Methylmethacrylat an Halbleiterpulvern möglich ist. Dies ist auch bei nanoskalierten kolloidalen Halbleiterpartikeln möglich<sup>[56, 57]</sup>, wie es Hoffmann *et al.*, 1992<sup>[50]</sup>, an ZnO-Kolloiden gezeigt haben. Im Jahr 1999 wurde vom Projektpartner Institut für Neue Materialien diesbezüglich ein Verfahrenspatent angemeldet<sup>[58]</sup>, das die Photopolymerisation von allen Kohlenstoffdoppelbindungen beinhaltenden Systemen durch diverse Halbleiteroxide beschreibt. Folglich existieren alle notwendigen Grundlagen, dass eine erfolgreiche Umsetzung der Projektziele möglich ist, insbesondere ist dabei die Effizienzsteigerung zu nennen.

### 1.3. Teilprojekt - ZnO initiierte Härtung und deren Untersuchung

Die Universität des Saarlandes wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „Neue Härtungsverfahren für Druckfarben, Klebstoffe und Lacke (Nanocure)“ unter anderem mit dem in folgenden beschriebenen Themenkomplex beauftragt. Ausgehend von den Vorarbeiten, vgl. Kapitel 1.2, sollen im Rahmen der vorliegenden Dissertation die Eigenschaften und das Härtungsverhalten vor allem von Zinkoxiden in Abhängigkeit von der Dotierung und Modifizierung untersucht werden. Nanoskalige Zinkoxide sollen hergestellt und auf ihre photokatalytische Fähigkeit untersucht werden. Unter anderem XRD-, TEM-, IR- und PCS-Untersuchungen sollen zur Charakterisierung, insbesondere zur Reinheitsüberprüfung und zur Dispersionsqualität, durchgeführt werden. Die zu härtenden Systeme sind komplexe Bindemittel auf Acrylsäureesterbasis, die vom Projektpartner Zeller & Gmelin GmbH zur Verfügung gestellt werden. Neben der Entwicklung der alternativen Initialisierung durch nanoskalige Oxidpartikel muss eine Möglichkeit der wissenschaftlichen Untersuchung der Härtungen selbst realisiert werden. Die klassische, bestrahlungsabhängige Taktizitätsuntersuchung, vgl. Punkt 6.3, ist für eine vergleichbare wissenschaftliche Studie nicht geeignet. Aufgrund der bekannten IR- und NIR-Doppelbindungsuntersuchungen<sup>[5, 59-63]</sup> und dem Online-Monitoring durch Raman-Messungen<sup>[64, 65]</sup> bei Emulsionspolymerisationen<sup>[66]</sup>, wie auch bei Abbau von Ölfarben<sup>[67]</sup>, werden aus Projektmitteln entsprechende apparative Möglichkeiten beschafft, und Härtungsuntersuchungssysteme entwickelt. ESR-Untersuchungen sollen durchgeführt werden. Dazu steht an der Universität Stuttgart ein Spektrometer zur Verfügung, bei dem die Probe innerhalb der Kavität in-situ bestrahlt werden kann. Dieser Aufbau soll zur Radikalidentifizierung und für kinetische Experimente genutzt werden. Bezüglich der Untersuchung von Polymerisationen mittels ESR existieren eine Vielzahl von grundlegenden Arbeiten<sup>[68-77]</sup>, deren Ergebnisse im Kapitel 9 vorgestellt werden.

## 2. Theorie

### 2.1. Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln

Nanoskalige Partikel bieten aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, die zwischen denen von Festkörper, Volumenmaterial, engl. „bulk“, und Molekülen<sup>[78]</sup> liegen, besonders interessante und vielseitige Anwendungsmöglichkeiten. Gelegentlich spricht man davon, dass der Zustand, in dem sich das Material befindet, als ein eigener Aggregatzustand betrachtet werden kann. Unter den besonderen Eigenschaften ist für Halbleiter das Anwachsen der Bandlücke im Größenbereich von wenigen Vielfachen des Bohr'schen Radius, das heißt zwischen 1 und 10 nm<sup>[79]</sup> zwingend zu nennen. Diese Tatsache veranschaulicht den Übergang vom Molekül zum Festkörper anhand beispielsweise der optischen Absorption eines Halbleiters. Das dimere Molekül zeigt einen einzigen HOMO- LUMO- Übergang, dessen Energie sich durch die Vergrößerung der Anzahl der beteiligten Atome respektive Orbitale verkleinert, vgl. Abbildung 2.1. Schließlich erfolgt ein Zusammenrücken der Niveaus innerhalb der bindenden und antibindenden Orbitale, wodurch es zur Bildung der beiden kontinuierlichen Bänder kommt.

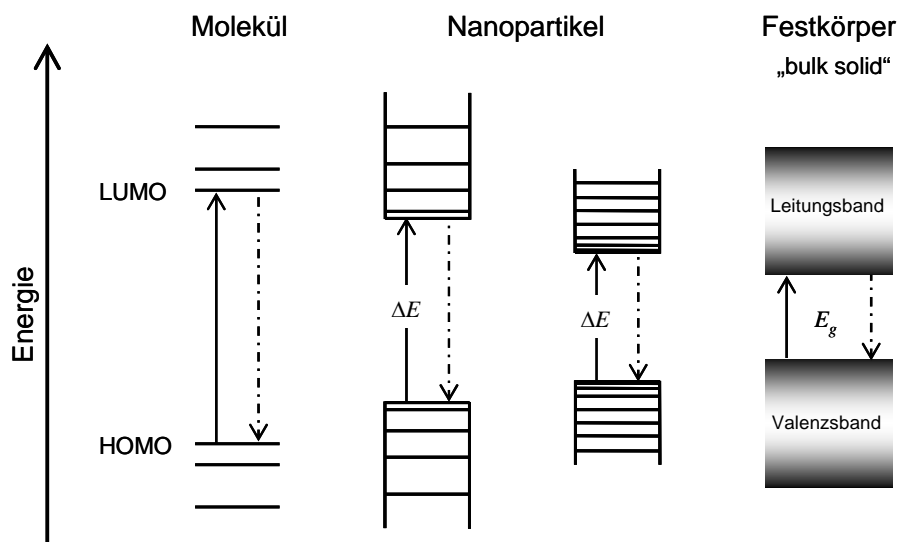


Abbildung 2.1: Schematisches Energiediagramm, das anhand ihres Orbitalaufbaus die Position der Nanohalbleiterpartikel zwischen Molekül und Festkörper verdeutlicht.

Bei Cadmiumselenid ist so beispielsweise die Farbe einer Dispersion über einen weiten Bereich des sichtbaren Spektrums rein aufgrund der Kristallitgröße einstellbar<sup>[79, 80]</sup>. Auch kann das Wachstum von 1 mM Zinkoxid durch Messung der Verschiebung der Bandkante verfolgt werden, Abbildung 2.2<sup>[40]</sup>. Aus dem Onset des Anstie-



ges der roten, langwelligen Flanke  $E^*$  und der Bandkante des Volumenmaterials  $E_g$  lässt sich nach der von Brus *et al.*, 1984<sup>[81]</sup>, hergeleiteten Gleichung,

$$E^* = E_g + 0,5 \cdot \left(\frac{h}{d}\right)^2 \cdot (m_e^{-1} + m_h^{-1}) \cdot m^{-1} - 3,6 \cdot \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot d} \quad (2.1),$$

der Kristallitdurchmesser  $d$  sphärischer Nanopartikel berechnen.

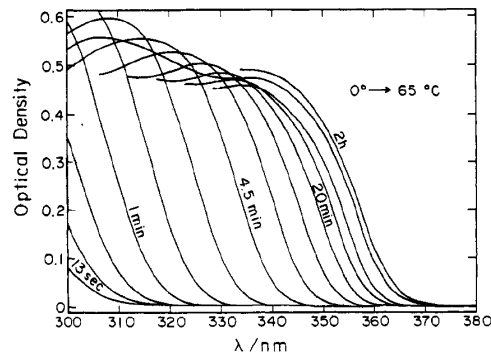


Abbildung 2.2: Rotverschiebung der Bandkante des ZnO beim Wachstum aus einer 1 mM Lösung<sup>[40]</sup>.

Der zweite Term der Gleichung, der den kinetischen Anteil beinhaltet, ist zusätzlich von der Elektronenmasse  $m$ , der reduzierten Masse der Elektronen  $m_e$  und der der Löcher  $m_h$  abhängig. Der dritte Term enthält den Coulomb- Anteil, d.h. die Wechselwirkung des Elektronenlochpaares<sup>[82]</sup>. Für Zinkoxid lässt sich aus den verfügbaren Daten die Abhängigkeit der Bandkante von der Kristallitgröße berechnen, vgl. Abbildung 2.3. Die Bandkante des Volumenmaterials  $E_g$  beträgt 3,44 eV, die reduzierten Masse des Elektrons 0,24, die des Loches 0,45 und die dielektrische Konstante  $\epsilon_0$  3,7<sup>[81]</sup>.

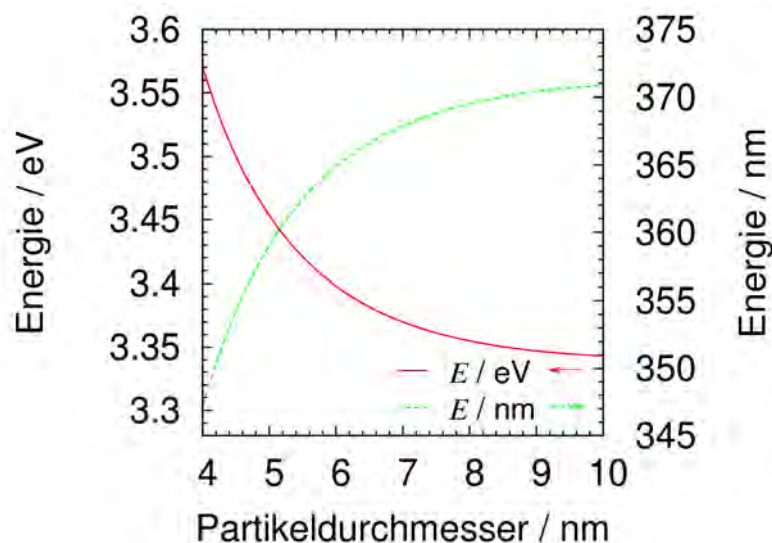


Abbildung 2.3 grün: Auftragung des berechneten Onsets der Wellenlänge gegen den Partikeldurchmesser; rot: Auftragung der berechneten minimal notwendigen Anregungsenergie gegen den Partikeldurchmesser.

Neben der Änderung der Bandkante wirkt sich der Größeneffekt noch auf weitere Parameter aus. Die spezifische Oberfläche  $S$  von Nanomaterialien vergrößert sich. Daher können sie mit einem hohen Anteil an Modifikatoren beladen werden. Bei kugelförmigen Partikeln lässt sich die spezifische Oberfläche durch Verhältnissbildung aus Kugeloberfläche  $A_k$  zur Masse  $m$ , die mit dem Volumen  $V_k$  proportional ist, berechnen,

$$S = \frac{A_k}{m} = \frac{A_k}{V_k \cdot \rho} = \frac{\pi \cdot d^2}{\frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} \quad (2.2).$$

Bei bekannter Dichte  $\rho$  lassen sich die spezifischen Oberflächen der Materialien berechnen. Es ergibt sich eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit vom Durchmesser  $d$ . Diese ist, wie als Beispiel bei  $\text{TiO}_2$ - Pulvern in Abbildung 2.4 zu erkennen ist, durch Messung von BET- Isothermen für verschiedene Materialien bestätigt<sup>[83]</sup>.

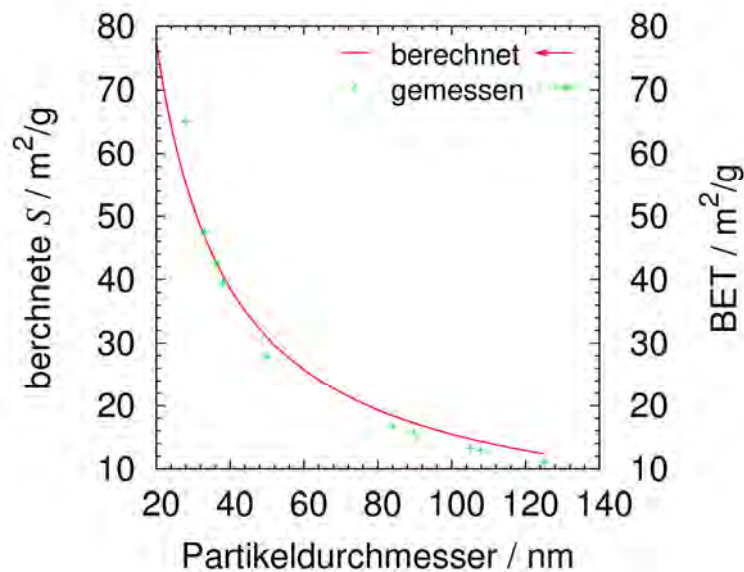


Abbildung 2.4: Berechnete spezifische Oberfläche  $S$  von Titandioxid im Vergleich mit den BET - Daten von Kobayakawa *et al.*, 1990<sup>[83]</sup>.

Eine große spezifische Oberfläche bewirkt, dass die Eigenschaften des Materials vor allem von seiner Oberfläche und nicht, wie beim Volumenmaterial, durch den inneren Aufbau bestimmt werden. Dies wirkt sich zum Beispiel auf die Lumineszenz von Zinkoxid aus, welches sogar als Volumenmaterial sowohl UV- und grüne Lumineszenz aufzeigt<sup>[84-86]</sup>. Das Nanomaterial weist eine stärkere durch Oberflächenstörungen bedingte, grüne Lumineszenz auf. Der Übersichtsartikel von Djurišić *et al.*, 2006<sup>[48]</sup>, zeigt die Abhängigkeit der Emission, die von grün über orange<sup>[87, 88]</sup> bis blau<sup>[89, 90]</sup> reichen kann<sup>[91]</sup>, von der Größe und Morphologie der Partikel.

## 2.2. Synthese von Halbleiternanopartikeln

Im Folgenden soll kurz auf die in der Arbeit verwandte Möglichkeit des Kristallwachstums, die die Synthese möglichst kleiner, kristalliner Oxidpartikel ermöglicht, eingegangen werden, vgl. Punkt 4.1. Für eine detaillierte Beschreibung insbesondere der speziellen Eigenschaften und Synthesebedingungen wird auf die zitierte Literatur verwiesen, insbesondere auf das ausführliche Werk von Joivet *et al.*, 2000<sup>[92]</sup>. Prinzipiell können nanometerskalige Materialien durch die Zerkleinerung größerer<sup>[93]</sup>, top down, oder durch das Verbinden kleinerer Vorstufen<sup>[94]</sup>, bottom up, hergestellt werden. Es wird die ausschließlich Anwendung findende Route über die kolloidale Synthese und Kristallisation der Vorstufen beschrieben. Sie setzt sich aus vier Punkten zusammen, dem Mischen von mindestens zwei Flüssigkeiten, der Übersättigung, der Keimbildung, dem Partikelwachstum und letztendlich sehr häufig einer Agglomeration. Fundamental ist eine schlagartige Keimbildung mit einer separaten, diffusionskontrollierten Wachstumsphase<sup>[95]</sup>. Dadurch können Partikelgrößen materialabhängig in einen weiten Bereich hergestellt werden, welche eine schmale Teilchengrößenverteilung, eine gute Kristallinität, eine kontrollierbare Oberflächenmodifizierung etc. aufweisen.

### 2.2.1. Keimbildung

Für die Keimbildung und ein Wachstum ist es notwendig, dass die Konzentration der Vorstufen oberhalb der Sättigung, das heißt deren Löslichkeit, liegt. Daher muss die Lösung frei von Fremdkeimen sein, um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern. Wenn dies nicht der Fall ist, findet heterogene Keimbildung statt. Heterogene Keimbildung liegt auch zum Beispiel dann vor, wenn aus der übersättigten Lösung das Wachstum an einem Impfkristall stattfindet. Als Beispiel sei das Czochralski-Verfahren genannt, bei dem große Silizium-Einkristalle durch Zuhilfenahme kleinerer aus Schmelzen gezogen werden. Die in dieser Arbeit verwandten Metalloxide werden grundsätzlich durch Heißinjektion hergestellt. Aus einer schlagartigen Erzeugung einer starken Übersättigung, durch die Injektion der Vorstufen, resultiert ein schneller Verbrauch der Monomere (Precursoren, bzw. Nullladungskomplexe, ...) und folglich ein rascher Abbruch der Keimbildung<sup>[95]</sup>. Dadurch wird die Abtrennung der Wachstumsphase gewährleistet. Daneben gibt es noch die sogenannte Aufheizmethode, bei der beispielsweise das Fällungsreagenz durch die thermische Zersetzung von Vorstufen, wie z.B. die Urotropin-Zersetzung zu Ammoniak und Harnstoff, gebildet wird.

### 2.2.2. Wachstum und Ostwald- Reifung

Bei der Ostwald- Reifung handelt es sich um einen diffusionskontrollierten Prozess, bei dem größere Kristallite auf Kosten kleinerer wachsen. Bedingt ist der Prozess dadurch, dass größere Teilchen thermodynamisch begünstigt sind, da sie ein geringeres Verhältnis der Ladung zur Oberfläche besitzen. Dieser kolloidchemische Reifungsprozess wurde von Wolfgang Ostwald 1900 entdeckt und nach ihm benannt. Dieser ist der Sohn des Universalgelehrten, Philosophie und Chemie, und Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald<sup>[96-98]</sup>. Auch kann ein Umbau der Kristallstruktur erfolgen, so dass die gebildeten Partikel sich in einem thermodynamischen Minimum befinden. Zwingend notwendig ist eine ausreichende Mobilität bzw. Löslichkeit der Bausteine, z.B. der Ionen in dem Lösungsmittel. Als Beispiel für einen thermodynamisch ungünstigen Zustand, der zu einem günstigen transformiert wird, sei das Titandioxid genannt. Bei diesem entsteht durch eine basische Fällung zuerst das kinetisch begünstigte Anatas, das sich durch einen Reifungsprozess in das thermodynamisch günstigere Rutil umwandelt<sup>[21, 23, 32, 99]</sup>.

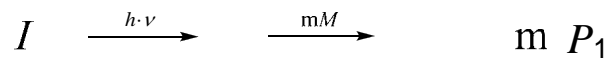
Die Ostwaldreifung ist für eine Synthese, die zu einer hohen Anzahldichte von nanoskaligen Partikel führen soll, ungünstig. Sie kann unterdrückt bzw. vermieden werden, wenn man den Lösungs- und Diffusionsschritt, beispielsweise durch Temperaturerniedrigung, reduziert. Ein weiteres Vorgehen ist beispielsweise, dass man mit wenig polaren Dispersionsmittel arbeitet und dafür Sorge trägt, dass die entstehenden Partikel eine hinreichende Ladung zeigen. Problematisch kann dabei sein, dass die Vorstufen meist polar sind und sich demnach im Medium schlecht lösen. Dies wirkt sich auf die Anzahl der Primärkristallite negativ aus.

Wenn die Ostwald- Reifung zu vernachlässigen ist, hängt die Wachstumsgeschwindigkeit von der spezifischen Oberfläche, Gleichung 2.2, und deren Ladung ab. Da die größeren Partikel eine kleinere spezifische Oberfläche haben, wachsen sie langsamer als die wenig später gebildeten Kristallkeime, so dass letztendlich eine homogene, nahezu ideal monodisperse Kristallitgrößenverteilung erreicht wird. Die zusätzlichen Aufladungseffekte der Anlagerung von weiteren Bausteinen, und die Verarmung an selbigen, bedingen eine von der Temperatur, von eventuellen Zusätzen, von der Reaktionszeit und vom Solvenz abhängige Partikelgröße, vgl. Punkt 4.1 und 4.2.1.

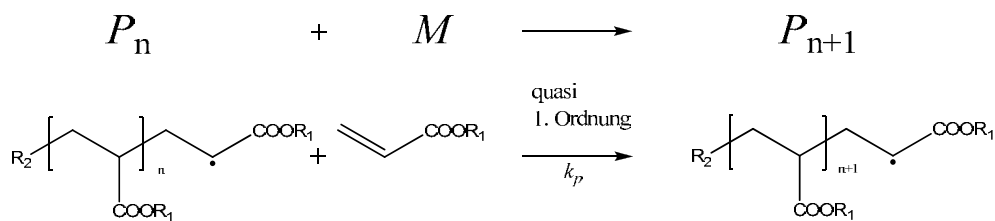
### 2.3. Einführung in die durch Licht initiierte, freie radikalische Polymerisation

Da die Polymerisation ein wichtiger Kernaspekt dieser Arbeit ist, soll sie im folgenden Abschnitt erläutert werden. Die radikalische Polymerisation kann in vier Reaktionen unterteilt werden, die Initiation, das Kettenwachstum, der Abbruch und der Ketten-transfer bzw. Radikaltransfer<sup>[100]</sup>, Abbildung 2.5.

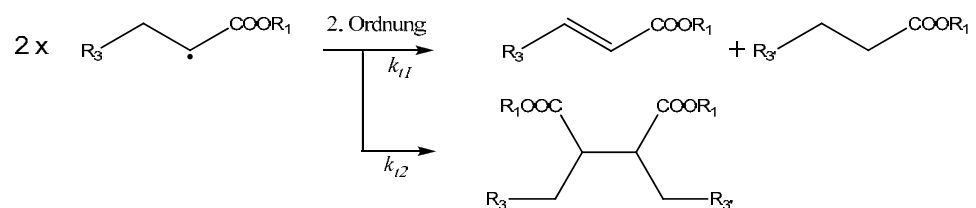
Initiation:



Kettenwachstum:



Abbruch:



Kettentransfer (z.B. H-):

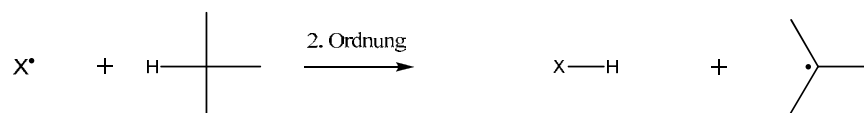


Abbildung 2.5: Initiation, Kettenwachstum, Abbruch und Radikaltransfer als wichtigste Schritte bei einer radikalischen Polymerisation. Die Initiation beinhaltet eine allgemeine Darstellung der Initialisierungsschritte.

Die Initiation ist die Erzeugung der Startradikale, die dann durch Reaktion mit Monomermolekülen eine radikalische Kettenreaktion anstoßen, die durch verschiedene Reaktionen zum Abbruch kommen kann. Da die klassische Initiation durch den Einsatz der Nanoinitiatoren ersetzt werden soll, ist die Erzeugung der Radikale besonders hervorzuheben.

#### 2.3.1. Klassische Photoinitiation

Die klassische Anregung erfolgt mittels chromophorer, organischer Moleküle. Dieses lässt sich an einem Jablonski-Diagramm veranschaulichen, vergleiche Abbildung 2.6. Ein Molekül im elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) adsorbiert ein Photon der

entsprechenden Wellenlänge, um in seinen angeregten Singulettzustand ( $S_1$ ) zu gelangen. Chromophore können dann durch Verlust der Schwingungsenergie in Form von Wärme und Fluoreszenz in ihren elektronischen Grundzustand zurückkehren.

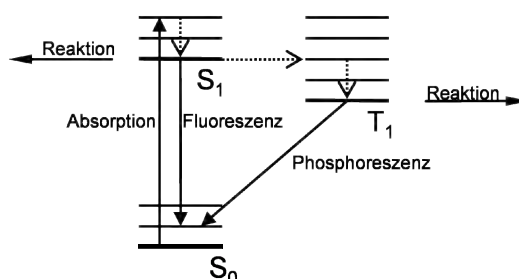
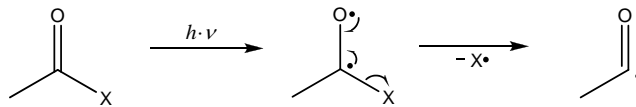


Abbildung 2.6: Jablonski- Diagramm eines chromophoren Systems, das die Möglichkeiten, die die Photoanregung ermöglicht, zeigt<sup>[100]</sup>.

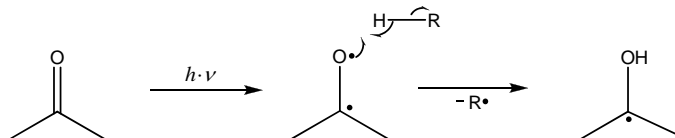
Diese Desaktivierung verläuft sehr schnell ( $10^{-9}$  s<sup>[3]</sup>), wohingegen eine Reaktion, wie z.B. die Anlagerung einer Monomereinheit oder die thermische Desaktivierung, um die  $10^{-3}$  s bedarf. Initiatoren, die einen großen Anteil an intersystem crossing zeigen, haben günstigere Eigenschaften. Durch diesen Übergang in einen Triplettzustand ( $T_1$ ) erhöhen sich die Verweilzeiten im elektronisch angeregten Zustand, und damit die möglichen Reaktionen. Prinzipiell kann diese photoangeregte Komponente über verschiedene Wege Startradikale erzeugen. Zum einen kann eine kritische Aktivierung<sup>[101]</sup>, d.h. eine Übertragung der Überschussenergie auf die schwächste Bindung, zu deren Bruch führen,  $\alpha$ - Spaltung in Abbildung 2.7. Hauptsächlich fragmentierende Radikalstarter werden in der Farbentechnik als Initiatoren erster Generation bezeichnet<sup>[3]</sup>. Die Initiatoren, die nicht überwiegend zu Spaltungsprodukten führen, werden als Radikalstarter zweiter Generation bezeichnet. Nach Abbildung 2.7 benötigt ein solcher Prozess einen zusätzlichen Reaktionspartner, der entweder nur ein Proton, oder in einem sequenziellen Schritt ein Elektron und ein Proton überträgt. Häufig werden Alkylamine als Protonen- und Elektronendonatoren eingesetzt. Die Erfassung aller Einzelschritte ist sehr komplex, daher wird die Reaktionsgeschwindigkeit  $R_i$  als die Summenreaktionsgeschwindigkeiten der Einzelschritte bis zum Anstoß der Kettenreaktion definiert. Sie ist von der Bestrahlungsleistung, von der Bestrahlungsenergie und auch von der chemischen Natur des Initiators selbst und der des Systems abhängig. Die primären Initialisierungsradikale müssen, um eine Kette anzustoßen, eine hinreichend lange Lebensdauer haben. Da es sich ebenfalls um zumeist kohlenstoffzentrierte, organische Radikale handelt, unterliegen sie den

gleichen Abbruchreaktionen wie die Fortpflanzungsradikale, vgl. Punkt 2.3.2 und Abbildung 2.5.

### $\alpha$ -Spaltung



### Protonentransfer:



### Elektronen und Protonentransfer:

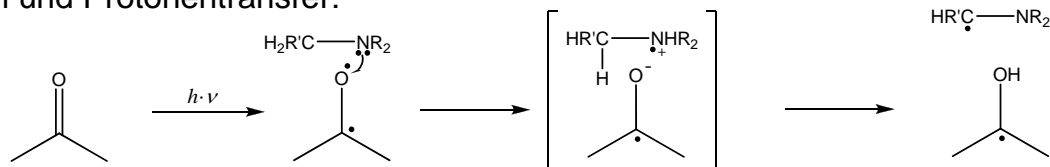


Abbildung 2.7: Initialisierung über  $\alpha$ - Spaltung, Protonen- und kombinierter Elektronen- und Protonentransfer. Radikalstarter der 2. Generation, wie ITX reagieren ausschließlich nach einer oder beiden der unteren Reaktionen

Die Radikalstarter werden grundsätzlich im Vergleich zum Bedarf im vielfachen Überschuss zugegeben, um eine Härtung zu gewährleisten. Bei einem lösungsmittelfreien System, das aus monomeren und oligomeren Acrylsäureestern besteht, werden 2 bis 10 wt.-% eingesetzt. Der Verbrauch eines klassischen Radikalstarters liegt bei weniger als 10 %<sup>[2]</sup>, d.h. es sind noch ca. 90 % unreaktierter Starter nach dem Härtungsprozess vorhanden. Diese Tatsache ist die Ursache für mögliche bzw. wahrscheinliche Migrationen von tendenziell gesundheitsschädlichen Substanzen, z.B. in das Verpackungsgut, vgl. Abschnitt 1. Dies ist der Grund für die Notwendigkeit eines alternativen Härtungssystems, vor allen bei Lebensmittelverpackungen.

### 2.3.2. Abbruch-, Terminationsreaktion

Im Allgemeinen tragen aufgrund der Konzentrationsverhältnisse die Reaktionen der Fortpflanzungsradikale untereinander zum Abbruch der Radikalkette bei. Dies kann zum einen die Disproportionierung zweier Fortpflanzungsradikale unter Bildung eines Oligomers ohne Doppelbindung und eines mit reaktiver Gruppe führen, vgl. Abbildung 2.5. Zum anderen können sich die beiden Fortpflanzungsradikale zu nur einem unreaktiven Oligomer, mit der Summe der Monomereinheiten beider Radikale, verbinden. Im stationären Zustand sind die Bildungsgeschwindigkeit  $R_i$  und die

Terminationsgeschwindigkeit  $R_t$  der Fortpflanzungsradikale gleich groß, das heißt die Radikalkonzentration ist zeitlich konstant, da so viele Radikale gebildet, wie verbraucht werden, vgl. Radikalbilanz (Gleichung 2.4). Durch die Initiation wird bei Bestrahlung eine Radikalkonzentration im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  M erzeugt<sup>[102]</sup>. Bei solch niedrigen Konzentrationen ist eine Termination der Initiatorradikale untereinander auszuschließen.

### 2.3.3. Kettenwachstum und Polymerisationskinetik

Die irreversible Wachstumsreaktion lässt sich anhand des Modells der idealen Polymerisationskinetik<sup>[103]</sup> beschreiben. Sie führt zu einem einfachen Zusammenhang für die Bruttofortpflanzungsgeschwindigkeit  $R_{brutto}$ ,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P] \cdot [M] = R_{brutto} \quad (2.3),$$

mit der Konzentration der Fortpflanzungsradikale  $[P]$  und der der Monomere  $[M]$ . Da die Monomerkonzentration hoch ist, wird dieses Geschwindigkeitsgesetz zu einem quasi erster Ordnung, welches nur durch die Konzentration der Fortpflanzungsradikale bestimmt wird. Als Vereinfachung wird bei der idealen Polymerisationskinetik unter anderem angenommen, dass Monomere einzig durch das Wachstum verbraucht werden, die Molmasse der Fortpflanzungsradikale keinen Einfluss hat, ein Abbruch nur durch die Desaktivierung zweier Polymerketten erfolgt, die Konzentration der primären Initialisierungsradikale konstant ist (z.B. kontinuierliche Bestrahlung ohne Verbrauch) und die Umgebungsparameter, wie insbesondere die Viskosität, sich nicht ändern. Daher hat diese Geschwindigkeit für sehr geringe Umsätze einen linearen Verlauf mit der Zeit<sup>[100]</sup> (quasi 1. Ordnung), d.h. nur dann ist die Radikalbilanz  $B_p$  der Fortpflanzungsradikale im stationären Zustand,

$$B_p = \frac{d[P]}{dt} = R_i - R_t = R_i - k_t \cdot [P]^2 \approx 0 \quad (2.4).$$

Die Summe aller Abbruchgeschwindigkeitskonstanten ergibt die totale Abbruchgeschwindigkeitskonstante  $k_t$ . Im Rahmen dieser Arbeit ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Umsätzen von lösungsmittelfreien, inhibitorenthaltenden Monomeren, bzw. Monomermischungen relevanter. In diesem Fall wird zuerst der Inhibitor, der die Autopolymerisation während der Lagerung verhindert, umgesetzt, vgl. Punkt 2.3.4, es findet kein signifikanter Monomerverbrauch statt, Abbildung 2.8. Nach der Initialisierungsphase nimmt die Bruttobildungsgeschwindigkeit  $R_{brutto}$



systemabhängig stark zu. Ursächlich dafür ist vor allem die Änderung der Viskosität, die sich in der Radikalbilanz zuerst auf die Abbruchreaktion auswirkt, da die Terminationsreaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung erfolgt, vgl. Abbildung 2.5. Das heißt, es bilden sich viel mehr Startradikale, wachsende Ketten, als Abbrüche stattfinden, die Monomerverbrauchsgeschwindigkeit  $d[M]/dt$  steigt daher sehr stark an, Abbildung 2.8.

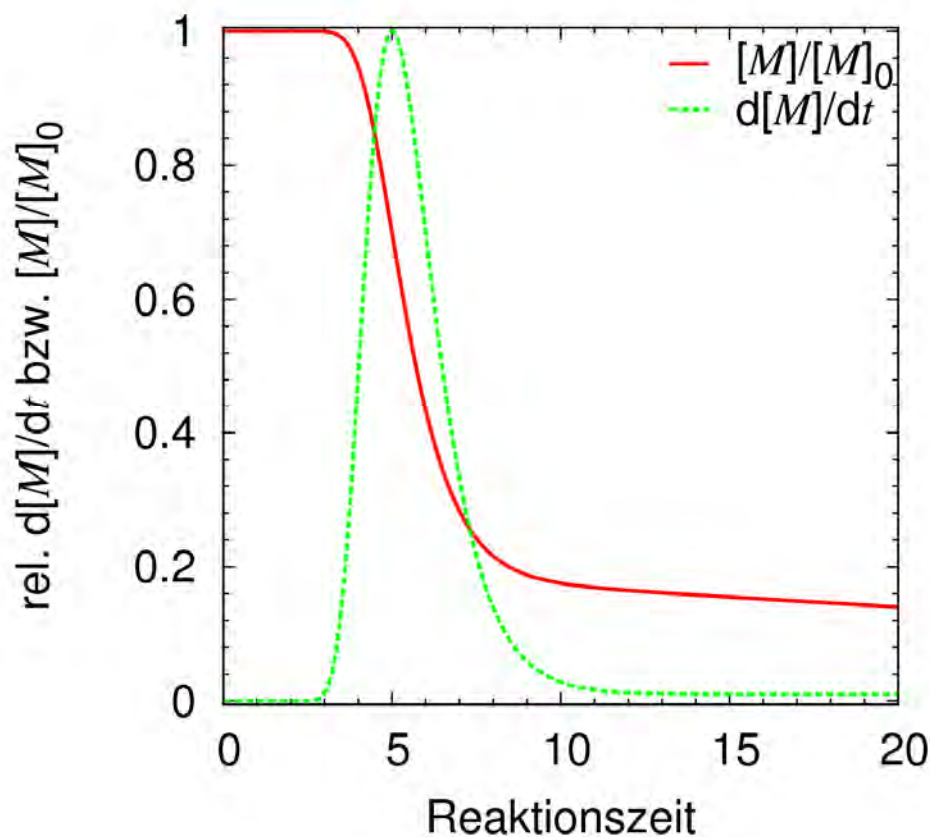


Abbildung 2.8: Beispielhafter Verlauf des Monomerverbrauches und der Monomerverbrauchsgeschwindigkeit bei einer inhibierten lösungsmittelfreien Polymerisation (mit linearer Nachhärtung)<sup>[2]</sup>.

Dieser Effekt ist als Gel-, Trommsdorff-, Romsdorff-, Norrish- oder Norrish-Smith-Effekt bekannt<sup>[103]</sup>. Erhöht sich die Viskosität weiter, wirkt sich dies direkt auf die Bruttofortpflanzungsgeschwindigkeit aus. Zuerst werden die Beweglichkeiten der höhermolekularen Fortpflanzungsradikele und damit deren Reaktionsgeschwindigkeiten so weit reduziert, bis schließlich das gesamte System zum Erstarren kommen kann<sup>[103]</sup>. In Abbildung 2.8 übersteigt die Monomerverbrauchsgeschwindigkeit  $d[M]/dt$  das Maximum und nähert sich asymptotisch gegen Null an. Die Radikale sind dann in einen glasartigen Zustand, im Käfig ihrer Nachbarn<sup>[104]</sup> gefangen. Dieser Effekt wird als Glaseffekt bezeichnet, dabei hat das System eine definierte Nah- aber keine

Fernordnung, d.h. es ist nicht kristallin aber gleichzeitig auch nicht vollständig ungeordnet. Die reale Reaktionskinetik ist sehr komplex, lässt sich aber relativ leicht mit den getroffenen Annahmen, s.o., auf dem Monomerverbrauch reduzieren, welcher beispielsweise durch Raman- Messungen bestimmbar ist. Aus der Bruttofortpflanzungsgeschwindigkeit, Gleichung 2.3, ergibt sich unter den Vereinfachungen, dass eine konstante Konzentration der Propagationsradikale  $[P]$ , Gleichung 2.4, vorliegt, für eine Zeitpunkt  $t$ ,

$$[M]_r(t) = [M_0] - [M_0] \cdot \exp(-k_r(t)) \quad (2.5).$$

Die Konzentration der Propagationsradikale  $[P]$ , die sich auf die Radikalbilanz, Gleichung 2.4, und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken, sowie Ihre Abhängigkeit von der Matrix, sind in der zeitabhängigen Funktion  $k_r(t)$  zusammengefasst. Der oben beschriebenen Verstärkungs-, Geleffekt und der Abschwächungs-, Glaseffekt lassen sich mittels einer Verschiebung um  $t_{1/2}$  durch eine einzige exponentielle Beschreibung der zeitabhängigen Funktion  $k_r(t)$ ,

$$\ln(k_r(t)) = -k \cdot (t - t_{1/2}) \quad (2.6),$$

annähern. Wenn  $t < t_{1/2}$  ist, handelt es sich um eine exponentielle Zunahme der Fortpflanzungsradikale, wenn  $t > t_{1/2}$  um eine Abnahme. Kombiniert und vereinfacht man die beiden vorangehenden Gleichungen, 2.5, 2.6, ergibt sich die für Wachstums- bzw. Zerfallsprozesse genutzte Gompertz- Funktion<sup>[105-109]</sup>, Gleichung 11.13,

$$\frac{[M]}{[M_0]} = 1 - a \cdot \exp(-\exp(-k(t - t_{1/2}))) \quad (2.7).$$

Die Kurvendiskussion, Kapitel 11.1.4 und Abbildung 7.6, belegt, dass die Funktion in hinreichender Genauigkeit der Anpassung der Messdaten genüge tragen kann. Der maximale Umsatz kann aus thermodynamischen und kinetischen Gründen bei solchen Systemen niemals 100 % betragen. Bei Systemen mit geringer Verzweigungsbildung und niedriger Glasübergangstemperatur liegt bei hohem Monomerverbrauch noch eine ausreichende Beweglichkeit vor. So können auch höhere Umsätze bis nahe an hundert Prozent erreicht werden. Dazu sollte nicht nur die Verzweigungsbildung gering sein, sondern die Bindemittel selbst auch wenig polare Wechselwirkungen haben. Bei Acrylsäureestern sind die Polarität und die Anzahl an funktionellen Gruppen durch den Ester leicht zu steuern. Unpolare, langkettige Alkylesteracrylate zeigen eigenen Messungen zufolge Monomerumsätze nahe an 100%.

### 2.3.4. Inhibierung, Verzögerung und Spinfalle

Die Inhibierung, die Verzögerung wie auch die Reaktion mit einer Spinfalle sind als Spezialfälle einer Radikaltransferreaktion zu betrachten, vgl. Abbildung 2.5. Unter anderem ist die Lebenszeit der Produkte unterschiedlich. Inhibitoren und Spinfalle bilden unreaktive, langlebige Folgeprodukte, wohingegen die Verzögerungsreagenzien ein Radikal bilden, das noch, aber zeitlich verzögert, an der Kettenreaktion teilnimmt. Der Übergang ist daher fließend. Die Spinfalle ist ein Inhibitor, der immer zu einem möglichst definierten, radikalischen Produkt führt. Dabei reagiert das Fortpflanzungsradikal beispielsweise mit einer Nitrosogruppe unter Bildung eines Radikals, dessen Lebenszeit länger ist als die Zeit, bis zu der das System abreagiert ist<sup>[110-114]</sup>. So kann zum Beispiel die in dieser Arbeit verwandte Spinfalle 3,4,6-Tertbutylnitrosobenzol aufgrund sterischer Hinderungen nur zu einem definierten Anilino- bzw. Nitroxylradikal reagieren<sup>[110, 113, 115, 116]</sup>, vgl. Abbildung 2.9.

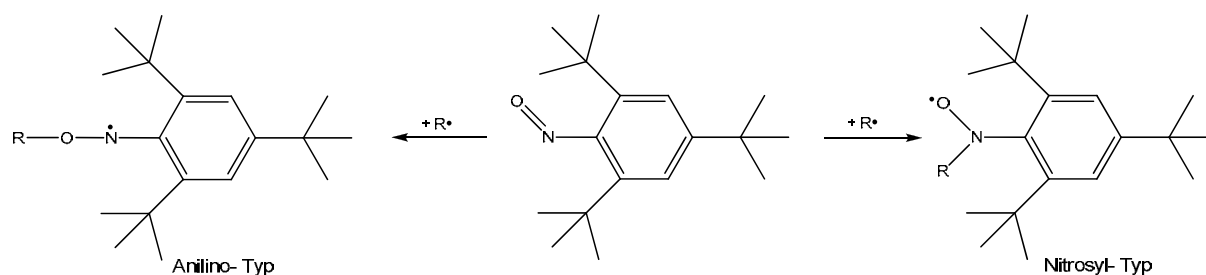


Abbildung 2.9: Abfangreaktion der Spinfalle 3,4,6-Tri-Tertbutylnitrosobenzol<sup>[100]</sup>. Sie reagiert vor allem mit Alkylradikalen zum Nitrosyl-, rechts, oder zum Anilino-radikal, links.

Viele Inhibitoren können mehr als ein Radikal verbrauchen. Mit dem als Lagerstabilisator verwandten 3,5-Di-Tertbutylcatechol reagieren bis zu zwei Fortpflanzungsradikale zu mehreren langlebigen, zum Teil nicht radikalischen Folgeprodukten, vgl. Punkt 5.1 und Abbildung 5.2. Neben diesen Hydrochinon-Derivaten sind auch noch Sauerstoff und aromatischer Nitrokomponenten als Inhibitoren für diese Arbeit wichtig. Die Reaktion der Fortpflanzungsradikale mit Sauerstoff ist sehr schnell, wohingegen der Zerfall der Peroxide langsam verläuft, wodurch die Härtung deutlich verzögert bzw. verhindert wird<sup>[100]</sup>. Die Reaktion von aromatischen Nitrokomponenten konnte ebenfalls belegt werden. Bei einer Reduktion von Nitrobenzol bis zum Alkoxyamin werden beispielsweise vier Radikale verbraucht, Abbildung 2.10<sup>[2]</sup>.

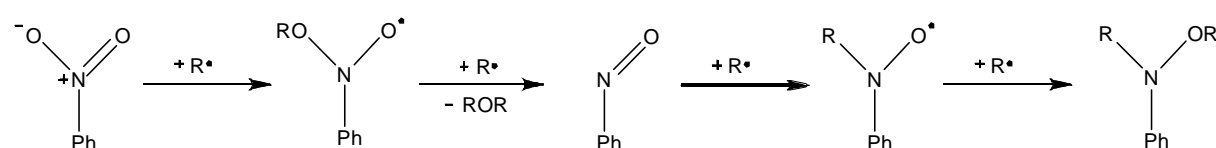


Abbildung 2.10: Bildung von Alkoxyamin bei der Reaktion von AIBN mit Nitrobenzol.

## 2.4. Grundlagen zur Detektion von Schwingungen

Bei dem durch die Raman- und die Infrarot- Spektroskopie detektierten Effekt handelt es sich um die Energieabsorption, bzw. -emission, die aus einem Schwingungsübergang beispielsweise von Molekülen resultiert. Neben den Schwingungen werden bei beiden auch Überlagerungen von Rotationen beobachtet. Sie sind jedoch energetisch so klein, dass sie nicht aufgelöst werden und nur die Schwingungsbanden verbreitern, vgl. Abbildung 2.11. Im Folgenden wird auf die Schwingungen von Molekülen eingegangen. Zum vertiefenden Studium wird vor allem auf die ausführlichen Werke von Ferraro *et al.*, 2003<sup>[117]</sup>, Hollas *et al.*, 1995<sup>[118]</sup>, und Günzler *et al.*, 1996<sup>[119]</sup>, wie auch das Tabellenwerk von Sokrates *et al.*, 1994<sup>[120]</sup>, verwiesen.

### 2.4.1. Grundlagen der Molekülschwingung

Die Schwingung von Atomkernen zueinander kann im Allgemeinen auf die Änderung der Lage der Kerne relativ zu ihrer mittleren Bindungslänge zurückgeführt werden. Die Bindungslänge resultiert aus einem Gleichgewicht aus anziehenden und abstoßenden Kräften (Federmodell). Eine Vielzahl von Schwingungen sind bekannt, beispielsweise die von horizontalen und transversalen Plasmonen, von Molekülen, von Ionen, etc.. Diese können zum Teil optisch angeregt werden. Die möglichen Übergänge können sehr anschaulich am Modell des zweiatomigen Moleküls<sup>[117]</sup> beschrieben werden, vgl. Abbildung 2.11.

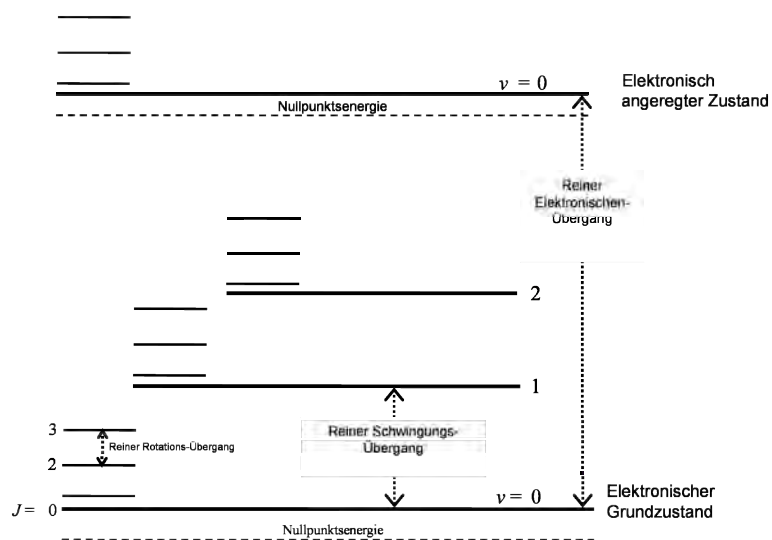


Abbildung 2.11: Energielevel eines zweiatomigen Moleküls. Die energetischen Abstände der elektronischen Zustände sind in Wirklichkeit sehr viel größer, die der Rotationszustände sehr viel kleiner als abgebildet.

Das bindende Molekül besteht im elektronischen Grund-, als auch im angeregten Zustand aus einem System, bei dem die einzelnen Schwingungsquantenzahlen  $\nu$  nur ganzzahlige, diskrete Werte, die größer oder gleich Null sein müssen, annehmen können. Die Oszillation des Moleküls ist gequantelt, folglich muss es entgegen der klassischen Annahme Zustände mit einer definierten Schwingungsenergie  $E_\nu$  besitzen, damit die Schrödinger-Gleichung erfüllt ist,

$$E_\nu = h \cdot \nu_0 \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - 2 \cdot x_e \cdot h \cdot \nu_0 \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2.8).$$

Der linear von der Quantenzahl  $\nu$  abhängige Term beschreibt den harmonischen Oszillator, dessen potentielle Energie  $V_{\text{harm}}$ ,

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 \quad (2.9),$$

von der Auslenkung um die Ruhelage  $x$  und der Kraftkonstanten  $k$ , die der des Hook'schen Federpendels entspricht, abhängig ist. Diese Parabel lässt keine Dissoziation des Moleküls zu, so dass zu deren Beschreibung eine zusätzliche Anisotropie der Potentialkurve berücksichtigt werden muss. Beim anharmonischen Schwingungsmodell kommt es in Abhängigkeit von der Größe der Anisotropiekonstanten  $x_e \ll 1$  zum Überwiegen des zweiten Terms von Gleichung 2.8. Diese Reduktion der Energiedifferenzen der einzelnen Schwingungsniveaus führt schließlich zu einem Kontinuum. Die potentielle Energie  $E_{\text{an}}$  dieses Systems kann durch das Morsepotential<sup>[101, 121]</sup>,

$$E_{\text{an}}(r) = D_e \cdot [1 - \exp(-\beta \cdot (r - r_e))]^2 \quad (2.10),$$

beschrieben werden. Der Vorfaktor  $D_e$  entspricht der Tiefe der Potentialmulde, bzw. der Dissoziationsenergie. Der  $\beta$ -Parameter,

$$\beta = 2 \cdot \pi \cdot \nu_0 \cdot \left(\frac{\mu}{2 \cdot D_e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11),$$

beinhaltet zusätzlich die reduzierte Masse  $\mu$  und die Schwingungsgrundfrequenz<sup>1</sup>  $\nu_0$ <sup>[121, 122]</sup>. Mit Hilfe dieser beiden Parameter lässt sich ebenfalls die Kraftkonstante der Bindung, also die Bindungsstärke berechnen,

$$k = (\pi \cdot h \cdot \nu_0)^2 \cdot \mu \quad (2.12).$$

Die Überlegungen für das zweiatomige Molekül gelten im Prinzip auch für  $N$ -atomige Moleküle.

---

<sup>1</sup> Zur Vermeidung der Verwechslung mit der Quantenzahl  $\nu$  wird sie mit einem Ypsilon dargestellt.

Die Vielzahl der scheinbar chaotischen Schwingungen werden aufgrund von Symmetrieüberlegungen auf eine begrenzte Anzahl von Normalschwingungen  $Z$  reduziert,

$$Z = 3 \cdot N - R - T \quad (2.13).$$

Diese entspricht den Freiheitsgraden des Moleküls, definiert durch die Anzahl der beteiligten Atome  $N$ , die sich unabhängig in 3 Raumrichtungen bewegen können, abzüglich der drei Translationsfreiheitsgrade  $T$  und der zwei bzw. drei Rotationsfreiheitsgrade  $R$  für die gestreckte bzw. gewinkelte Form. Der energetische Abstand der Schwingungszustände von  $\nu = 0$  zu  $\nu = 1$  liegt mit 200 bis 4000 Wellenzahlen im Bereich bzw. oberhalb der thermischen Anregung<sup>[121]</sup>. Bei 25°C ist die thermische Energie cirka 207 Wellenzahlen groß ( $25 \text{ meV} \approx 207 \text{ cm}^{-1}$ ). Da bei den Schwingungen aufgrund der vorherigen Überlegungen der niedrigste Zustand am stärksten besetzt ist, und im harmonischen Fall nur Übergänge mit  $\Delta\nu = \pm 1$  erlaubt sind, vgl. Punkt 2.4.2, können hauptsächlich Übergänge, die von diesem Niveau starten und im ersten enden, detektiert werden, vgl. Abbildung 2.13.

#### 2.4.2. Optischer Übergang, IR- Absorption

Damit ein Effekt beobachtet werden kann, muss ein Molekül mit dem Licht interagieren. Dieses besteht aus einer wellenförmigen, elektromagnetischen Feldkomponente. Das Molekül muss daher ein Dipolmoment besitzen, das sich mit der Bewegung entlang einer Normalkoordinate ändert, um mit dem oszillierenden Feld wechselwirken zu können. Entgegen der klassischen Elektrodynamik emittiert ein quantenmechanischer Oszillator nicht kontinuierlich eine Energie, die seiner Eigenfrequenz entspricht. Man nennt einen strahlungsinduzierten Übergang „erlaubt“, wenn seine Übergangswahrscheinlichkeit  $|R^{nm}|^2$  von Null verschieden ist, und „verboten“, wenn sie gleich Null ist. Diese wiederum ist abhängig vom elektrischen Dipolmoment  $\mu$ , so dass sich für die Übergangswahrscheinlichkeit die Gleichung,

$$|R^{nm}|^2 = (\psi_n^* \cdot \mu_x \cdot \psi_m)^2 + (\psi_n^* \cdot \mu_y \cdot \psi_m)^2 + (\psi_n^* \cdot \mu_z \cdot \psi_m)^2 \quad (2.14),$$

ergibt<sup>[118]</sup>. Die Wellenfunktionen  $\psi_n$  und  $\psi_m$  müssen orthogonal zueinander sein. Dies führt beim harmonischen Oszillator zur Auswahlregel  $\Delta\nu = \pm 1$ <sup>[123]</sup>. Wenn die energetischen Abstände eines besetzten Niveaus der Energie des eingestrahlt Lichtes entsprechen, ist die Resonanzbedingung und die Übergangswahrscheinlichkeit größer als Null.

## 2.4.2.1. IR- Messung mittels reduzierte Totalreflexion

Grundlage der H- ATR- Technik, engl. horizontal attenuated total reflectance, ist die Totalreflexion in einem horizontal eingebauten IR- transparenten Prisma auf dem sich die zu analysierende Probe befindet, vgl. Abbildung 2.12. Der Eintrittswinkel  $\theta_a$  des Strahls mit der Intensität  $I_0$  muss größer sein, als der kritische Winkel  $\theta_t$  der Totalreflexion des jeweiligen Materials. Dieser ergibt sich aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz, Gleichung 2.39, indem der Austrittswinkel  $\theta_b$  als  $90^\circ$  definiert wird, vgl. Abbildung 2.16,

$$\theta_t = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.15),$$

wobei  $n_1$  der Brechungsindex des optisch dichteren Mediums, des Prismas ist.

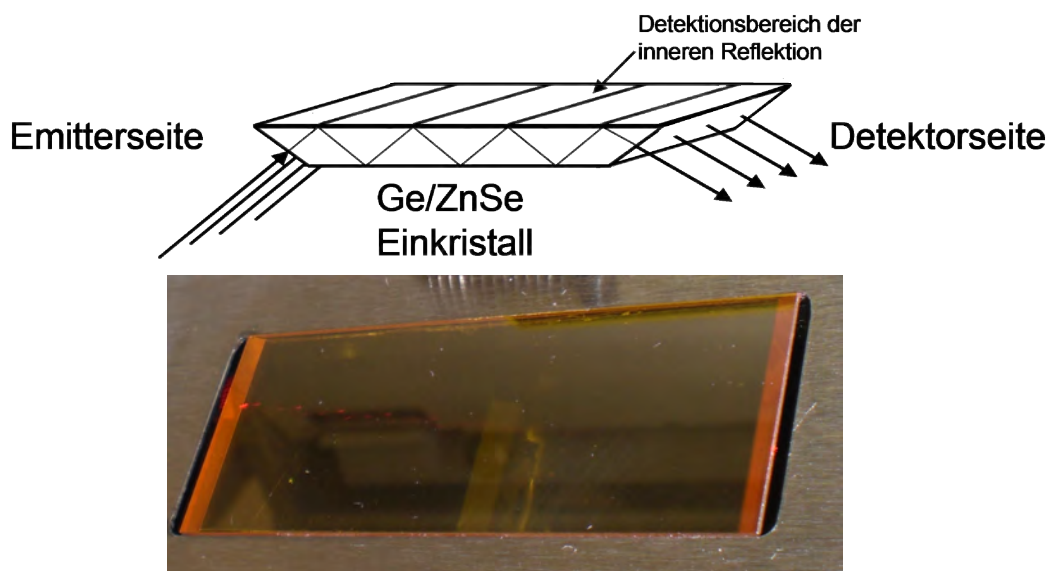


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung und Bild eines  $45^\circ$ - ZnSe- ATR- Kristalls. Zu erkennen sind die roten Reflexionen des Kalibrierungslasers des Interferometers.

Im Bereich der Totalreflexion dringt die schwindende Welle entgegen der klassischen Annahme eine definierte Tiefe in die Probe ein. Die Intensität der reflektierten Strahlung  $I_{ref}$  wird bei der Wellenlänge reduziert, bei der die Probe IR- Strahlung absorbiert. Die Eindringtiefe  $d_b$  des evaneszenten Feldes ist als die Länge zwischen der Kristall- Probe- Grenzfläche und dem Abstand definiert, an dem die Intensität der schwindenden Welle auf  $1/e$  abgesunken ist<sup>[124]</sup>,

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot \left( \sin^2 \theta_a - \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (2.16).$$

Die Intensität des Abschwächungseffektes nimmt mit sinkender Kontaktfläche ab. Dies ist vor allem bei festen Proben relevant. Daher werden sie häufig mit hohem Druck auf die Oberfläche des Kristalls gepresst, oder wie in unserem Fall, durch Lösungs- bzw. Dispersionsmittelentzug auf der Oberfläche eingedampft. Die Intensitätsabschwächung steigt mit der Anzahl der internen Reflektionen, da an jedem Punkt erneut Strahlung absorbiert wird. Verwendung finden vor allem Germanium- und Zinkselenid- Einkristalle. Diese sind für Wellenlängen aus dem mittleren Infrarot-spektrum, das von ca. 200 bis 4000 Wellenzahlen reicht, hinreichend transparent. Ebenso weisen sie einen sehr großen Brechungsindex auf. Damit liegen die Eindringtiefen z.B. von Ge mit  $n = 4$  und Zinkselenid mit  $n = 2,4$  beispielsweise gegen Toluol mit  $n = 1,494$  zwischen 0,32 bis 1,62 bzw. 1,71 bis 8,67  $\mu\text{m}$ .

### 2.4.3. Optische Streuung, Raman- Schwingungsdetektion

Neben den beschriebenen Absorptionseffekt kann elektromagnetische Strahlung auch z.B. an den Molekülen der Probe gestreut werden.

IR-Absorption	Rayleigh-Streuung	Stokes-Streuung	Anti-Stokes-Streuung
$E_{IR} = E_{\nu=1} - E_{\nu=0}$	$E_{Ry} = E_{vir}$	$E_{St} = E_{vir} - (E_{\nu=1} - E_{\nu=0})$	$E_{ASt} = E_{vir} + (E_{\nu=1} - E_{\nu=0})$

Abbildung 2.13: Schematische Energietermschema der IR- Absorption und der Streuprozesse.

Lord Rayleigh zeigte schon 1871<sup>[118, 125]</sup>, dass die Intensität  $I_s$  des elastisch an Objekten kleiner als etwa 50 nm, beispielsweise Luftmoleküle, gestreuten Lichtes im Zusammenhang mit der Wellenlänge  $\lambda$  steht,

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \cdot R^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda}\right)^4 \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}\right)^2 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^6 \quad (2.17).$$



Neben der  $\lambda^4$  Abhängigkeit beinhaltet sie die Brechzahl  $n$ , den Streuwinkel  $\theta$ , den Durchmesser der Streuer  $d$  und den Abstand vom Detektor  $R$ . Diese, auf die Wechselwirkung von Oszillatoren mit der elektromagnetischen Welle zurückzuführende, elastische Streuung wird ihm zu Ehren als Rayleigh- Streuung bezeichnet. Die Oszillatoren werden in ein virtuelles Niveau der Energie  $E_{Ry}$  angeregt und emittieren entsprechend einer Huygens'schen Kugelwelle der gleichen Energie  $E_{vir}$ , wie es in Abbildung 2.13 anschaulich zu erkennen ist. Diese Streuung ohne Energieübertrag wird als elastisch bezeichnet. Die inelastische Photonenstreuung wurde von Smekal 1923 vorhergesagt und 1928 von Raman und Krishmann experimentell bestätigt. Der Anteil dieser Streuung ist um den Faktor  $10^3$  bis  $10^4$  weniger intensiv als die Rayleigh- Streuung und unterteilt sich in zwei Bereiche. Die Emissionen, die um den Energieabstand zwischen dem nullten und dem ersten Schwingungsniveau vergrößert sind, werden als Anti- Stokes- Linien bezeichnet (Photonengewinnstreuung). Die Stokes- Streuungen sind folglich die Emissionen, deren Energien um selbigen Betrag erniedrigt sind (Photonenverluststreuung). Alle drei Streuungen lassen sich gemeinsam nach klassischen Methoden herleiten. Die elektromagnetische Welle des Laserlichtes der Kreisfrequenz  $\omega_0$  fluktuiert mit der Zeit  $t$  um die Feldstärke  $E_0$ ,

$$E = E_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \quad (2.18).$$

Bei einem zweiatomigen Molekül wird durch Bestrahlung eine Polarisation  $P$  induziert,

$$P = \alpha \cdot E = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \quad (2.19),$$

die proportional zur Feldstärke  $E$  ist. Die Proportionalitätskonstante wird als Polarisierbarkeit  $\alpha$  bezeichnet und ist abhängig von der Änderung der Kernlage  $q$  um die Gleichgewichtslage  $q_0$  mit der Schwingungskreisfrequenz  $\omega_m$ ,

$$q = q_0 \cdot \cos(\omega_m \cdot t) \quad (2.20).$$

Bei geringer Auslenkung der Amplitude ist die Polarisierbarkeit eine lineare Funktion bezüglich der Änderung der Kernlage,

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 \quad (2.21).$$

Kombiniert man Gleichung 2.19, 2.20 und 2.21 miteinander, ergibt sich für die Polarisation<sup>[117]</sup>,

$$P = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 \cdot E_0 \cdot [\cos((\omega_0 - \omega_m) \cdot t) + \cos((\omega_0 + \omega_m) \cdot t)] \quad (2.22).$$

Der erste Term entspricht dem oszillierenden Dipol, der die Rayleigh- Streuung emittiert. Der zweite Term gibt die Raman- Streuung wieder, wobei der um die Kernschwingungsfrequenz erniedrigte Betrag der Stokes- und der erhöhte Betrag der Anti- Stokes- Streuung entspricht. Im ersten Fall wird die Schwingung abgereggt und im zweiten Fall die Schwingung angeregt, vgl. Abbildung 2.13. Die Anregung ist aus statistischen Gründen, d.h. aufgrund der Besetzung, die bei Raumtemperatur vor allem beim ersten Schwingungsniveau  $\nu = 0$  höher ist, wahrscheinlicher. Damit eine inelastische Streuung eintritt, muss bei der Schwingungs- Raman- Spektroskopie sich der Polarisierbarkeitstensor, d.h. das induzierte Dipolmoment während der Schwingungsbewegung ändern. Im mehrdimensionalen Fall muss das Integral über die Normalkoordinaten  $q$ ,

$$[\alpha_{xx}]_{n,m} = \int \phi_n^*(q) \alpha_{xx} \phi_m(q) dq \quad (2.23),$$

der Wellenfunktionen  $\phi$  der Zustände  $m, n$  für eine der Richtung  $xx, yy, zz, xy, yz$ , oder  $xz$  ungleich Null sein, damit die Schwingung Raman- aktiv ist. Aus diesen Überlegungen und denen in Punkt 2.4.2 ergibt sich, wenn ein Molekül ein Inversionszentrum besitzt, dass Schwingungen entweder Raman- oder IR- aktiv sind<sup>[126]</sup>. Die Atome können bei einer Schwingung, die z.B. das Dipolmoment ändert, nicht simultan die Polarisierbarkeit ändern. Ansonsten gilt, dass polare Bindungen schwerer zu polarisieren sind, weshalb der Polarisierungstensor klein ist und damit das Raman- Signal ebenfalls klein ist. Wohingegen ein starkes IR- Signal vorhanden ist, wenn das Dipolmoment groß ist, d.h. die Bindung polar ist. Analoge Überlegungen führen bei Schwingungen unpolarer Gruppen zu genau entgegengesetzten Schlüssen. Daher sind der Einsatz IR- und Raman- Spektroskopie zur Erfassung der Molekülschwingungen komplementär zueinander.

## 2.5. Grundlagen der Elektronen Spin Resonanz Spektroskopie, ESR

Die Elektronen- Spin- Resonanz- (ESR-) bzw. Elektronen- Paramagnetische- Resonanz- (EPR-) Spektroskopie stellt eine etablierte Untersuchungsmethode dar, deren Anwendungsmöglichkeit von der Gasphase über Lösungen und bis hin zu Festkörpern reicht<sup>[127-130]</sup>. Die ESR- Spektroskopie ist der kernmagnetischen Resonanz- Spektroskopie (NMR-) vom Anregungsprinzip recht ähnlich. Da bei der ESR- im Vergleich zur NMR- Methode die ungepaarten Elektronen im Vordergrund stehen, können durch Anwendung dieser Methode die elektronische und geometrische Struktur von Verbindungen, die Dynamik, die Konzentration und die Lebensdauer

von Radikalen bestimmt werden. Vor allem aber dient sie zur Identifikation der paramagnetischen Spezies. An diesen Punkt stößt die ESR- Spektroskopie aber auch an ihre Grenzen, da sie nur Radikale identifizieren kann, die eine hinreichend lange Lebensdauer haben. Die wichtigsten Probenklassen sind Sauerstoff und Stickoxide, Nebengruppenmetallionen, Systeme mit Leitungselektronen und stabile freie Radikale, wie zum Beispiel Nitroxide, vgl. Abschnitt 2.3.4. Die ESR- Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Messmethode, d.h. sie beeinflusst das System nicht nachhaltig und hat eine Nachweisgrenze von ca.  $10^{-9}$  M. Damit ist sie in der Lage mit hinreichendem apparativem Aufwand eine zeitliche Auflösung bis hin zu 100 ns bis 10 ns<sup>[128]</sup> zu realisieren. Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem an der Identifikation der Radikale und am Signalverlauf Interesse besteht, wird auf die dafür notwendige Theorie eingegangen, zur vertiefenden Studie wird das Werk von Weil *et al.*, 1994<sup>[131]</sup>, und das bekannte Skript von Jeschke, 1998<sup>[128]</sup>, empfohlen. Eine Übersicht der wichtigsten Wechselwirkungen ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Zu erkennen ist, dass alle Übergänge sehr viel weniger Energie benötigen, als die thermische Energie bei Raumtemperatur zur Verfügung stellt.

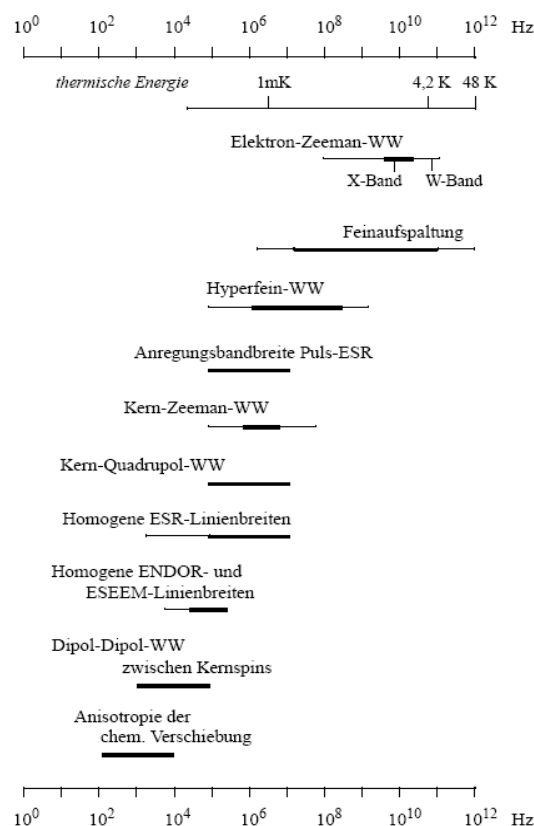


Abbildung 2.14: Übersicht und Größenordnung der Wechselwirkungen in der ESR-Spektroskopie<sup>[101]</sup>.

### 2.5.1. Der ungepaarte Spinzustand und die magnetische Resonanz

Die gebundenen Elektronen besitzen neben einem Bahnmoment  $\vec{l}$  ebenfalls ein Spinmoment  $\vec{s}$ . Aufgrund des Bahnmomentes lassen sich die Aufspaltungen von Linien im optischen Spektrum beim Anlegen eines Magnetfeldes erklären. Diese wurden erstmals 1896 beschrieben. Sie wird nach ihrem Entdecker als Zeeman-Aufspaltung bezeichnet.

Zugleich treten aber auch noch zusätzliche anormale Aufspaltungen auf, die erst ca. 30 Jahre später durch den Versuch von Stern und Uhlenbeck aufgezeigt und erklärt werden konnten. Ihre grundlegenden Experimente zeigten, dass das magnetische Moment der Elektronen  $m_s$  im Magnetfeld nur diskrete Orientierungen einnehmen kann. Uhlenbeck schloss daraus, dass die bis dato unbekannte Spinquantenzahl  $s$  des Elektrons die Effekte bewirkt.

Sie charakterisiert den „Eigendrehimpuls“ des Elektrons  $\vec{s}$ ,

$$|\vec{s}| = \hbar \cdot \sqrt{s \cdot (s + 1)} \quad (2.24),$$

wobei es sich um einen quantenmechanischen Drehimpuls handelt, für den es kein klassisches Analogon gibt. Wie bei jedem Drehmoment ist auch das der Spins mit einem magnetischen Moment verknüpft, dessen Vektor in die gleiche Richtung zeigt. Aus Dirac's relativistischer Quantenmechanik folgt, dass die Magnetquantenzahl der Spins  $m_s$  nur die Werte  $\pm \frac{1}{2}$  annehmen kann<sup>[118]</sup>. Bringt man das ungepaarte Elektron in ein Magnetfeld  $B$ , führt dies zu einer Aufhebung der energetischen Entartung der beiden Spinzustände, vgl. Abbildung 2.15,

$$E = m_s \cdot \mu_B \cdot B \cdot g_e = m_s \cdot 9,285 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} \cdot B \quad (2.25).$$

Dieser Effekt wird als Elektronen- Zeeman- oder auch anormaler Zeeman- Effekt bezeichnet. Für die erlaubten Übergänge ist nur  $\Delta m_s = 1$  möglich. Der  $g_e$ - Wert des freien Elektrons, bzw. Landé- Faktor, ist ein Korrekturfaktor, der einen relativistischen Effekt wiedergibt. Er wird experimentell mit 2.002319277 bestimmt, kann aber auch aus einer Theorie der Elementarteilchen berechnet werden. Bei der ESR- Spektroskopie folgt aus einer Magnetfeldstärke von 0,35 Tesla für die Anregung vom Zustand  $m_s = -\frac{1}{2}$  zum Zustand  $m_s = +\frac{1}{2}$  eine Frequenz im Mikrowellenbereich von um die 9,51 GHz, die der des X- Bandes eines Radars entspricht. Bei der NMR- Spektroskopie werden für vergleichbare Kernspinübergänge Radiofrequenzen im MHz-Bereich benötigt, Abbildung 2.15.

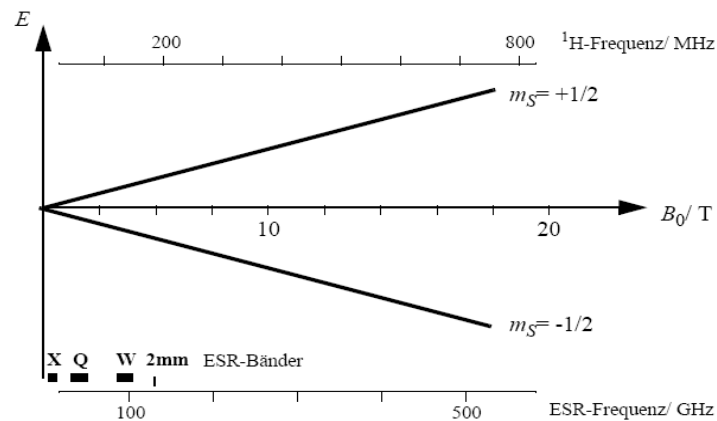


Abbildung 2.15: Auftragung der Elektronen- bzw. Kernspinaufspaltung in der ESR bzw. NMR-Spektroskopie gegen die Magnet- und die Radio- bzw. Mikrowellenfeldstärke<sup>[101]</sup>. Zu erkennen ist, dass die Kernspinaufspaltung eine größere Wellenlänge benötigt.

### 2.5.2. Magnetische Resonanz in chemischer Umgebung

Durch die Bindung des Elektrons an ein Atom wird der  $g_e$ -Faktor zum stoffspezifischen  $g$ -Faktor (Tensor) des gebundenen Elektrons. Dies hat seine Ursache in dem Kraftfeld, das aus den Drehmomenten resultiert, das von den unterschiedlichen Atomen respektive Orbitalen sich auf das ungepaarte Elektron auswirkt. Die Absorption erfolgt bei Resonanz mit der Anregungsfrequenz,

$$\nu_L \cdot h = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (2.26),$$

der Lamor-Frequenz  $\nu_L$ . Bei kohlenstoffzentrierten Radikalen ist der so gemessene  $g$ -Wert grundsätzlich sehr nahe am Landé-Faktor, da nur geringe Auswirkungen der Spin-Bahnkopplung zu erwarten sind. Wichtiger, vor allem für die Identifikation, ist die Hyperfeinkopplung  $a$  mit den Kernspins  $I \neq 0$ , die zu einer Änderung der lokalen Magnetfeldstärke  $B_{lok}$  führen,

$$B_{lok} = B + a \cdot m_I \quad (2.27).$$

Für die Möglichkeiten der Magnetquantenzahl der Kernspins  $m_I$  gilt,

$$m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I \quad (2.28).$$

Im isotropen Fall sind nicht alle Übergänge der Kombinationen der Elektronenspins mit den Kernspins erlaubt, nur die bei denen die Kernspinzustände sich nicht ändern  $\Delta m_I = 0$ . Aus der Anzahl  $N$  der Kerne, die dem Orbital, in dem sich das freie Elektron befindet, benachbart sind, lässt sich die Anzahl  $n_e$  der erlaubten Übergänge berechnen,

$$n_e = \prod_K^N (2 \cdot I_K + 1) \quad (2.29).$$

Dieses Aufspaltungsverhalten ist dem der NMR- Spektroskopie sehr ähnlich. Die Zahl der Übergänge kann durch die Existenz von bei den Messbedingungen äquivalenten Kernen reduziert werden. So sind beispielsweise die drei Protonen einer dem Radikal benachbarten Methylgruppe bei Raumtemperatur als ein einziger Kern zu betrachten. Die Verhältnisse der Intensitäten resultieren aus der Anzahl der möglichen Übergänge gleicher Energie, mathematisch entspricht die Intensitätsverteilung bei einem  $I_K = \frac{1}{2}$  System dem Pascal'schen Dreieck.

### 2.5.3. Signalerfassung und Signalform bei der ESR- Spektroskopie

Da die Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen, Abbildung 2.14, viel kleiner ist als die thermische Energie, können bei der ESR- wie bei der artverwandten NMR- Spektroskopie keine direkte Absorptionsmessung der elektromagnetischen Strahlung durchgeführt werden. Detektiert werden daher die Besetzungsunterschiede zwischen dem angeregten und dem nicht angeregten Spinzustand. Zur Erfassung nutzt man eine sogenannte resonante Anregung des resonanzüberhöhten Mikrowellenfeldes. Häufig arbeitet man dabei mit Reflexionskavitäten, d.h. Hohlräumen, deren Abmessung in der Größenordnung der Wellenlänge des Wechselfeldes liegen. Bei X- Band- Spektrometern,  $\lambda = 3,15$  cm, sind die Maße typischerweise  $\frac{1}{2} \times b \times \lambda$ . Es kommt bei exakter Abstimmung, d.h. einer kritischen Kopplung, zur Ausbildung einer stehenden Welle, die in Abwesenheit eines Wechselstromwiderstandes zu einer unendlichen Überhöhung des Feldes führt. Dieser Aufbau lässt die Messung von minimalen Änderungen der Mikrowellenenergie zu. Aus dem geringen Energieaustausch, resultierend aus dem Wechselstromwiderstand, der sich aus einem Ohm'schen  $R$  und einem induktiven Anteil  $L$  zusammensetzt, lässt sich die Güte der Kavität  $Q$  berechnen,

$$Q = \frac{\omega \cdot L}{R} \quad (2.30).$$

Wird die in der Kavität und dem statischen Magnetfeld befindliche Probe mit der Mikrowelle, d.h. einen magnetischem Wechselfeld, bestrahlt, wird das Spinsystem angeregt. Man bezeichnet die Rückkehr des Spinsystems zu seiner Gleichgewichtspopulation, die unter Energieübertrag erfolgt, als longitudinale, oder Spin- Gitter Relaxation  $T_1$ . Die zweite Schwingung ist die transversale  $T_2$ , die auch als Kohärenz oder Spin- Spin- Relaxation bezeichnet wird. Sie entspricht der Zeit, bis zu der die Spins ihre Phasenbeziehung verloren haben. Diese wirkt sich auf die Detektion aus,

da dann keine  $x$ -,  $y$ - Komponenten der Magnetisierung,  $M_x$ ,  $M_y$  existieren. Es handelt sich um einen gekoppelten Spin- Flip- Flop- Prozess ohne Energieübertrag. Ein Spin wechselt von  $+\frac{1}{2}$  zu  $-\frac{1}{2}$  und gleichzeitig wechselt ein anderer von  $-\frac{1}{2}$  zu  $+\frac{1}{2}$ . Dem Skript von Jeschke folgend<sup>[128]</sup> kann die richtungsabhängigen Magnetisierungen  $M$  für ein cw- Spektrometer mit gegebener Kavität bei kontinuierlicher Einstrahlung berechnet werden. Im Gleichgewicht  $GGW$ , in einem rotierenden Koordinatensystem und mit dem Resonanzoffset  $\Omega$  ergibt sich folgende Lösungen der Bloch'schen Gleichungen,

$$M_x = -M_x^{GGW} \frac{\omega_1 \cdot \Omega \cdot T_2^2}{1 + \Omega^2 \cdot T_2^2 + \omega_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (2.31),$$

$$M_y = M_y^{GGW} \frac{\omega_1 \cdot T_2}{1 + \Omega^2 \cdot T_2^2 + \omega_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (2.32),$$

$$M_z = M_z^{GGW} \frac{1 + \Omega^2 \cdot T_2^2}{1 + \Omega^2 \cdot T_2^2 + \omega_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (2.33).$$

In Abhängigkeit der Mikrowellenphase wird die Magnetisierung in  $x$ -, oder  $y$ - Richtung oder eine Mischung beider detektiert. Man bezeichnet das erste als Dispersions-signal. Üblicherweise arbeitet man mit dem zweiten, dem Absorptionssignal. Solange der von der longitudinalen Relaxation  $T_2$  abhängige Term viel kleiner ist als eins, entspricht die Linienform einer Lorentzlinie. Die Linienbreite auf halber Höhe entspricht dann  $2/T_2$ . Durch eine Erhöhung der Mikrowellenfeldstärke kann die longitudinale Relaxationszeit soweit vergrößert werden, dass das Signal gesättigt wird, die Kurvenform wird verfälscht, und die Signalstärke ist nicht mehr proportional zur magnetischen Komponente der Mikrowellenstrahlung. Die Felddichte ist proportional zur Wurzel der eingestrahlten Mikrowellenleistung, so dass sich die Intensität als lineare Funktion in Abhängigkeit von der Wurzel der Mikrowellenleistung beschreiben lässt.

#### 2.5.4. Anisotropie des ESR- Signals

Die Ursache der Abweichung von einer idealen Lorentzform ist sowohl mess- als auch probentechnischer Natur. Die Anisotropie des  $g$ - Faktors, die bei Spin- Bahnkopplung auftritt, spielt eine wichtige Rolle. Aus dem Tensor nullter Ordnung wird ein Tensor erster Ordnung, der nun zusätzlich von der Richtung der Felder abhängig ist. In der Praxis tritt ein Abweichen von der Lorentzform des Absorptionssignals auf. Dies ist häufig bei Übergangsmetallradikalen, bzw. Halbleiterpartikeln, vorzufinden.

Die Lebenszeit der Radikale kann sich ebenfalls auf das Signal auswirken, da diese mit einer endlichen Messzeit erfasst wird, so dass z.B. das als zweites gemessene Signal eines Dubletts aufgrund der späteren Messung kleiner erscheinen kann.

### 2.5.5. Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten<sup>[132]</sup>

Neben der rein empirischen Abschätzung der Kopplungskonstanten, wie sie im Punkt 2.5.2 beschrieben wurde, kann und muss selbige auch berechnet werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons, alle Winkel und Abstände wirken sich auf die Kopplung der Kernspins  $I \neq 0$  aus. Zur Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten muss die exakte Spindichte auf jedem Atom bekannt sein. Dazu wird vor der eigentlichen Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten eine Geometrieoptimierung der Moleküle vorgenommen. Die Verfahren, die wenig Rechenleistung benötigen, sind auf Kraftfeldern basierende, klassische Systeme, die auf einfachen Federpendeln beruhen, wie das MM+ Modell<sup>[133]</sup>. Folglich sind sie nicht in der Lage Elektronendichten zu beschreiben. Die quantenmechanischen Modelle versuchen die Schrödinger- Gleichung näherungsweise zu lösen. Die semiempirischen Verfahren und die Hartree-Fock-, ab-initio- Methode beruhen auf Wellenfunktionen, wohingegen die Dichtefunktionaltheorie die Elektronendichten nutzt. Das semiempirische Austin Model 1, AM1, ist ein erweitertes MNDO- Model, engl. modified neglect of diatomic overlap, welches dem Namen nach schon gravierende Vereinfachungen hat. Sie sind für eine exaktere Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten nicht geeignet. Die Hartree-Fock- Methode ist ebenfalls nicht geeignet, da nur exakte Lösungen für Ein-Elektronenmodelle möglich sind, und der Rechenaufwand zu immens ist. In dieser Arbeit findet vor allem für die Geometrieoptimierung und das Berechnen der Hyperfeinkopplungskonstanten die DFT- Methode Anwendung. Wie die übrigen Optimierungssysteme versucht auch die Dichtefunktionaltheorie die Gesamtenergie  $E$  des Systems zu minimieren,

$$E = V + \langle h \cdot P \rangle + \frac{1}{2} \langle P \cdot J(P) \rangle + E^x(P) + E^c(P) \quad (2.34).$$

Die Faktoren, die die Energie des Systems beschreiben, sind die Kernabstoßungsenergie  $V$ , die Dichtematrix  $P$ , die kinetische und potentielle Energie eines Elektrons  $h \cdot P$ , die Austauschfunktion  $E^x(P)$  und die Korrelationsfunktion  $E^c(P)$ <sup>[132]</sup>. Eine vollständige Lösung aller Parameter der Schrödinger- Gleichung ist nicht möglich. Daher werden bei den DFT- Berechnungen Näherungen und spezielle Verfahren, z.B. wird mit selbst-konsistenten Feldern gearbeitet, verwandt. Die Atome werden, wie bei den



Hartree-Fock- Methoden, durch die sogenannten Basissätze beschrieben. Je nach Genauigkeit der Berechnung werden mehr und mehr Funktionen für die Beschreibung der Orbitale berücksichtigt, die dann in Elektronendichten transformiert werden. Im Rahmen der durchgeführten Berechnungen werden Basissätze mit ansteigender Komplexität genutzt, 6-31G, 6-311G(d,p) und EPR-III, um die notwendige Rechnerleistung möglichst niedrig zu halten. Der EPR-III- Basissatz ist ein sehr komplexer, speziell für die Berechnung von Hyperfeinkopplungskonstanten von Barone *et al.*, 1996, entwickelter Basissatz<sup>[134]</sup>. Eine Geometrieoptimierung ist bei großen Molekülen mit diesem Basissatz nicht möglich. Für die Austauschfunktion  $E^x(P)$  und die Korrelationsfunktion  $E^c(P)$  stehen im Rahmen des genutzten Programms Gaussian03 ebenfalls viele Möglichkeiten zur Verfügung. Genutzt wird eine offene Becke- 3 Parameter Hybrid Methode, UB3LYP, die die Hartree-Fock- Austauschfunktion mit der LYP- DFT- Korrelationsfunktion kombiniert. Offen bedeutet, dass, aufgrund des zu simulierenden Radikals, eine Schale nicht geschlossen ist.

## 2.6. Begriffserklärung

In diesem Abschnitt soll kurz auf einige, in den folgenden Abschnitten gebrauchten, Begriffe und Gesetze eingegangen werden, die aufgrund ihres Umfangs bzw. ihrer Relevanz keines eigenen Abschnittes bedürfen. Selbige sind aber, um das Gesamtbild im Auge zu behalten, unumgänglich.

### 2.6.1. Lambert- Beer'sche Gesetz

Für alle Spektroskopiearten ist wichtig zu wissen, wie stark die Probe mit der Strahlung wechselwirkt. Bei reiner Absorption wird die Intensität der Anregungswelle  $I_R$  beim Durchstrahlen der Probe in ihrer Intensität zum Wert  $I$  geschwächt. Lambert und Beer verknüpften diese Zusammenhänge erstmals, so dass das folgende Gesetz nach ihnen benannt wurde<sup>[101, 135]</sup>,

$$E = \log\left(\frac{I_R}{I}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d = OD \quad (2.35).$$

Demnach ist die Extinktion  $E$ , optische Dichte  $OD$ , proportional zur Konzentration der Probe  $c$ , zur durchstrahlten Schichtdicke  $d$  und zum wellenlängenabhängigen, dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_\lambda$ . Dieses Gesetz gilt des Weiteren nur für hinreichend verdünnte Lösungen, bzw. verdünnte Pulver bei ideal diffusen Reflexionsmessungen. Die Auftragung der Extinktion gegen die Wellenlänge ist die gängige Darstellungsweise in der UV-Vis- Spektroskopie. Der Wertebereich der Extinktion

größer als Null entspricht der dekadisch logarithmischen Skalierung des Kehrwertes der Transmission  $T$ ,

$$T = \frac{I}{I_R} \quad (2.36),$$

die aufgrund der Verhältnisbildung zwischen Austritts-  $I$  und Eintrittsstrahl  $I_R$  zwischen Null und Eins sein kann. Die Auftragung der Transmission gegen die Wellenzahl ist die gebräuchliche Darstellungsweise des Intensitätsverlustes bei der Infrarotspektroskopie. Um die relative Transmission bzw. Extinktion verschiedener Proben zu vergleichen ist es sinnvoll, selbige über die Absorption  $A$  umzurechnen,

$$A = 1 - T \quad (2.37).$$

Der Vergleich von Transmissionsdaten von auf dem H-ATR-Prisma gemessenen Proben ist schwierig, da eine homogene Bedeckung und folglich quantitative Vergleiche schlecht möglich sind. Die Umrechnung der Transmissionsdaten  $T_a(\lambda)$ ,

$$T_n(T_a(\lambda)) = \left( 1 - \frac{1 - T_a(\lambda)}{1 - T_a(a)} (1 - T_R(a)) \right) \quad (2.38),$$

ermöglicht einen begrenzten Vergleich unterschiedlicher Messungen. Der Wert der Referenzbande  $T_a(a)$  entspricht dem Transmissionswert vor der Umrechnung,  $T_R(a)$  dem Wert der Referenzbande nach der Umrechnung. Bei der Raman-Spektroskopie ist das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht gültig, da es sich dabei um die Detektion von Emissionen handelt, vgl. Punkt 2.4.3. Die Streuintensität ist proportional zur Anzahl der Streuzentren.

### 2.6.2. Brechungs- und Reflexionsgesetz

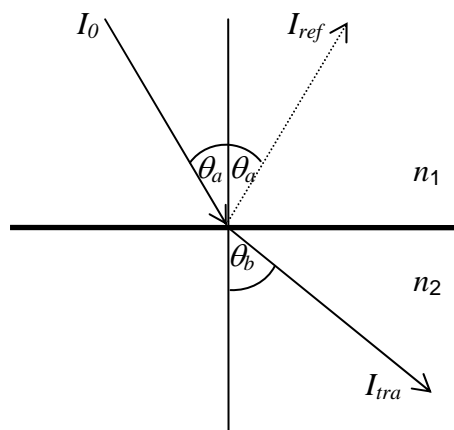


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des Snellius'schen Brechungs- und Reflexionsgesetzes.

Neben den Absorptionseffekten spielen Brechung, Reflexion und die schon in Punkt 2.4.3 beschriebene Streuung eine wichtige Rolle beim Durchtritt von Strahlung durch eine Probe. In Abbildung 2.16 ist diesbezüglich ein Übergang des Lichtes vom Medium mit dem Brechungsindex  $n_1$  zum Medium mit  $n_2$ , bzw. die Reflexion am Medium mit  $n_2$  dargestellt. Die Brechung und Reflexion lässt sich bei isotropen Medien physikalisch mit Hilfe der klassischen Strahlenoptik erklären. Bei der Reflexion ist der Eintrittswinkel  $\theta_a$  relativ zum Lot gleich dem Ausfallswinkel, vgl. Abbildung 2.16. Das Snellius'schen Brechungsgesetz gilt bei dem Übergang von einem optisch dichteren, bzw. dünneren zu einem optisch dünneren, bzw. dichteren Material. Das Verhältnis der Sinusse des Eintritts-  $\theta_a$  und Austrittswinkel  $\theta_b$  relativ zum Lot ist umgekehrt proportional zum Brechungsindexverhältnis, und damit proportional zum Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten  $c$  in den Materialien,

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin(\theta_a)}{\sin(\theta_b)} = \frac{c_1}{c_2} \quad (2.39).$$

Die Beugung vom Lot weg erfolgt, wenn die elektromagnetische Welle, wie bei der H-ATR Technik, vom optisch dichteren zum optisch dünneren wechselt.

### 2.6.3. Fresnel'sche Formel

Nachdem die Richtung der Brechung durch das Snellius'schen Brechungsgesetz bestimmt ist, ist bei einem Brechungsübergang der transmittierte bzw. reflektierte Anteil der Strahlung interessant. Mit Hilfe der nach seinem Entdecker benannten Fresnel'schen Formel,

$$\frac{I_{ref}}{I_0} = \left( \frac{n_1 \cdot \cos(\theta_a) - n_2 \cdot \cos(\theta_b)}{n_1 \cdot \cos(\theta_a) + n_2 \cdot \cos(\theta_b)} \right)^2 \quad (2.40),$$

kann der reflektierte Anteil berechnet werden. Da die Summe aus reflektierter zu ins Medium eingedrungener Strahlung gleich eins ist, lässt sich dieser Anteil ebenfalls bestimmen. Bei einer Transmission durch ein Material muss jeder Phasenübergang betrachtet werden, grundsätzlich also zwei, der beim Ein- und der beim Austritt. Sollte der Eintrittswinkel größer sein als der kritischer Winkel der Totalreflexion, vgl. Punkt 2.4.2.1, bzw. Gleichung 2.15, ist der transmittierte Anteil gleich Null und der reflektierte gleich Eins.

#### 2.6.4. XRD- und andere Streuungsmessungen

Die Messsysteme, die Streuung von Wellen oder Teilchen nutzen, vgl. auch Punkt 2.4.3, sind in dieser Arbeit die quasielastische Lichtstreuung oder Photonen- Korrelations- Spektroskopie, PCS<sup>[104, 136-138]</sup>, die Rasterelektronen-, REM<sup>[139]</sup>, die Transmissionselektronenmikroskopie, TEM<sup>[139]</sup> und die Röntgendiffraktometrie, XRD<sup>[93, 140-142]</sup> (Raman, vgl. Kapitel 2.4.3).

Bei allen Systemen handelt es sich um quasi-/ elastische Streuungen von elektromagnetischer Strahlung an Objekten, die eine Größe haben, die nahe an der Wellenlänge der Strahlung ist. Auf die komplexen theoretischen Aspekte soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, diesbezüglich sei auf die weiterführende Literatur verwiesen. Bei der genutzten, dynamischen Lichtstreuung wird die Entwicklung der zeitlichen Änderung der Intensitätsfluktuation untersucht und aus den Korrelationsdaten die Verteilung des hydrodynamischen Durchmessers  $D_{hyd}$  bestimmt. Die optimalen Proben sind folglich kleine Partikel, die einen weiten Größenbereich von Nanometer bis Mikrometer haben können. Bei der Röntgendiffraktometrie wird die Röntgenstrahlung an den Netzebenen von Kristallstrukturen gestreut. Je nach Geometrie der Bestrahlung und Detektion gibt es eine Vielzahl von möglichen Untersuchungen, die auf diesem Prinzip beruhen. In der Arbeit werden ausschließlich Pulverproben mittels  $\theta - 2\theta$  Bragg- Brentano- Geometrie untersucht. Es handelt sich dabei um ein Fokussierprinzip, bei dem sich der Detektor doppelt so schnell um die Probe dreht, wie selbige rotiert. Dadurch haben der einfallende und der reflektierte Strahl den gleichen Winkel zur Probenoberfläche, und zugleich befinden sich der Emitter und der Detektor immer auf dem Fokussierkreis, der die Position wiedergibt, an dem der Röntgenstrahl fokussiert ist. Durch den divergenten Strahl sind simultan mehr als nur die zur Oberfläche parallele Ausrichtung der Netzebenen detektierbar. Zur systematischen Auswertung der Diffraktogramme wird eine einfache Scherrer-Analyse herangezogen, wodurch unter anderem Gitterspannungen, -relaxationen, -stauchungen, wie auch apparative Verbreiterungen unberücksichtigt bleiben. Um nicht noch mehr statistische Fehler zu verursachen, werden die Reflexe mit einer Pseudo- Voigt- Dichtefunktion, Gleichung 11.10, angepasst. Die so bestimmten exakten Reflexlagen  $2\theta$  und die Halbwertsbreiten  $FWHM$  mehrerer Reflexe führen zu einer berechneten Größen, die letztendlich aufgrund von Mittelung weniger fehlerbehaftet ist, als die Scherrer- Analyse eines einzelnen Reflexes. Der mittlere Korn-

durchmesser der Probenkristallite (Säullänge)  $L$  senkrecht zur erfassten Netzebene kann mit Hilfe der Scherrer- Gleichung,

$$L = \frac{K \cdot CuK_{\alpha}}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (2.41),$$

abgeschätzt werden. Die Scherrer- Konstante  $K$  beträgt für kubische Gitter 0,94 und kann je nach Kristallitgestalt zwischen 0,89 und 1,39 liegen. Im Rahmen dieser Arbeit wird sie als 1,0 angenommen. Durch Multiplikation mit 4/3 kann die Säulenlänge  $L$  in den Kristallitdurchmesser  $D$  umgerechnet werden.

### 3. Geräte und Hilfsmittel

#### 3.1. Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC- MS)

Zur Analyse der im Photoreaktor, vgl. Abbildung 3.12, bestrahlten Proben, findet ein HP 5890 Series II GC- MS Anwendung. Alle relevanten Daten können Tabelle 3.1 und Abbildung 3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.1: GC- MS Gerätedaten und Messparameter.

<b>GC</b>	5890 SERIES II
<b>MS</b>	HP 5971 Quadrupol
<b>Säule</b>	DB5 Kapillarsäule (Methyl:Phenyl=95:5) Länge 30 m, Durchmesser 320 $\mu\text{m}$ , Filmdicke 0.5 $\mu\text{m}$
<b>Interfacetemperatur</b>	325 $^{\circ}\text{C}$
<b>Injektortemperatur</b>	280 $^{\circ}\text{C}$
<b>Trägergas</b>	Helium 5 bar Eingangsdruck gesplittet Gesamtfluss: ca. 20 mL/min Säulenfluss: ca. 1 mL/min
<b>Start Verzögerung</b>	Grundsätzlich 3 min
<b>Säulentemperatur</b>	Variable Programme: Standard: 80 $^{\circ}\text{C}$ - 250 $^{\circ}\text{C}$ mit 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

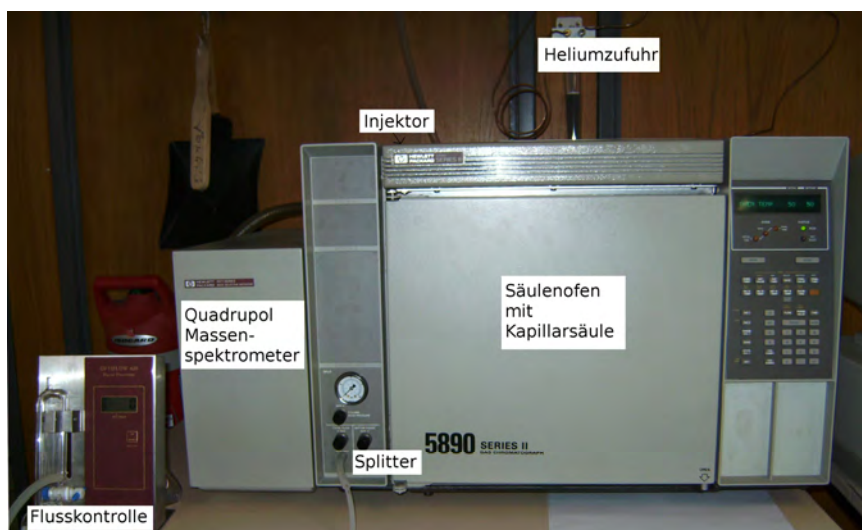


Abbildung 3.1: Bild des 5890 SERIES II - GCMS.

Die Injektion von 1  $\mu\text{L}$  flüssiger Probe erfolgt über die Luftpolstermethode und die der dampfförmigen Proben über 10  $\mu\text{L}$  Kopfphaseninjektion, engl. headspace. Die letzten Messungen erfolgen ohne Startverzögerung des Detektors, da nur geringe Anteile des Lösungsmittels injiziert werden und der Detektor nicht übersättigt.

### 3.2. FT- IR- Spektrometer

Zur Messung der Infrarotspektren wird das klassische Fourier- Transformations- IR- Spektrometer Spectrum 1000 von Perkin Elmer verwendet, vgl. Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Daten des Perkin Elmer Spectrum 1000 FT- IR Spektrometers.

<b>Model</b>	Spectrum 1000
<b>Hersteller</b>	Perkin Elmer
<b>Serien Nummer</b>	45778
<b>Software Version</b>	2,15
<b>Detektor</b>	DTGS
<b>Strahlenquelle</b>	MIR (mid-infrared)
<b>Strahlteiler</b>	KBr
<b>OPD Geschwindigkeit</b>	0,3 cm/s

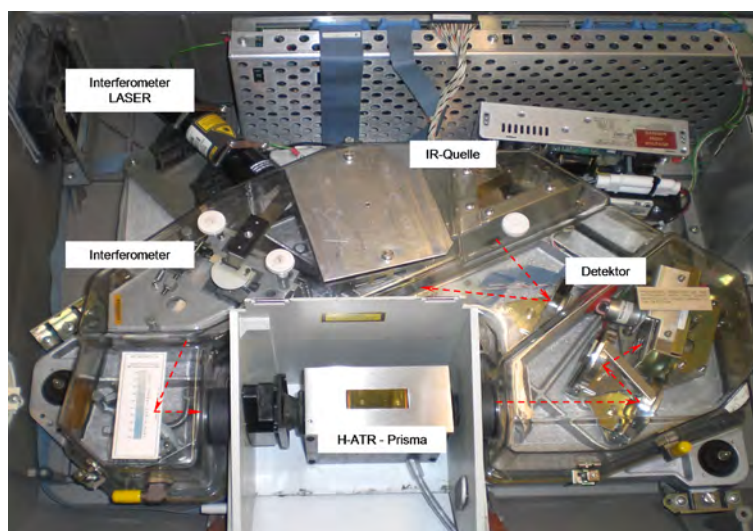


Abbildung 3.2: Bild in das und Strahlweg des Spectrum 1000 FT- IR- Spektrometers.

Die Strahlenquelle ist eine glühende Wolframwendel, die elektromagnetische Strahlung im mittleren Infrarotbereich, d.h. zwischen  $400$  und  $4500\text{ cm}^{-1}$ , emittiert, Abbildung 3.2. Nachdem durch das Interferometer die Modulationsfrequenz in die Strahlung integriert wurde, wird der Strahl über die Aluminiumspiegel in die Probenkammer gelenkt. Die Strahlung wird z.B. wie abgebildet durch die H- ATR Einheit, vgl. 2.4.2.1, und über Spiegel in den Detektor gelenkt. Als Detektor dient eine **DTGS**-Detektor, der bei einer Betriebstemperatur von  $-40\text{ °C}$  arbeitet, die durch ein Peltier-Element erreicht wird. Das Detektormaterial ist **deuteriertes Triglycinsulfat**. Dieses ist ein pyroelektrisches Material, das unterhalb seiner Curietemperatur elektrisch

polarisiert. Durch Bestrahlung der Substanz ändert sich die Polarisierung, die sich nach außen als Spannungsstoß zeigt. Er ist proportional zur Temperaturänderung bzw. Strahlungsleistung. Durch ihren einfachen Aufbau hat sich diese Art von Detektoren als Standarddetektor in der Routineanalytik durchgesetzt.

#### 3.3. FT- Raman- Spektrometer

Um speziell den Verbrauch der Doppelbindungsschwingungen der Acrylsäure untersuchen zu können, wurde aus den Mitteln des Projektes „Nanocure“ ein FT-Raman- Spektrometer beschafft, Abbildung 3.3, Tabelle 3.3. Bei diesem handelt es sich um das Multiramssystem Nummer 4 von Bruker Optics. Das Anregungslicht wird in Form eines polarisierten monochromatischen Lichtes der Wellenlänge 1064 nm von dem Neodym dotierten Yttrium- Aluminium- Granat- Laser, Nd:YAG, emittiert. Eine Anregung im NIR- Bereich ist sinnvoll, da in diesem Bereich nicht mit Fluoreszenz der Probe zu rechnen ist. Die Störungen durch die Fluoreszenz sind im allgemeinen Fall mit  $\lambda^{-1}$  korreliert<sup>[143]</sup>. Zu intensive Bestrahlung und Absorption im nahen IR- Bereich kann aber zum Erwärmen der Probe führen. Die Messung wird dann durch die Zerstörung der Probe und bei thermostabilen Proben durch die Messung von Schwarzkörperstrahlung stark beeinflusst. Bei NIR- Anregung wird generell mit stärkeren Lasern gearbeitet, da die Streuintensität nach dem Rayleigh'schen Theorie, Gleichung 2.17, von  $\lambda^{-4}$  abhängig ist.

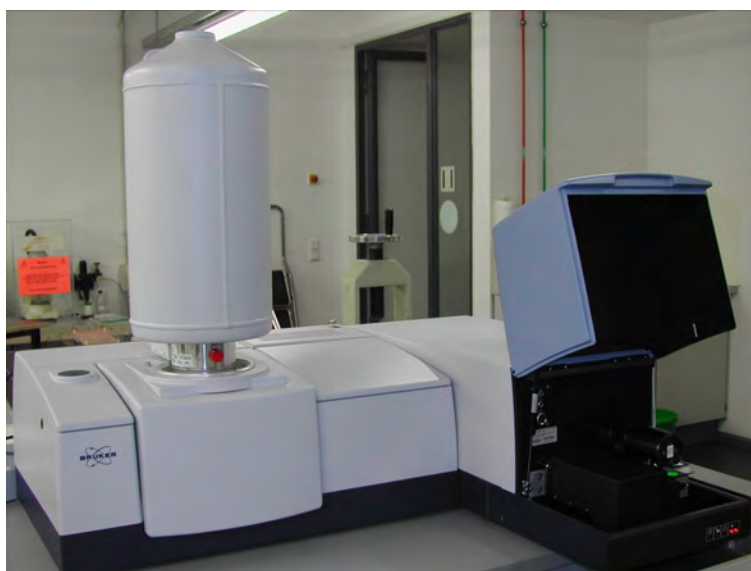


Abbildung 3.3: Bild des Multiram- Spektrometers mit geöffneten Probenraumdeckel.

Der Lichtweg ist Abbildung 3.4 zu entnehmen. Der NIR- Laser mit einem Strahldurchmesser um die 0,10 mm wird in den Probenraum gelenkt, und transmittiert die Probe im idealen Fall ohne Absorption (Absorption würde zu Erwärmung führen.).

Die von der Probe gestreute Strahlung wird abhängig der Geometrie des Einsammelobjektives zur Detektionseinheit des Spektrometers gelenkt.

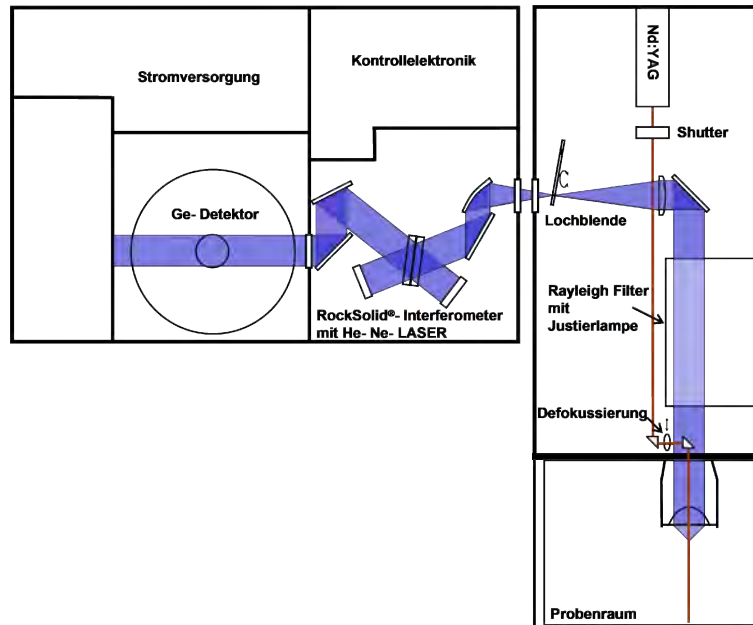


Abbildung 3.4: Schematische Aufbau des Raman- Spektrometers, mit Lichtweg des NIR- Lasers, rotbraun, und des Streulichtes, blau.

Da das genau entgegen Strahlrichtung, gestreute Licht ( $180^\circ$ ) durch die Lasereinkopplung zum Teil entfernt wird, wird vor allem das im Fokus der Einsammellinse mit einem gewissen Winkel zurückgestreute Licht überproportional berücksichtigt. Demzufolge ist beim Design einer Zelle auf ein ausreichend großes Probenfenster zu achten. Das Streulicht wird nach Entfernung der Rayleigh- Streuung durch holographische Filter in ein RockSolid®- Interferometer gelenkt, welches einem sehr robusten und stabilen Michelson- Interferometer entspricht, und mit Hilfe eines mit Stickstoff gekühlten Germanium- Detektors detektiert. Aufgrund des Einsatzes der Filter für die Rayleigh- Streuung ist nur die Erfassung der ohnehin stärkeren Stokes- Streuung möglich. Die Anti- Stokes- Streuung ist folglich nicht zugänglich. Der Messbereich mit 3500 bis 80 Wellenzahlen lässt sich durch die Messung der internen Weißlichtlampe, Abbildung 3.5, bestätigen.

Tabelle 3.3: Gerätespezifikationen des Multiram- Spektrometers.

Zubehör	Beschreibung	
Detektor	Flüssigstickstoff gekühlter Ge- Detektor	Messbereich von 1073,4 bis 1755,4 nm
Nd:YAG LASER	max. 1 W Laserleistung $\approx$ 25 % Verlust im Spektrometer	Anregungslaser mit $\lambda = 1064$ nm
Rocksolid® Interferometer	Messfrequenz: 2,2 bis 50 kHz	$\lambda$ - Modulation des Emissionslichtes und des HeNe- Lasers
Defokussierung	weitet den Laserstrahl auf ca. 1 mm Durchmesser auf	Führt zu geringeren Erwärmung der Probe



Für die Härtungsmessungen werden speziell entwickelte Flachzellen konstruiert. Näheres dazu findet sich im experimentellen Teil. Prinzipiell werden aber bei allen entwickelten Typen die Schichtdicken der Proben durch das Fixieren zwischen zwei Abdeckungen, die durch einen Abstandshalter getrennt sind, gewährleistet. Sie unterscheiden sich durch die Optik des Raman- Zubehörs, durch das Fenstermaterial und/oder die Geometrie der Bestrahlung. Neben dieser Spezialanwendung wird das Spektrometer natürlich auch zur Pulver- bzw. Flüssigkeitsmessung genutzt. Dabei muss vor allem bei Messungen von absorbierenden Substanzen (NIR- Bereich), wie Wasser, eine Verfälschung der Schwingungsbanden durch die Absorption des Lösungsmittels in Kauf genommen werden, vgl. Abbildung 3.5.

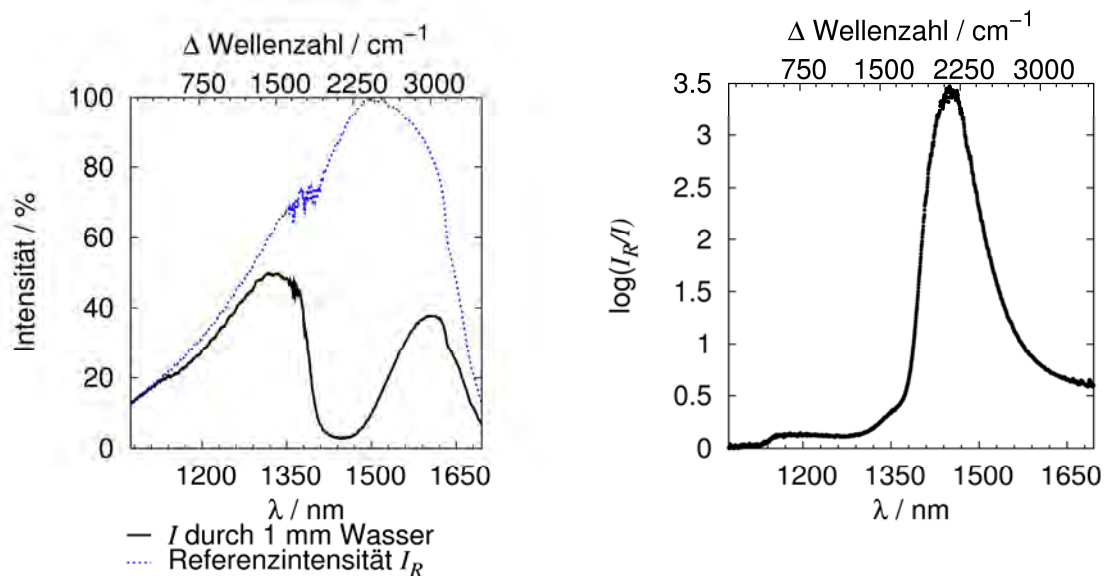


Abbildung 3.5: Mit der Wolframreferenzlampe gemessene Kennlinie des Ge- Detektors  $I_R$ , links. Zusätzlich ist noch die Abschwächung durch 1 mm Wasser  $I$  und die daraus folgenden Absorption von Wasser im Nah- IR- Bereich aufgetragen, rechts.

Wie diese Messung zeigt, ist das Gerät durch leichte Modifikationen ebenfalls in der Lage als FT- NIR- Spektrometer relativ zur Weißlichtlampe zu dienen. Dies ist keine herstellerimplementierte Funktionalität sondern wurde im Rahmen der Versuche mit der Bestrahlungsflachzelle, Abbildung 7.1, entwickelt.

### 3.4. Blitzlichtlampe und UV-Vis- Spektrometer

Zur Durchführung der Bestrahlungen wurde ein lichtleitergekoppeltes System der Firma Tec5 AG aus den Mitteln des Projektes Nanocure angeschafft. Es handelt sich dabei um das USB Multispec System, das sowohl mit einer Xenon- Blitzlichtlampe als auch mit einem MCS- CCD- Detektor, vgl. Abbildung 3.6, ausgerüstet ist, vgl. Tabelle 3.4. Dieses LabVIEW gesteuerte, moderne UV-Vis- Spektrometer bietet

durch sein modulares Zubehör, wie eine D<sub>2</sub>- W Lampe, eine Tauchsonde, eine Ulbricht- Kugel von Ocean Optics, das Transmissionszubehör, die Linienfilter, die Bandpassfilter und einen temperierbarer Probenhalter vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Der Aufbau des Detektors ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Nach Verlassen des Lichtleiters wird aus Licht durch eine Blende ein Strahlprofil, das zur Diodenzeilengeometrie passt, herausgeschnitten. Durch das Reflexionsgitter wird der Strahl in seine Spektralfarben zerlegt. Das Gitter selbst ist nicht plan, sondern hat eine gekrümmte Form, so dass die entsprechende Wellenlänge auf die dazugehörige Position der Detektionseinheit gelenkt wird. Der Kern des Detektors ist der hochempfindlicher Mehrkanal- CCD- Chip S7031-1006 mit 1024 x 64 Pixel der Firma Hamamatsu<sup>[144]</sup>.

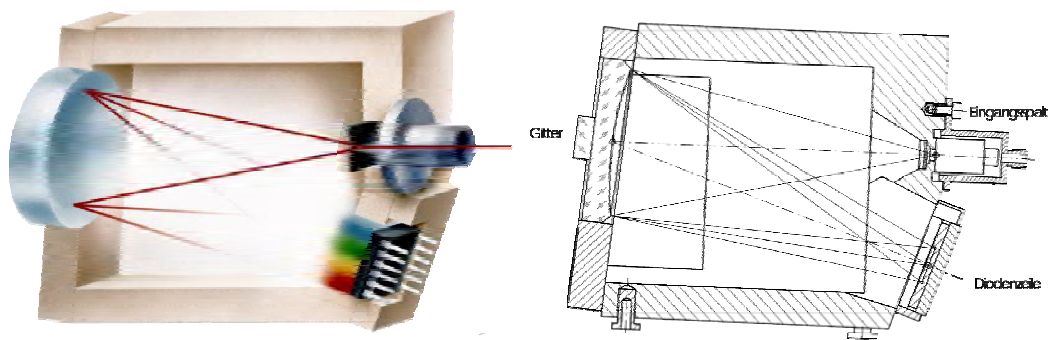


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des MCS- CCD- Detektors<sup>[144]</sup>.

Tabelle 3.4: Gerätespezifikationen des USB Multispec- Systems.

Komponente	Typ	Hersteller	Spezifikationen
Xenon Flash LS-FX 1160	Blitzlichtlampe 20 W 0,5 J/Blitz 350 - 1000 W	Perkin Elmer <sup>[145]</sup>	8 $\mu$ s Blitz 15 ms Frequenz
MCS CCD	Diodenzeilendetektor Wirkungsgrad $\approx$ 80 %	Carl Zeiss (Multi- Channel- Spektrometermodul, Charge-coupled Device)	1024 Zeilen zwischen 175 und 950 nm Integrationszeit 3 bis 6500 ms

### 3.4.1. Disperse und Fourier- Transform- Messtechnik

An dieser Stelle soll kurz auf die Unterschiede zwischen disperser und FT- Technik eingegangen werden. Die disperse Technik ist von der älteren monochromatischen in der Art zu unterscheiden, dass sich das dispergierende Element nicht wie beispielweise in klassischen UV-Vis- Spektrometern vor der Probe befindet, sondern hinter ihr, direkt vor einem Diodenzeilendetektor, vgl. Abbildung 3.6. Bei dieser und der FT- Technik wird mit polychromatischem Licht gearbeitet und somit der gesamte Spektralbereich auf einmal erfasst, Multiplexvorteil. Die auf Fourier- Transform- Technik beruhenden Geräte können, da sie das Interferogramm eines HeNe- Lasers

ausnutzen, eine Wellenlängenrichtigkeit des Spektrums besser als  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  erreichen, Connes- Vorteil. Die Auflösung kann bei diesen Geräten in einem weiten Bereich eingestellt werden, indem die Spiegelgeschwindigkeit und dessen Weglänge variiert wird. Da keine bzw. größere Blenden genutzt werden, wird die gesamte Energie ausgenutzt, Lichtleitwertvorteil. Aufgrund der zeitlichen Mittelung bei der Erfassung einer Messung ist sie weniger durch zufällige Phänomene gestört. Die disperse Technik ist grundsätzlich schneller, da nur das Diodengitter ausgelesen wird. Es ist eine spaltförmige Blende notwendig, damit nur der für die Wellenlänge vorgesehene Teil des photoempfindlichen Chips beleuchtet wird, d.h. ein Intensitätsverlust. Sie benötigt eine externe Kalibrierung und eine Auflösungsänderung ist nur durch den Wechsel des Gitters zu erreichen. Die Störungen durch zufällige Phänomene können bei einer minimalen Messzeit von z.B. 3 ms durch Erhöhung der Mittelungsanzahl der Messungen leicht vermieden werden.

### 3.5. Elektronenspinresonanz

Als ESR- Apparatur findet ein modifiziertes E-Line X- Band Spektrometer der Firma Varian Anwendung, das zusätzlich mit einer 500 W Xenon- Bogenlampe von LOT-Oriel ausgestattet ist, Abbildung 3.8 rechts. Die Messungen werden grundsätzlich mit den in Tabelle 3.5 angegebenen Parametern durchgeführt. Das zweite Messgerät, das zum Verifizieren des Feldes und zur exakteren Messung genutzt werden konnte, ist ein Bruker EMX X- Band Spektrometer, Abbildung 3.8 links. Beide arbeiten mit einem 9,51 GHz X- Band Klystron, Mikrowellengenerator. Bei diesem „continuous wave“, cw, Aufbau ist die Apparatur derart gestaltet, dass die Mikrowelle eine stehende Welle von der Quelle bis zum Resonator bildet, vgl. Abbildung 3.7. Der Zirkulator trennt die Mikrowelle aufgrund ihrer Laufrichtung, und die Mikrowellenbrücke, Referenzarm, sorgt für eine hinreichende Grundzählrate der Detektordiode.

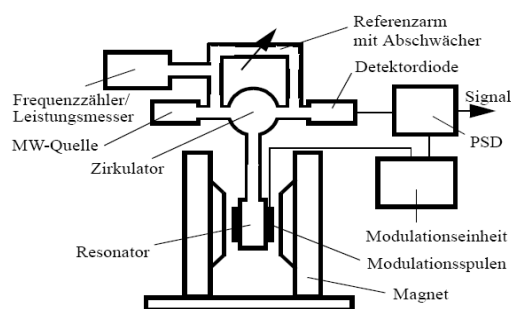


Abbildung 3.7: Schematische Zeichnung eines cw- ESR- Spektrometers<sup>[128]</sup>.

Diese Kavität, der Resonator, befindet sich im Inneren eines statischen Magnetfeldes, erzeugt durch Teslaelektromagnete. Kleinere Spulen innerhalb der Polschuhe erlauben die Änderung des Feldes über mehr als 4000 Gauß, vgl. Abbildung 3.9.

Tabelle 3.5: Grundsätzlich genutzte Messparameter des Varian- E-Line ESR- Spektrometers.

Mittelfeld / G	3375
Modulation / G	4
Messbereich / G	200
Filterzeitkonstante / s	1
Messzeit / min	8
Leistung (Mikrowelle) / mW	10
Leistung (Xe-Lampe) / W	0
EDV- Verstärkung / V	1,25
Gain / $10^3$ (Detektorvorverstärkung)	3,2

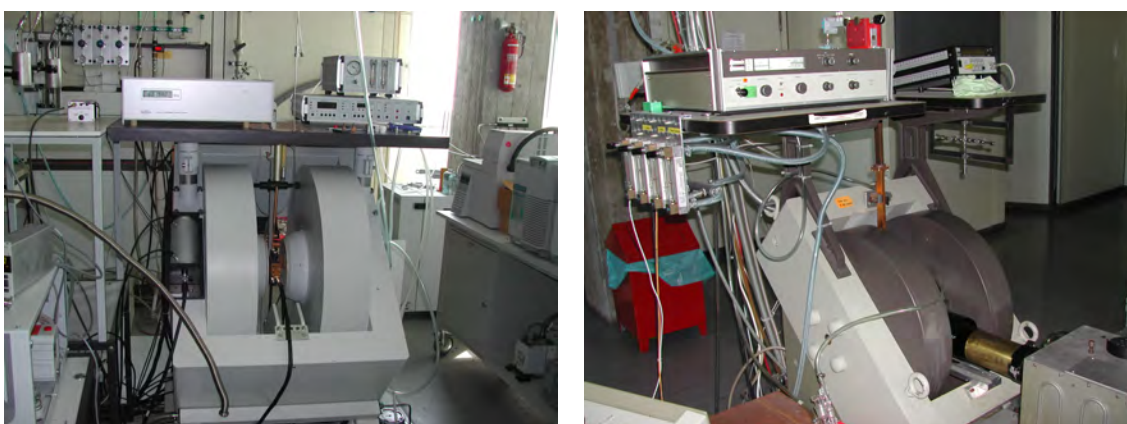


Abbildung 3.8: Bild des Bruker- EMX-, links, und des Varian- E-Line Spektrometers, rechts, mit gekoppelter Xe- Bogenlampe (Rechte untere Ecke).

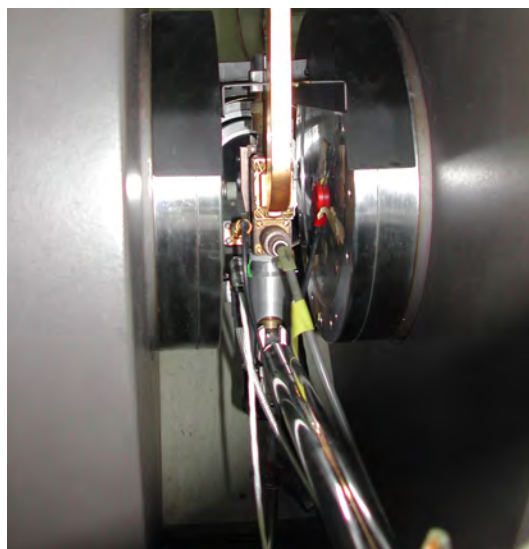


Abbildung 3.9: Bild zwischen die Polschuhe des Varian- E-Line Spektrometers.

Das Experiment ist insoweit modifiziert, dass der Probenraum von der Xenon- Lampe in situ bestrahlt werden kann. Um kinetische Messungen, die vor allem vom Edukt-Produktverhältnis abhängig sind, durchführen zu können, ist in die Kavität eine Durchflussmesszelle aus Suprasil- Quarzglas installiert. Der Durchmesser der Zellen wird auf die dielektrische Feldkonstante des Lösungsmittels  $\epsilon_0$  abgestimmt (Hin-

nehmbarer Wechselwirkung der Felder mit dem Solvenz.). Bei unpolaren Lösungsmitteln wird eine 0,6 mm Durchflussflachzelle verwendet. Speziell für die Aushärtungsversuche wird eine vollständig demontierbare Zelle aus Suprasil 300 konstruiert. Nähere Informationen finden sich im experimentellen Teil, Punkt 9 und Abbildung 9.1.

### 3.6. Lichtquellen und Filter

Zur Durchführung der Arbeiten werden verschiedene Lichtquellen und Filterkombinationen genutzt. Sie sollen in aller Kürze in diesem Kapitel vorgestellt werden.

#### 3.6.1. Übersicht über die Lichtquellen

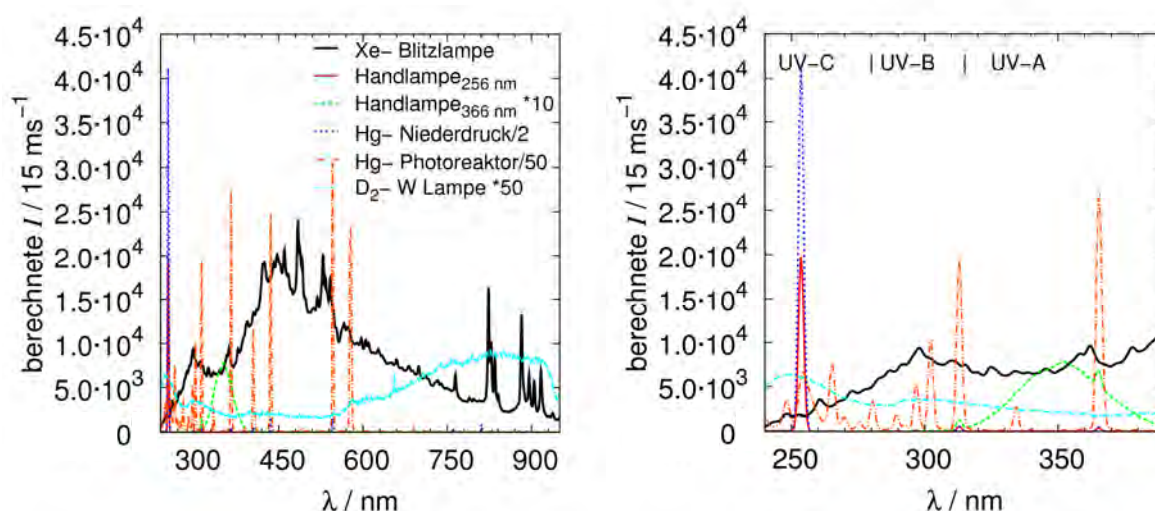


Abbildung 3.10: Spektrum der Xenon- Blitzlampe, der Hg- Mitteldrucklampe (Photoreaktor), der Hg- Niederdruckhandlampe und der D<sub>2</sub>- W- Lampe im Vergleich. Die Messungen erfolgten durch eine 0,15 mm Lochblende oder sind von einer 0,05 mm Lochblendenmessung unter Berücksichtigung der Integrationszeiten hochgerechnet. Zur Veranschaulichung sind sie zum Teil um einen Faktor erhöht oder erniedrigt dargestellt.

In der Tabelle 3.6 sind die in der Arbeit verwandten Lichtquellen aufgelistet. Von besonderer Relevanz ist dabei die Xenon- Bogenlampe der ESR- Apparatur und die Xenon- Blitzlichtlampe, die bei allen Raman- und UV-Vis- Härtingen genutzt wird. Die Abbildung 3.10 zeigt die Linien bzw. Kontinuumspektren, die in der Tabelle 3.6 beschrieben sind. Die relativen Intensitäten der Lampen entsprechen denjenigen, die, aufgrund der Eingangsleistungen, zu erwarten sind. Das D<sub>2</sub>- W- System zeigt die geringste Intensität. Daher ist es geeignet, als Lichtquelle für Standard- UV-Vis- Messungen mit dem Diodenarray- Detektor genutzt zu werden. Das Spektrum der Xe- Bogenlampe, die bei den ESR- Härtingen genutzt wird, entspricht dem der Xenon- Blitzlampe. Die Intensität ist durch die Fokussierung der gesamten Strahlleis-

tung, die von der 500 W starken Lichtquelle emittiert wird, auf die ca.  $1,5 \text{ cm}^2$  messende Kavität immens höher. Aufgrund der Quantenausbeute des Detektors (Nimmt vor allem zur kurzwelligen Grenze hin ab.) und der Absorption der optischen Komponenten sind die UV-A-, UV-B- und UV-C- Anteile der Spektren mit geringerer als der tatsächlichen Intensität gemessen. Das Linienspektrum der Mitteldruckquecksilberlampe des Photoreaktors entspricht dem der technisch gebräuchlichen Lampen. Die Labortrockner wie auch die Bogendruckmaschinen werden mit ähnlichen Hg- Mitteldruckstrahlern betrieben. Da aber die genaue Absorption der Nanoinitiatoren nicht im Vorhinein bekannt ist, ist bei Aushärtungsmessungen im Labormaßstab das Arbeiten mit einem kontinuierlichen Spektrum sinnvoller. Der anschließende Schritt, das Lampensystem zu optimieren, ist für das Aushärtungsverhalten an sich nicht relevant.

Tabelle 3.6: Übersicht der im Rahmen der Arbeit genutzten Lichtquellen.

Versuch/ Name	Art der Lichtquelle	Emission (zeitlich)	Wellenlänge	Besonderheit
ESR- Härtungen	Xe- Bogenlampe 500 W, vgl. Punkt 3.5	kontinuierlich	Kontinuum	Abschwächung durch Wasser, Blenden- und HP- Filter
Raman- und UV-Härtung	Xe- Bogenlampe 20 W, vgl. Punkt 3.4	8 $\mu\text{s}$ Pulse alle 15 ms	Kontinuum	erste Flachzellen mit HP Filter Deckglas, spätere mit Quarz keine Härtung des reinen Binders
IST- Minicure- Anlage	Hg- Mitteldrucklampe 200 W/cm, vgl. Punkt 6.3	kontinuierlich	„Linien“	Reflektor um gesamte Strahlenenergie auf Probe zu lenken
Photoreaktor	Hg- Mitteldrucklampe 150 W	kontinuierlich	„Linien“	IR- Wasserfilter, Lokal sehr hohe Strahldichte
Hg- Hand- lampe  H- ATR- Messungen	Hg- Niederdrucklampe 2x4 W	kontinuierlich	„zwei Linien“	interner Filter, Fluoreszenzschicht und zwei Birnen ermöglicht Messung der 254 und einer breiten 366 nm Linie
Hg- Labor- lampe	Hg- Niederdrucklampe 15 W	kontinuierlich	„eine Linie“	Röhrförmige 15 cm Bestrahlungszone
D <sub>2</sub> - W	Deuterium- 2,5 W Wolframlampe 2,5 W Heareus - Fiberlight DTM 6/10	kontinuierlich	Kontinuum	Zu schwach, um photochemische Reaktion auszulösen, wird nur zu Transmis- sionsmessung genutzt



### 3.6.2. Übersicht über die optischen Filter

Wie in Abbildung 3.11 zu erkennen ist, zeigen die verwandten Hoch- Pass- Filter vor allem eine Absorption im Bereich bis/um die 300 nm, d.h. es handelt sich dabei um unterschiedliche Gläser. Durch den Einsatz des ESR- Filter 2 mit der Schichtdicke von 3 mm ist es sogar möglich, wie ESR- Härtungsmessungen zeigen, die gesamte Selbsthärtung des Binders, trotz sehr hoher Bestrahlungsintensität der 500 W Bogenlampe, zu inhibieren. Der UG11- Bandpassfilter wird ausschließlich bei den Fluoreszenzmessungen benutzt. Die nicht dargestellten OD- Filter von ThorLabs arbeiten effektiv im Bereich zwischen 450 und 650 nm.

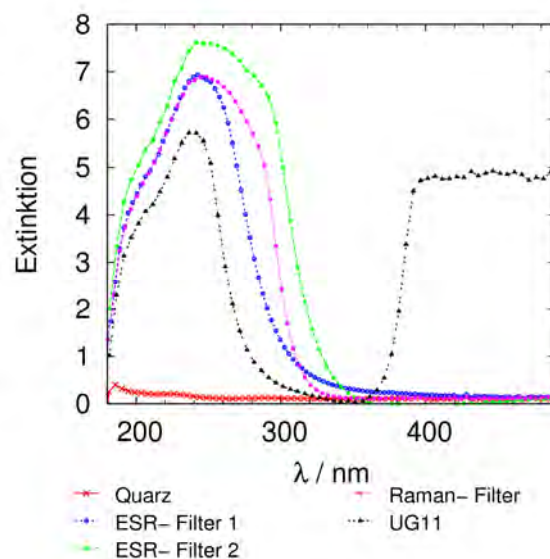


Abbildung 3.11: ESR- Hochpass- 1 (Duranglas) und 2, UG11 Bandpass-, Raman- Flachzellenfilter und Spektrum eines Quarzglases im Vergleich.

### 3.7. Übersicht der weiteren Geräte und Hilfsmittel

Neben der Standardausstattung eines vollständig ausgestatteten, chemischen Labors mit z.B. Muffel- und Röhrenöfen, Malven Zetasizer, Abbé- Refraktometer (20°C, Messgenauigkeit 4 Nachkommastellen), Siemens D500 und D5000 XRD- Systemen, engl. X- ray diffraction, finden überwiegend Bestrahlungssysteme und Filter, siehe Punkt 3.6, Anwendung.

Die Härtungsmessungen der Proben werden mittels eines UV- Labortrockners, z.B. einer IST- Minicureanlage, die mit einer 200 W/cm Hg- Mitteldrucklampe bestückt ist, vgl. Punkt 3.6.1 und 6.3, durchgeführt. Für die diesbezüglichen Andrucke wird eine Prüfbau- Probedruckmaschine und ein Labortrockner, die sich im Besitz der Firma Zeller & Gmelin GmbH befindet, genutzt.

Ein 500 mL Photoreaktor, Abbildung 3.12, wird bei den Bestrahlungsmessungen der Dispersionen, Punkt 5.1, verwendet. Dabei handelt es sich um ein Flusssystem mit Steigrohr und integrierter wassergekühlter Hg- Mitteldrucklampe. Die Proben werden mittels einer Pipette dem Steigrohr entnommen und sofort unter Lichtabschluss gekühlt gelagert, bevor sie mit Hilfe des GC- MS, Kapitel 3.1, vermessen werden.

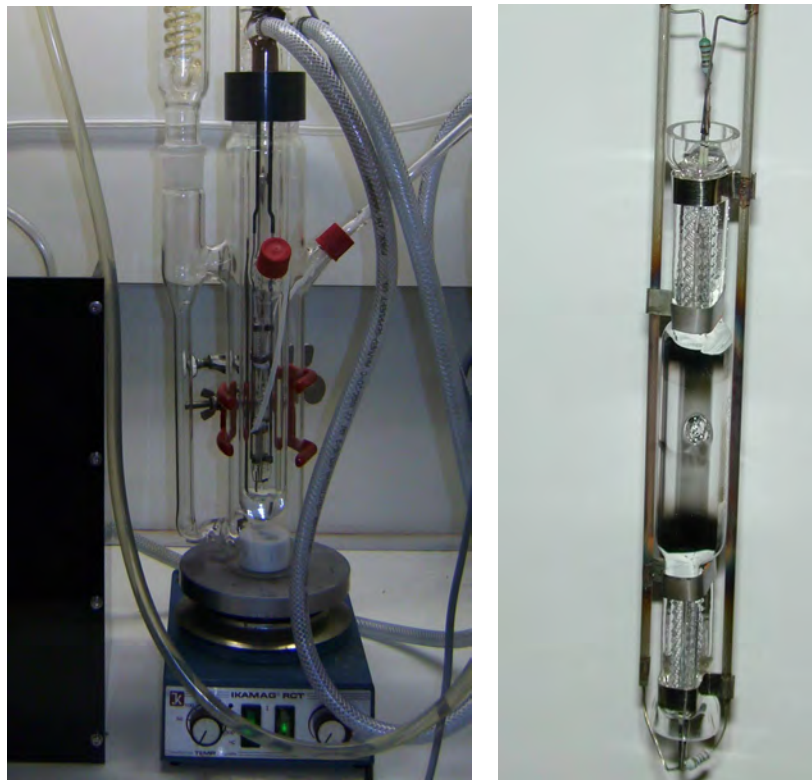


Abbildung 3.12: Bild des betriebsbereiten 500 mL Photoreaktor, links, mit integrierter wassergekühlter Hg- Mitteldruckstrahlers, rechts, im Detail.

Zusätzliche Messsysteme, die verfügbar sind, sind ein REM, Rasterelektronen-, und ein TEM, Transmissionselektronenmikroskop, bestückt mit einem Röntgenfluoreszenzdetektor, XPS.

Als letztes Standardanalysegerät wird eine Photonen- Korrelations- Apparatur, PCS-, mit frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , unter anderem zur Bestimmung der hydrodynamischen Durchmesser benutzt.

Des Weiteren werden quantenmechanische Berechnungen mit dem Programm Gaussian03 auf dem Rechenzentrumscluster der Universität Stuttgart durchgeführt. Ermöglicht wird dies durch Dr. Herbert Dilger und Prof. Dr. Emil Roduner, denen mein Dank gilt.



## **Gliederung der Synthesen und der Untersuchungen**

Im Rahmen dieser Dissertation werden eine Vielzahl von Synthesen und Untersuchungen mit einer großen Anzahl von Geräten bzw. Hilfsmitteln durchgeführt und angeleitet. Da nicht auf alle Messungen und Synthesen explizit und in chronologischer Reihenfolge eingegangen werden kann, werden die Ergebnisse gestaffelt. Messungen mit demselben Messgerät oder der gleichen Probe werden an verschiedenen Punkten erläutert, um einer übergeordneten Systematik zu folgen. Die Systematik wird im Folgenden beschrieben.

Zuerst werden die Synthesen und die systematische Untersuchung der Proben im Punkt 4.1 und 4.2 ohne Berücksichtigung einer direkten Korrelation mit der Bindemittelhärtung erläutert, obwohl deren Entwicklung stark damit verknüpft ist. Dieser Punkt wird mit einer kurzen Diskussion in Kapitel 4.3 abgeschlossen.

Im Kapitel 5 werden die photochemischen Aktivitäten von ZnO und TiO<sub>2</sub> durch verschiedene Methoden bewiesen. Diese Bestrahlungen erfolgen als Pulver, Schicht oder Dispersion in Alkohol oder in Cyclohexan.

In Punkt 6 wird die Problematik der Photopolymerisation geschildert und die klassische Härtungsuntersuchung anhand eigener Proben in Unterkapitel 6.3 vorgestellt. Um die Entwicklung der Nonoinitiatoren zu ermöglichen musste ein zuverlässiges Untersuchungssystem, das beispielsweise unabhängig von Solvenzeffekten funktioniert, entwickelt werden. Die entsprechenden Systeme werden in Kapitel 7 vorgestellt und die Hintergründe anhand von Beispielmessungen erläutert. Die Diskussion der systematischen Bestrahlungsuntersuchungen mit der Xenon- Blitzlichtlampe, die zur Entwicklung des funktionsfähigen Nano- Initiatorsystems führen, erfolgt im Punkt 8.

Die ESR- Apparatur ist mit einer äußerst leistungsstarken, kontinuierlichen Xenon-Bogenlampe bestückt. Daher ist die Vergleichbarkeit mit den zuvor geschilderten Bestrahlungsuntersuchungen nicht gegeben. Dieses Bestrahlungssystem wird anhand von Beispielmessungen in Kapitel 9 entwickelt und ausgewertet. In diesem Zusammenhang erfolgt eine detaillierte Bestrahlungsserie ohne Initiator, anhand derer Unterschiede zwischen den Bindemittel identifiziert werden.

## 4. Synthese und Charakterisierung

### 4.1. Herstellung der Metalloxide

Die untersuchten Oxide, wie z.B. Zinkoxid und Titandioxid werden grundsätzlich über eine basische Fällung in nicht wässrigen Lösungsmitteln hergestellt. Bei der Zinkoxidsynthese ist die Quelle meist Zinkchlorid, welches in einem Lösungsmittel, wie Methanol, vorgelegt wird.

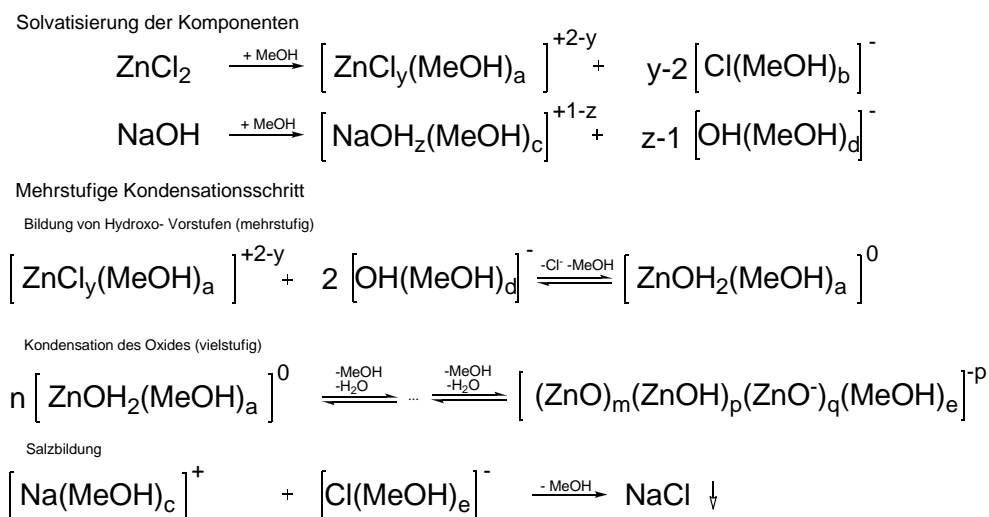


Abbildung 4.1: Reaktionsgleichungen der Fällungsreaktion von Zinkchlorid mit Natriumhydroxid als Beispiel für die durchgeführten Präzipitationen.

Die Kondensation zum Oxid wird grundsätzlich durch Zugabe einer Base, wie NaOH in Methanol, Abbildung 4.1, erreicht. Die Bildung des Zinkoxides ist aufgrund der Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen entropiebegünstigt. Da das sich bildende Natriumchlorid in dem Alkohol fast unlöslich ist und ausfällt, wird das Gleichgewicht vollständig auf die Produktseite verschoben. Daher ist zumeist ein stöchiometrischer Anteil an Fällungsreagenz ausreichend. Zusätzliche Solvenzeffekte, die die Bildung der Primärkristallite und das Wachstum beeinflussen, sind zu erwarten. Die Titandioxidproben werden im begrenzten Umfang vom Projektpartner INM, Institut für Neue Materialien, zur Verfügung gestellt. Diese werden aus Isopropanolatvorstufen im Druckautoklaven hergestellt und durch Refluxieren unter Wasserabscheidung modifiziert. Es stellte sich im Rahmen der Arbeit heraus, dass aufgrund der höheren Acidität des  $\text{TiO}_2$  im Vergleich zum  $\text{ZnO}$  grundsätzlich nicht mit gleich hohen Anteilen an adsorbierten Modifizierungen zu rechnen ist (Unter der Annahme das die Modifizierung negativ geladen und protonierbar ist), vgl. Punkt 4.2.2.

##### 4.1.1. Übersicht über die Entwicklung der Hauptsyntheseroute

Die Entwicklung und Weiterentwicklung der Synthese, ebenso die Auswahl an möglichen oberflächengebunden Mediatoren, Begriff vgl. Kapitel 4.1.3, beispielsweise die in Abbildung 4.4, erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Frau Dipl.- Ing. Sylvia Kuhn. Die Synthesen werden, wie in Punkt 11.5 beschrieben, durchgeführt. Die Base wird im doppelten Überschuss, das heißt stöchiometrisch bezüglich der Reaktionsgleichung, zugegeben, so dass pro ZnO- Einheit genau ein Wasser freigesetzt wird. Bei der ursprünglichen Synthese und Modifizierung, Kapitel 4.1.3, mit unpolaren Fettsäuren erfolgt die Abtrennung vom Salz durch einen Phasentransfer. Das modifizierte Zinkoxid wird in Toluol überführt und die salzhaltige, methanolische Phase abgetrennt. Die Nachteile sind unter anderem, dass nur unpolare Modifizierungen möglich sind und dass eine große Menge an unpolarem Lösungsmittel verbraucht wird. Aufgrund der polaren Bindemittel, vgl. Kapitel 6.2, müssen polarere Modifizierungen Anwendung finden. Diese so modifizierten Zinkoxide sind folglich nicht mehr ausreichend in Toluol dispergierbar. Ohne weitere Zusätze ist das Zinkoxid nicht mehr von dem Natriumchlorid trennbar, vgl. Kapitel 4.2.3. Untersuchungen zeigen, dass durch fraktionierte Zentrifugation und manuelle Trennung der Großteil des schneller sedimentierenden Salzes entfernt werden kann. Der minimale Rest kann durch Spülen mit Methanol bzw. Ethanol ausgewaschen werden. Anschließend erfolgt eine Neuaufnahme in Dispersionsmittel und die Modifizierung. Diese Methode bietet zusätzlich den Vorteil, dass durch die mindestens drei Spülschritte vor und nach der Modifizierung alle Reste an Base und freier Modifizierung entfernt werden. Das Auswaschen des überschüssigen Modifikators kann anhand von UV-Vis- Untersuchungen der Waschüberstände bestätigt werden. In diesen finden sich im allgemeinen vernachlässigbare Anteile an dispergierten ZnO, da aufgrund der hohen Gehalte der relative Massenverlust klein ist. Die abschließend erhaltenen Zinkoxid- Pasten haben einen Gewichtsgehalt zwischen 30 wt.-% und 50 wt.-%. Grundsätzlich werden 20 wt.-% Initiator dispersion den Bindemittelmischungen zugesetzt. Nach Lösungsmittelverdampfung beträgt der Gehalt im Durchschnitt 8 wt.-%, vgl. Tabelle 8.3 und Kapitel 8.4. Der Umstand des mit 0,5 M hohen Gehaltes an Produkt macht den Syntheseweg schon interessant für ein Upscaling der Synthese, so dass an den Fällungsbedingungen kaum Änderungen vorgenommen werden. Üblicherweise werden stabile Dispersionen mit niedrigeren Gehalten um die 1 mM<sup>[146, 147]</sup> hergestellt, bei denen die optische Absorption der Spezies ausreichend

niedrig ist, um UV-Vis- in situ Messungen durchführen zu können. Eigenen Messungen folgend, Abbildung 4.2, können bei den eingesetzten hohen Gehalten nur sehr kurze Zeitbereiche kleiner als zwei Sekunden erfasst werden. Trotz des Einsatzes einer Doppeltransmissionstauchsonde mit minimaler Schichtdicke von  $d = 1$  mm (d.h. 2 mm; 1 mm bis zum Spiegel und 1 mm zurück) ist der Gehalt des gebildeten Produktes und die Streuung durch die Agglomerate bzw. durch das gebildete Salz zu hoch, um nach dem Lambert- Beerschen- Gesetz, Gleichung 2.35, sinnvolle kinetische Analysen durchzuführen.

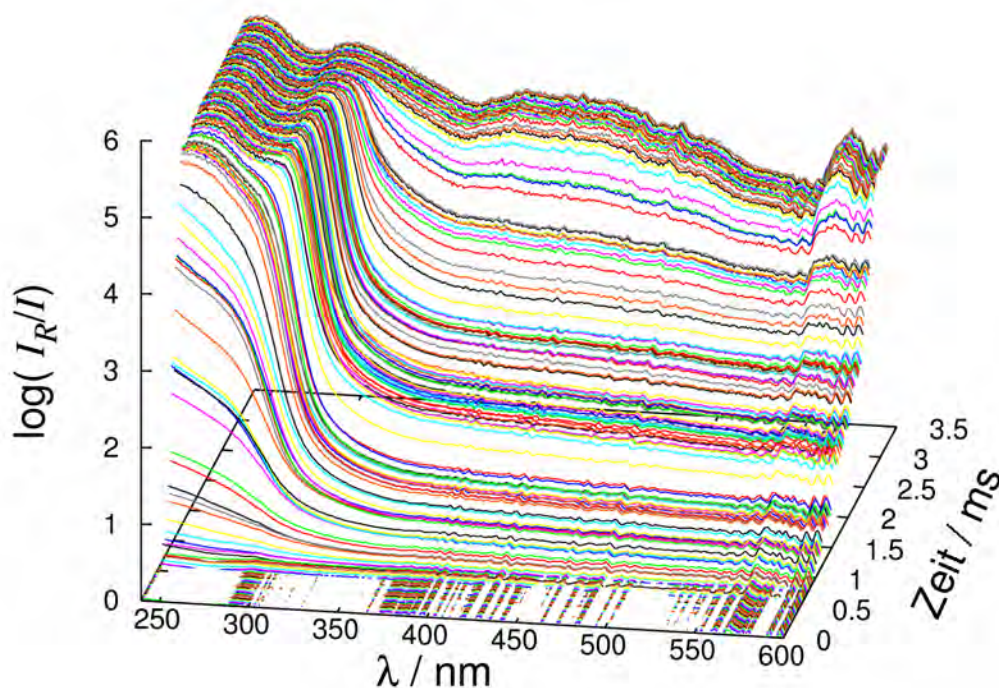


Abbildung 4.2: Verlauf der Extinktion bei der Ausfällung aus ca. 0,5 molarer  $\text{ZnCl}_2$  Lösung mit 1,1 mol.-%  $\text{Mn}^{2+}$ . Gemessen mit der  $\text{D}_2$ - W- Lampe und 1 mm Schichtdicke.

Die Ausbildung der Bandkante ist fast direkt nach der Zugabe der Base erkennbar. Vergleicht man diese mit der nach der Reaktion, Abbildung 4.3 rechts, ist zu erkennen, dass das Wachstumslimit noch nicht zu 100% erreicht ist. Das sich bildende Wasser, Abbildung 4.1, hat den Messungen zufolge einen autokatalytischen Effekt, da es die Löslichkeit der Vorprodukte verbessert.

#### 4.1.2. Dotierungen mit Metallionen

Das Ziel der Dotierung der ZnO- Partikel ist es, das bei dem photochemischen Prozess gebildete Elektron- Loch- Paar zu trennen, vgl. Abbildung 5.1. Dieser Effekt ist literaturbekannt und für unterschiedliche Oxide, vor allem für das photostabilere Titandioxid beschrieben <sup>[15, 22, 30, 36, 148, 149]</sup>. Primär soll dabei das Elektron mit der Dotierungskomponente reagieren.

Tabelle 4.1: Bei der ZnO- Synthese eingesetzte Dotierungssalze.

	wt.-% (pro ZnCl <sub>2</sub> )	mol.-%	Bemerkung
MnCl <sub>2</sub>	0,49 - 4,9	0,5 - 2,1	
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,98 - 4,9	0,5 - 2,5	
Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,56	0,66	Vorbestrahlt und unbestrahlt
CuCl <sub>2</sub>	0,98 - 1,9	1,0 - 2,0	Direkt bei der Fällung und nach der Modifizierung

Die Dotierung mit unterschiedlichen Ionen, wie Fe(III), Mn(II), Pt(II) und Cu(II), Tabelle 4.1, findet durch Zugabe der ionischen Vorstufen während der Fällung statt. Da die eisenhaltigen Proben am Labortrockner keine Härtung zeigen, wird deren Weiterentwicklung gestoppt. Bei eisenhaltigen, unmodifizierten Proben sind die Schwingungsmoden des ZnO in den Raman- Pulver- Messungen klar erkennbar, nehmen aber mit Fe- Gehaltserhöhung ab. Bei mit Mangan oder mit Kupfer dotierten Proben sind keine ZnO- Oberflächenschwingungen mehr erkennbar. Bei dem unbestrahlten, platindotierten Zinkoxid sind zusätzliche Banden bei ca. 675 cm<sup>-1</sup> und ca. 800 cm<sup>-1</sup> zu detektieren. Dies und die Verbesserung der Dispersionsqualität sprechen für die Oberflächenbelegung der Teilchen mit den Dotierungskomponenten. Ein Einbau im Inneren kann nicht bestätigt werden, da die Gitterausdehnung sich nicht ändert, vgl. Abschnitt 4.2.3. Die dotierten Proben zeigen bei den ESR- Bestrahlungen, mit und ohne Bindemittel, kein Signal eines gefangenen Elektrons. Eine erweiterte optische Absorption durch das mangandotierte ZnO bis in den sichtbaren Spektralbereichbereich ist in Abbildung 4.3 zu erkennen.

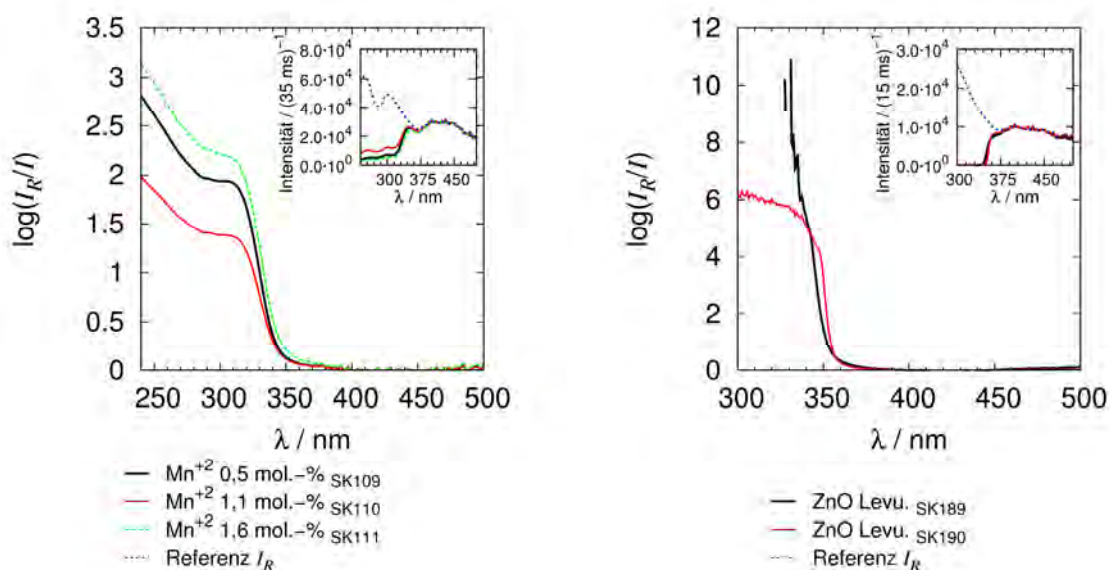


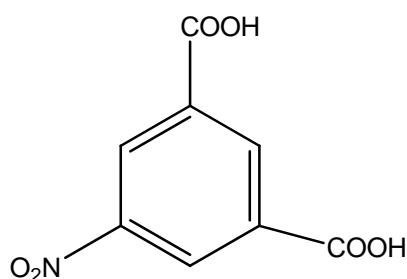
Abbildung 4.3: UV-Vis- Spektrum der ersten Waschüberstände von Mn(II) dotierten Zinkoxiden, links, von undotierten mit Levulinsäure modifizierten Zinkoxid, rechts. Aufgrund des zu hohen Gehaltes ist die exakte Bandkante der modifizierten Probe aus diesen Messungen nicht erschließbar.

Eine gelbliche braune Farbe ist grundsätzlich bei allen dotierten Pulvern zu erkennen. Das gelbliche Platin(II) enthaltende Zinkoxid wird zusätzlich auch zur Synthese der reduzierten Variante verwandt, die bei der Bestrahlung der ethanolischen Dispersion im Photoreaktor entsteht. Erkennbar ist die Umsetzung an einer Schwarzfärbung des Pulvers durch das metallische Platin. Die Platindotierung zeigt vor allem im unbestrahlten, aber auch im bestrahlten Zustand die schnellste Härtung, damit die beste Trennung des Elektronen- Loch- Paares. Die Mangandotierung hat Raman-Bestrahlungsuntersuchen zu Folge kaum messbare Härtungseffekte. Diese Proben zeigen aber auf der IST- Labortrockenanlage, vgl. Kapitel 6.3, leichte Härtungsverbesserungen. Dies liegt sehr wahrscheinlich am Lampenspektrum, vgl. Kapitel 3.6.1, und an der IR- Absorption der mangandotierten Zinkoxide. Diese ist durch die stark erhöhte thermische Strahlung bei den Raman- Pulver- Messungen mit dem  $1064\text{ cm}^{-1}$  Laser belegbar. Die mit Chlor- Propionsäure modifizierten ZnO- Partikel sollen durch den Zusatz von Cu(II) und Polyethylenimin zu einer Atom- Transfer- Polymerisation<sup>[150, 151]</sup> befähigt werden. Aufgrund von IR- Untersuchung und der Färbung kann eine Modifizierung bestätigt werden. Die Probe zeigt eine geringe, aber klar zu erkennende Härtung, die mit dem Raman- UV-Vis- System, vgl. Punkt 7.3, detektiert werden kann. Da die Photolumineszenz der grünen ZnO- Emission von der Struktur aber insbesondere von der Oberfläche abhängig ist<sup>[91]</sup>, kann aus Fluoreszenzmessungen (Aufbau: Lampe, Filter, Ulbricht- Kugel mit planer Probe, Detektor) Rückschlüsse über die Rekombination des Elektronen- Loch- Paares gezogen werden. Durch einen Entzug des Elektrons, vgl. Abbildung 5.1, könnte die Lebensdauer der Elektronenlöcher und damit die Reaktivität der Nanopartikel erhöht werden. Die dotierten Pulver zeigen bei Anregung mit der Blitzlichtlampe, Kapitel 3.6.1, durch einen UG11- Filter, Kapitel 3.6.2, und den ideal diffusen Bedingungen einer Ulbricht-Kugel, im Gegensatz zum undotierten Pulver kein Fluoreszenzsignal. Eine direkte Korrelation zwischen Fluoreszenz und Härtung wird folglich nicht festgestellt, so dass auf die Auflistung der Fluoreszenzquantenausbeutebestimmung verzichtet wird. Anzumerken ist aber, dass ohne eine Manipulation der Oberfläche des Zinkoxides eine Restfluoreszenz bei allen untersuchten Modifizierungen erkennbar bleibt. Das heißt, die Härtungsgeschwindigkeit kann durch Dotierung- und Modifizierungskombination womöglich noch weiter gesteigert werden. Vor allem die Mangandotierung, vgl. Tabelle 6.2, könnte auch durch Dispersionsverbesserung einen gesteigerten Effekt zeigen (Grundsätzlich weniger Trübung als Dispersionen undotierter Pulver.).

### 4.1.3. Modifizierung, oberflächengebundene Mediatoren

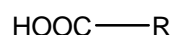
Die Modifizierung der Zinkoxide erfolgt wie in Punkt 11.5 beschrieben. Aufgrund der photochemischen Aktivität des Zinkoxides, vgl. Kapitel 5.1, sind alle Carbonsäuren als Funktionalität enthaltende Modifikatoren als Mediatoren (engl. Vermittler, Beschleuniger) zu bezeichnen. Alle sollen die Radikalfunktionalität auf den Binder übertragen, um somit die Kettenreaktion anzustoßen. Grundsätzlich wird die gleiche molare Menge an Modifikator zugegeben. Durch eine Säure wird ein Herabsetzung des  $pH$ 's in den für ZnO günstigen Absorptionsbereich zwischen 4 und 9 erreicht, vgl. Punkt 4.2.2 (Nanopartikel positiv geladen, Säure negativ geladen). Eine Übersicht der wichtigsten Klassen ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Die ersten Modifizierungen erfolgen mit Fettsäuren und weiteren unpolaren Modifikatoren, die Dispergierung zumeist in Cyclohexan. Dabei wird von einem unpolaren Bindemittel, wie Isobornylacrylat ausgegangen.

#### Nitrosäuren



5- Nitro- Isophthalsäure  
(NPhth)

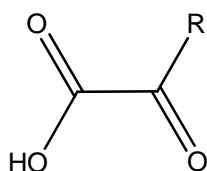
#### Fettsäuren



Laurinsäure  $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$

(iso-)Stearinsäure  $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$

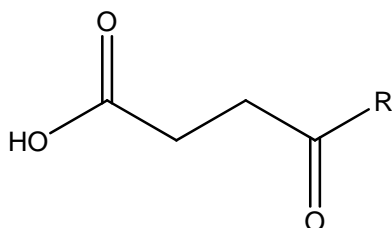
#### Oxosäuren



Oxalsäure  $\text{R} = \text{OH}$

Benzoylameisensäure  $\text{R} = \text{Ph}$

Brenztraubensäure  $\text{R} = \text{CH}_3$



Levulinsäure  $\text{R} = \text{CH}_3$

3- Benzoylpropions.  $\text{R} = \text{Ph}$

2-Oxoglutarinsäure  $\text{R} = \text{COOH}$

Abbildung 4.4: Übersicht der chemischen Struktur einiger Modifikatoren, -klassen, anhand ausgewählter Beispiele.

Der Übergang zu polareren gebundenen Mediatoren erfolgte über den Test von Modifikatoren, die zum Abfangen des Elektrons dienen, wie zum Beispiel die Dinitrobenzoesäure. Die photoinduzierte Reduktion von Nitroverbindungen an  $\text{TiO}_2$ <sup>[28, 152]</sup> ist bekannt. Das Elektron soll den Mediator reduzieren, um die Lebensdauer des Elektronenloches zu erhöhen. So werden einige Nitrosäuren erfolgreich zum Abfangen des Elektrons eingesetzt. Des Weiteren zeigen Di- und Polycarbonsäuresäuren eine hohe Affinität zu der Oberfläche der Zinkoxidpartikel. Vor allem diese Modifizierungen, die mehrere geladene Gruppen haben, führen zu thixotropen alkoholischen Dispersionen, die abhängig von ihrer Ladung nicht gut in den Bindern dispergierbar sind. Sie zeigen eventuell daher schlechtere Härtung als optimal dispergierte. Einsatztests aus dem Feuchtmittel (Trennmittel beim Off- Set- Druck) heraus sind bisher noch nicht durchgeführt worden. Polymere Modifikatoren wie auch der Einsatz von chemisch gebunden Silanen führen, womöglich durch Abschirmung der Oberfläche und Reduktion der Mobilität der Übertragungskomponenten, zu einer Inhibierung des Härtungseffekts. Diverse andere Modifikatoren, wie z.B. Polyethylenimin, PEI, werden getestet. Oft müsste aber der Syntheseweg gravierend geändert werden, damit eine direkte Vergleichbarkeit möglich ist. Der Einsatz der Oxosäuren führt zu den signifikantesten Härtungssteigerungen. Den Anfang bildeten photoaktive, d.h. Aromaten enthaltene Oxosäuren, wie Benzoylameisensäure und Benzoylbenzoesäure. Zur Erhöhung der Löslichkeit und zur Kostenoptimierung erfolgt im letzten Schritt der Arbeit der Wechsel zu analog gebauter Verbindungen ohne photoaktive, fragmentierende Gruppen. Darunter sind die Levulin- und die 3- Benzoylpropionsäure zwingend zu nennen, die als oberflächengebundener Mediator einen signifikanten Härtungseffekt zeigen, obwohl sie ohne Zinkoxid zu keinerlei Bindemittelhärtung führen, vgl. Kapitel 8.1.

#### **4.1.4. Alternative, getestete Synthesewege**

Neben der Hauptsyntheseroute werden noch mehrere alternative Routen getestet. Nur ausgewählte sollen der Vollständigkeit halber kurz aufgezeigt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von NaOH in anderen Alkoholen werden alternative Fällungsreagenzien getestet, beispielsweise Alkoholate, KOH und LiOH. Die Salzabtrennung ist bei allen Systemen problematisch, zusätzlich ist die Löslichkeit des unmodifizierten Zinkoxides besser und der Waschphasenverlust daher höher. Die optimale Lösung wäre es, ein Zink- Alkoholat in z.B. Ethanol direkt mit Wasser umzusetzen. Da selbiges aber nicht zu akzeptablen Preisen, bzw. Stabilität, verfüg-



bar ist, wird ein alternativer Test durchgeführt. Dazu wird das gelöste Zinkchlorid mit frisch hergestellten Natrium- Isopropanolat umgesetzt, das Natriumchlorid abfiltriert und das Zinkoxid durch Fällung mit Wasser erhalten. Bei der Testsynthese bildete sich das Zinkoxid zum Großteil vor der Abtrennung vom NaCl, da die Lösungsmittel nicht wasserfrei waren. Die Bildung von 13 nm großen kristallinen Zinkoxiden kann bestätigt werden. Als letzte Methode wird die Bildung von Zinkoxid durch die Verwendung eines stark basischen Ionenaustauschers in Isopropanol belegt. Wiederum wird von  $\text{ZnCl}_2$  ausgegangen, aus dem sich in Anwesenheit des Ionenaustauschers nach mehreren Tagen ZnO bildet. XRD- Messungen zufolge ist kein vollständiger Austausch der  $\text{Cl}^-$  gegen die  $\text{OH}^-$  möglich, eventuell aufgrund zu kurzer Reaktionszeit oder zu geringen Einsatzes von Ionenaustauscher. Das gravierende Problem ist aber, dass die Kristallitgröße des ZnO zu groß ist. Dies spricht für eine zu langsame Freisetzung der Base, die dann zu einem höheren Anteil an Nullladungspartikeln führt, vgl. Abbildung 4.1.

Im Rahmen derzeit stattfindender Upscaling- Prozesse sind derartige Untersuchungen interessant. Zur Bestimmung der Härtung durch Modifizierung ist es nicht von Vorteil, mehrere Systeme weiter zu entwickeln, so dass fast alle vermessenen Zinkoxide der Hauptsynthese, Kapitel 4.1.1, folgend hergestellt werden.

## 4.2. Systematische Charakterisierungen der Metalloxid/ -dispersionen

### 4.2.1. PCS-, TEM-, REM- Untersuchungen

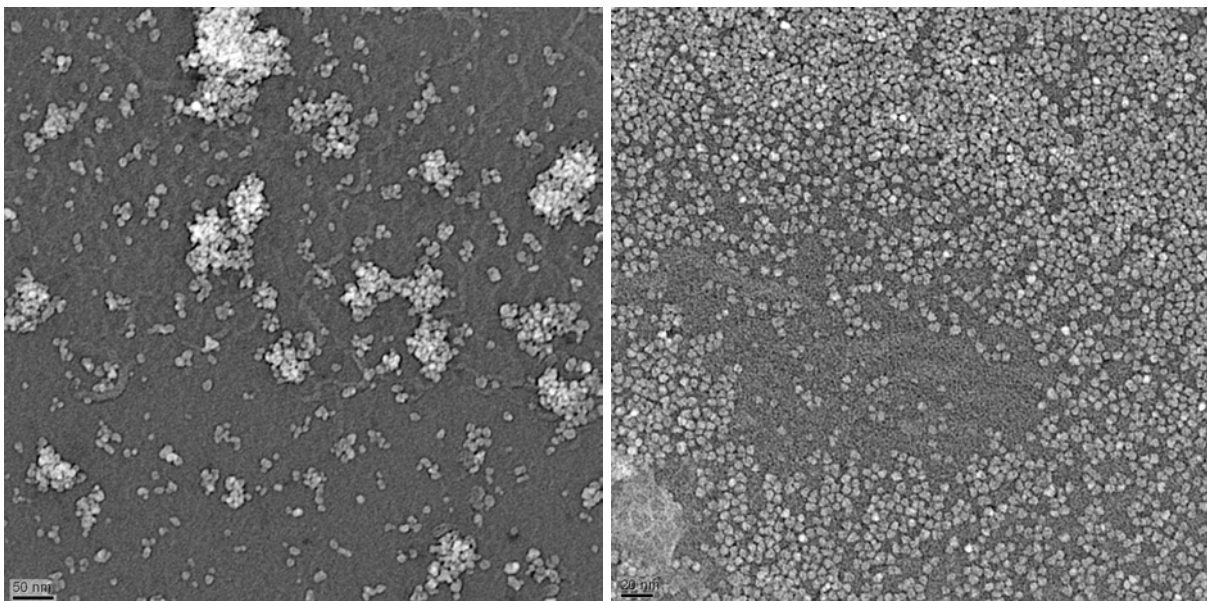


Abbildung 4.5: TEM- Messung von im Technikums- Maßstab in Ethanol gefällten und dispergierten mit Benzoylameisensäure modifizierten ZnO, links, und von in Methanol gefällten und in Ethanol dispergierten mit Levulinsäure modifizierten ZnO, rechts.

Die PCS-, TEM- und REM- Untersuchungen dienen der Bestimmung des Dispersionsverhaltens und zum Teil zur Bestimmung der Größen der gebildeten Partikel. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von den Dispersionen aller Zinkoxide werden vermessen, um unter anderem die Aggregatgröße und damit die Dispersionsqualität zu überprüfen, Abbildung 4.5. REM- und PCS- Untersuchungen werden an ausgewählten Systemen durchgeführt. Die Dispersionen können prinzipiell in zwei Klassen unterteilt werden, die der unpolar modifizierten und die der polar modifizierten Zinkoxide. Die toluolhaltige Phase der unpolar modifizierten ZnO kann direkt mittels dynamischer Lichtstreuung vermessen werden, vgl. Kapitel 4.1.1. Diese sind grundsätzlich besser verteilt, Abbildung 4.6 links, als die polar modifizierten Zinkoxide, wahrscheinlich aufgrund des Überschusses an Modifikator. Da Spuren von Wasser, z.B. durch das Feuchtmittel, schon zum Agglomerisierung dieser Oxide führen, ist diese Art der Modifizierung ungeeignet für das zu härtende Lacksystem. Grundsätzlich sind die methanolischen und ethanolischen Dispersionen der polar modifizierten Zinkoxide weißlich trüb und lassen sich daher leicht abtrennen. Aufgrund der Mehrfachstreuung sind sie nicht direkt mittels Lichtstreuung untersuchbar.

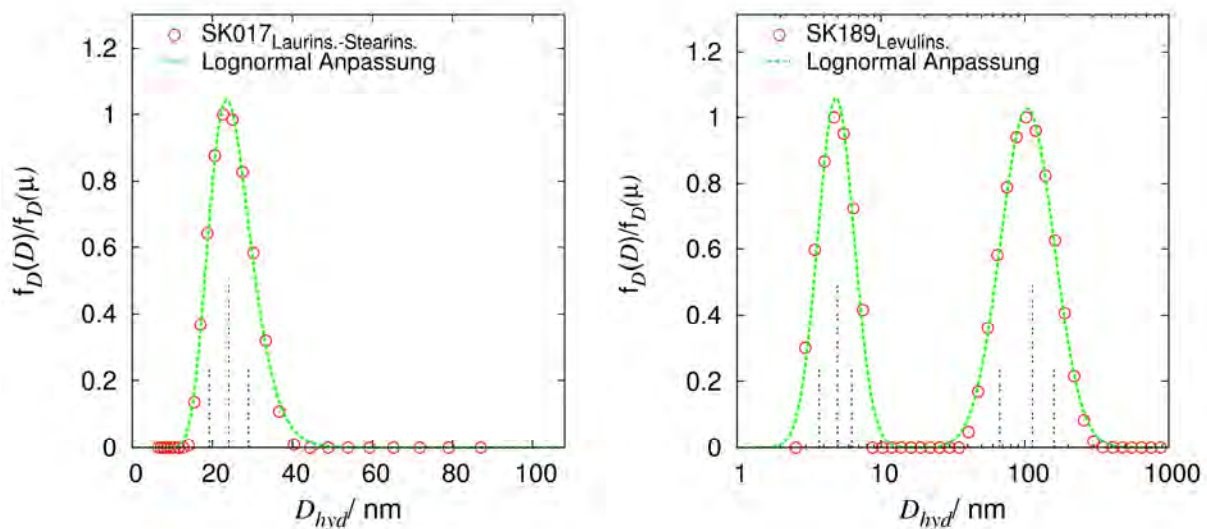


Abbildung 4.6: PCS- Messungen von in Toluol dispergierten modifizierten ZnO, links, und von in Ethanol dispergierten modifizierten ZnO, rechts. Die Dichtefunktionen  $f_D(D)$  der zweiten sind von verschiedenen Berechnungen der Korrelationsdaten.

Die PCS- Messungen im Acrylat sind nicht erfolgversprechend, da die Viskosität unbekannt ist und die Viskositätsänderung durch Lösungsmittelreste nicht untersucht ist. Der entscheidende Faktor ist, wie bei den Dispersionen, die durch die Trübung bedingte Mehrfachstreuung. Im Rahmen der Bindemittelbestrahlungen wird festgestellt, dass sich die Streuung der Agglomerate durch die Härtung reduziert, welches ein Aufklaren der teilweise weißlichen 0,05 mm dicken Schichten bedingt. Die 1,25

$\mu\text{m}$  dicken, gehärteten Andrucke weisen beim Element Mapping per XPS des REM keine Bildung von größeren Agglomeraten innerhalb des Films auf. Durch die systematischen Untersuchungen wird eine für die Dispergierung der Zinkoxide in den Bindern, bzw. Alkoholen, geeignete Modifizierung entwickelt. Die mit Levulinsäure modifizierten Proben zeigen zusätzlich einen signifikanten Härtungseffekt. Die Modifizierung führt zu einer sehr guten, transparenten Verteilung selbst hoher Gehalte  $> 5 \text{ wt.-%}$  in EtOH, die aber dennoch nicht vollständig auf Primärpartikelgröße dispergiert ist, Abbildung 4.6 rechts. Wahrscheinlich ist die Streuung nach Gleichung 2.17 von den größeren Agglomeraten dominiert. Neben den Agglomerat-signalen zeigen sie auch noch Verteilungsdaten mit einem hydrodynamischen Durchmesser  $D_{hyd}$  von 5 nm. Vergleicht man diese direkt mit dem TEM- Aufnahmen, Abbildung 4.5 rechts, der ebenfalls mit Levulinsäure modifizierten Probe, SK190, kann man ausschließen, dass es sich dabei um ein Rechenfragment, das aus dem verwandten CONTIN- Algorithmus resultiert, handelt. Es handelt sich offensichtlich um die auf Primärpartikelgröße dispergierten Teilchen.

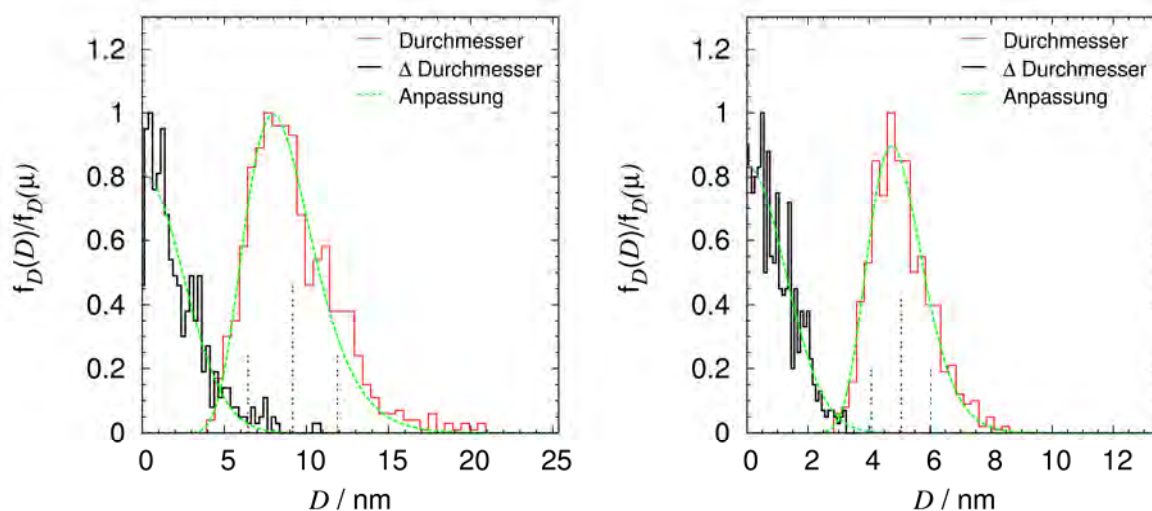


Abbildung 4.7 links: Histogramm der TEM- Messung von im Technikums- Maßstab in Ethanol gefällten und dispergierten mit Benzoylameisensäure modifizierten ZnO; rechts: Histogramm der TEM- Messung von in Methanol gefällten und in Ethanol dispergierten mit Levulinsäure modifizierten ZnO, vgl. Abbildung 4.5.

Aus den TEM- Aufnahmen können, im Gegensatz zur Scherrer- Auswertung der XRD- Daten, durch Auszählung direkt Rückschlüsse auf die Größenverteilung der Partikel gezogen werden. Dazu ist eine hinreichende Dispergierung der Teilchen von Nöten, wie sie sowohl die sehr gut härtende Benzoylameisen- als auch die härtende Levulinsäure zeigen, Abbildung 4.5. Neben der Modifizierung unterscheiden sich die beiden Proben in der Art der Fällung. Das mit Levulinsäure modifizierte Zinkoxid wird

der Hauptsyntheseroute folgend hergestellt. Die mit Benzoylameisensäure modifizierte Probe ist die erste im Technikumsmaßstab gefällte. Die Menge ist um den Faktor 12,5 größer und es wird mit Zinkacetat, Ethanol, KOH und dem Lösungsvermittler Diethanolamin gearbeitet. Die Analyse der TEM- Aufnahmen erfolgt folgendermaßen: Von ca. 500 Partikeln werden die Länge und Breite bestimmt. Aus dem diskreten Datensätzen werden die Erwartungswerte und die Standardabweichung der als normal verteilt angenommenen, minimalen, maximalen und aller Durchmesser bestimmt, vgl. Abbildung 4.7 gestrichelte Impulse. Die verschiedenen Durchmesser und die Durchmesserdivergenz werden größenabhängigen Klassen, hier 0,5 bzw. 0,25 nm, zugeordnet und gezählt. An die erhaltenen Daten lassen sich Dichtefunktionen anpassen, Abbildung 4.7. Die gewählte Darstellung aller Durchmesser und der abhängigen Durchmesserdivergenzen ist für fast sphärische Partikel die günstigste, da die Kurven sich nicht überschneiden und die Übersichtlichkeit gewahrt bleibt. Die Einhüllende der Histogramme der Partikelgrößen hat die höchste Übereinstimmung mit einer Dichtefunktion der logarithmischen Normalverteilung. Die Anpassung für die Abweichung von der Kugelform, d.h. die Durchmesserdivergenzen, ist eine Normalverteilung. Sie zeigt grundsätzlich mit einem Erwartungswert von Null die höchste Übereinstimmung mit den Daten. Die Hauptsynthese liefert sehr kleine, sehr gut verteilte und fast kugelförmige Partikel, Tabelle 4.2, Abbildung 4.5 und Abbildung 4.7. Aus der Tabelle geht ebenfalls hervor, dass der erste Test im Technikumsmaßstab, aufgrund der erwarteten schlechten Durchmischung, eine breite Verteilung und weniger kugelförmige Partikel hat.

Tabelle 4.2: Übersicht der Durchmesser der TEM- Messungen, vgl. Abbildung 4.7.

Probe (Modifizierung)	gezählt		angepasst		
	Durchmesser- erwartungswert / nm	StAbW / nm	Durchmesser- median / nm	$\sigma$ (StAbW / nm)	StAbW der Durchmesser- divergenzen / nm
ZnO <sub>SK190</sub> (Levulinsäure)	5,1	1,0	4,9	1,205 (0,9)	1,1
ZnO <sub>SK194</sub> (Benzoyl- ameisensäure)	9,1	2,7	8,6	1,295 (2,3)	1,6

Durchgeführt werden auch Lichtstreuungsmessungen unter Bestrahlung in Isobornylacrylat. Es kann eine Vergrößerung des hydrodynamischen Durchmessers und ein Sedimentieren festgestellt werden. Von weiteren Messungen wird abgesehen, da dieses System zu undefiniert ist. Ebenfalls ist Isobornylacrylat aufgrund seiner geringen Polarität nicht mit den zu verwendenden Bindern vergleichbar. Die hydrodynamischen Radien sind nach Bestrahlung auch in ethanolischen Dispersionen, wie

sie bei den Photoreaktormessungen vorliegen, Kapitel 5.1, vergrößert. Dies ist ein Beleg dafür, dass das Wachstum unter Verbrauch von Modifizierung, Stabilisator erfolgt.

#### 4.2.2. Bestimmung der Adsorption mittels H-ATR-IR-Untersuchungen

Im Rahmen des Projekts wurde ein H-ATR-Zubehör für das schon vorhandene IR-Spektrometer beschafft, um die Messung der Proben zu erleichtern, vgl. Kapitel 2.4.2.1. Das Eintrocknen der Proben auf dem Prisma bietet den entscheidenden Vorteil, dass Luftfeuchtigkeit nicht stört. Keine wasserfreien Kaliumbromid-Presslinge müssen hergestellt werden. Die Probenkammer wird mit Stickstoff gespült. Dadurch ist es möglich, Spektren ohne Störung durch die Schwingungsbanden, die von gasförmigen Wasser und Kohlenstoffdioxid stammen, zu messen. Mittels der H-ATR-IR-Messung der Zinkoxid-Dispersionen wird die Adsorption von Mediator an der Oberfläche der Partikel untersucht. Ähnliche Untersuchungen wurden schon von Roddick-Lanzilotta *et al.*, 2000<sup>[153]</sup>, für die Absorption von Aminosäuren auf TiO<sub>2</sub> durchgeführt.

##### 4.2.2.1. Infrarotmessungen zur Überprüfung der Modifizierung

Die qualitätssichernden IR-Messungen der Proben werden in definierten Schritten durchgeführt. Zuerst wird eine Untergrundmessung des Zinkselenid-H-ATR-Prismas bei ausreichendem Stickstofffluss durchgeführt. Standardmäßig reicht der Messbereich von 3500 bis 660 Wellenzahlen bei einer Auflösung zwischen 4 und 1 Wellenzahlen. Die Messung kleinerer Wellenzahlen ist aufgrund der Absorption des Einkristalls nicht möglich. Auf der Platte wird die Dispersion eingetrocknet und ohne Lösungsmittel vermessen. Durch das Spülen der eingetrockneten Schicht mit Ethanol, 5 mM wässriger Natriumhydroxid- und eventuell mit 5 mM wässriger Salzsäurelösung mit anschließender Trocknung und Messung kann die Adsorption der Modifizierung verifiziert werden. Grundlage dieser Überlegungen ist, dass die Ladung der Zinkoxidpartikel abhängig vom *pH*-Wert ist, vgl. Abbildung 4.8.

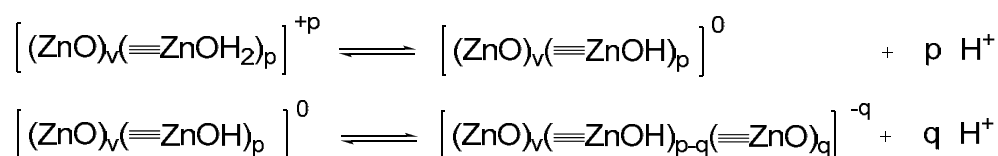


Abbildung 4.8: Säuredissoziationsgleichungen eines Zinkoxid-Partikels. Dargestellt sind die vollständige Deprotonierung der ersten Dissoziationsstufe zum amphoteren Nullladungspartikel und dessen partielle Deprotonierung.

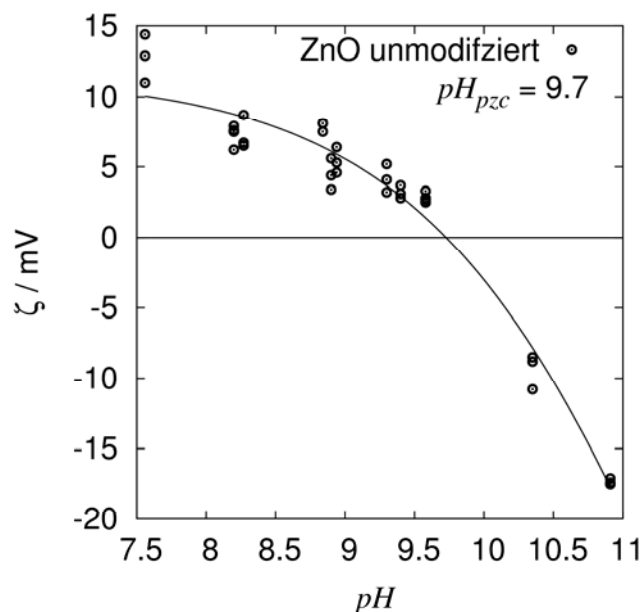


Abbildung 4.9:  $pH$ -abhängige Zetapotentialmessung einer unmodifizierten Zinkoxiddispersion in Wasser.

Die Abbildung 4.9 bestätigt dies durch eigene Zetapotentialmessung, welche mit  $pK_{zpc} = 9,7$  den literaturbekannten, isoelektrischen Punkt  $pK_{zpc}$  nach Jolivet *et al.*, 2000<sup>[92]</sup>, 9,3 und nach Liufu *et al.*, 2005<sup>[154]</sup>, 9,4, sehr nahe ist. Die Abweichungen resultieren aus eventuellen Temperaturunterschieden und aus messtechnischen Gegebenheiten, die eine manuelle  $pH$ -Einstellung und Probenvorbereitung nötig machten. Da organische Säuren üblicherweise einen  $pK_s$ -Wert von um die 4,9 haben (Ohne Berücksichtigung evtl. negativer mesomerer oder induktiver Effekte.), ergibt sich ein  $pH$ -Fenster, für die Adsorption der negativ geladenen Säure mit der positiv geladenen Oberfläche, von mehr als vier. Übersteigt man dieses Fenster, sollte eine Desorption von der Oberfläche erfolgen. Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit von der Löslichkeit der Modifizierung in der wässrigen Phase. So sind lipophile Säuren in Wasser und Ethanol unlöslich und desorbieren folglich nicht. Die  $pK_{zpc}$ 's der beiden ebenfalls untersuchten Oxide  $TiO_2$  und  $SiO_2$  sind 6,2 bzw. 1,8, d.h. beide sind acider und lassen sich nicht so unkompliziert wie Zinkoxid mit Carbonsäuren modifizieren. Die beiden Beispiele, Abbildung 4.10, sollen die systematischen Desorptionsuntersuchungen veranschaulichen. Die Spülschritte des mit 3- Benzoylpropionsäure modifizierten Zinkoxides führen nur zu einer Desorption von der ZnSe- Oberfläche, bzw. zu einem Auflösen der Partikel selbst. Das mit Ethylmalonsäure modifizierte Zinkoxid zeigt nach dem Spülschritt mit NaOH- Lösung nur noch die Signale des unmodifizierten Nanopartikels. Die Desorption von der Partikeloberfläche in diesem Beispiel zeigt aber schon die Schwäche des Vorgehens auf. Es erfolgt keine exakte Einwaage der



Probe, und damit keine definierte Schichtdicke, und daher sind die Spülschritte nicht exakt zu definieren. Die Überstände der Zentrifugation haben selbst nach der Reduktion des Dispersionsmediums mit ca. 6 wt.-% immer einen sehr viel geringeren Gehalt als die Bodensätze, daher werden sie mit einem viel höheren Anteil an Base konfrontiert, und die Modifizierung kann sich leichter ablösen, vgl. Abbildung 4.10 unten.

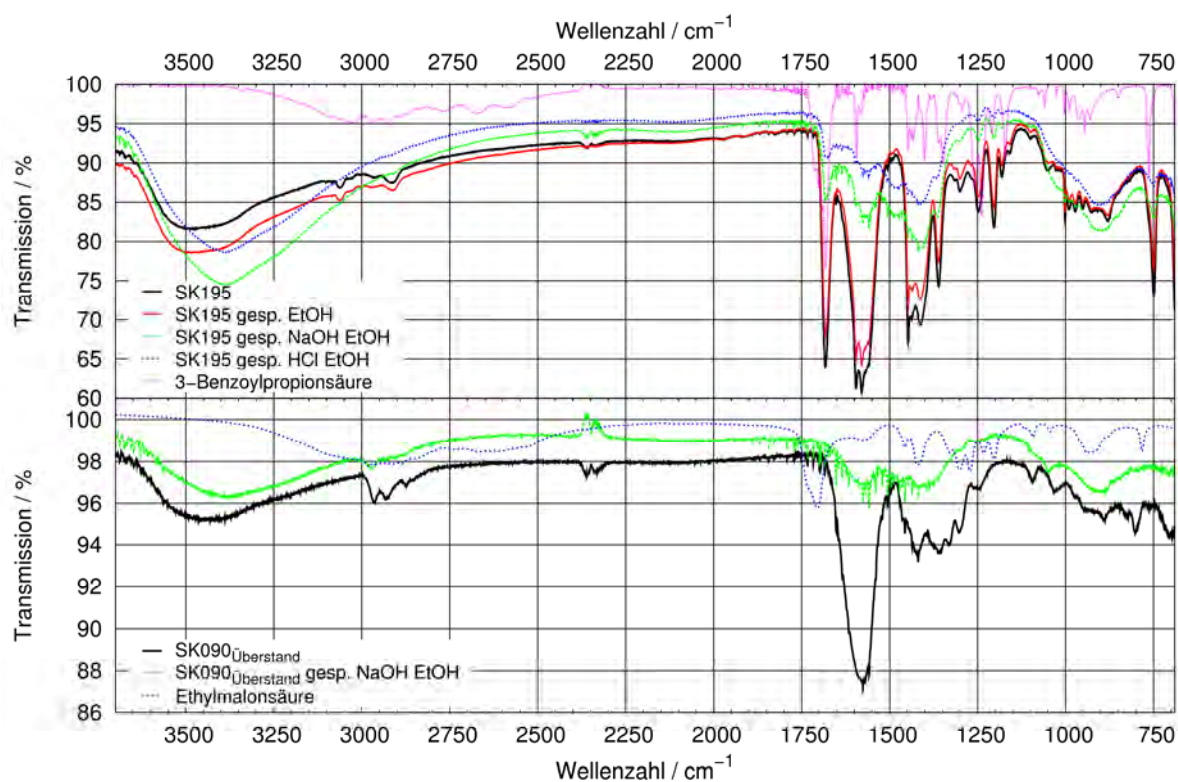


Abbildung 4.10: Beispielmessung einer stabil adsorbierten Modifizierung, oben, und einer desorbierbaren, unten. Dabei sind nur noch die Schwingungssignale des unmodifizierten Oxides, grün, zu detektieren.

Zur Veranschaulichung werden im begrenzten Umfang in den folgenden Unterpunkten definierte Untersuchungen durchgeführt. Grundsätzlich ist aber zu erwarten, dass Di- und Polysäuren besser adsorbiert sind. Die Oxosäuren sind zu zusätzlichen Wasserstoff-Brücken an die zweite Carbonylgruppe befähigt. Die Levulinsäure ähnlich wie die 3-Benzoylpropionsäure führt zu einer Desorption der dispergierten Partikel von der Oberfläche des H-ATR-Prismas. Die unmodifizierten Zinkoxide zeigen Signale von adsorbierten Alkoholen. Dies ist vor allem bei den dotierten Proben, die besser in den Bindern dispergierbar sind, der Fall.

#### 4.2.2.2. Spezielle Adsorptionsuntersuchung mittels 5-Nitroisophthalsäure

Aufgrund der beiden Carbonsäuren und dem hohen negativen mesomeren Effekt (zwei Nitrogruppen), vgl. Abbildung 4.4, ist die 5-Nitroisophthalsäure in der Lage,

stark mit der Oberfläche der Partikel in Wechselwirkung zu treten. Sie wird aufgrund ihrer Eigenschaften als Modellsystem für die Testadsorptionsmessungen an Schichten aus Nanopartikeln auf dem H-ATR-Prisma verwandt.

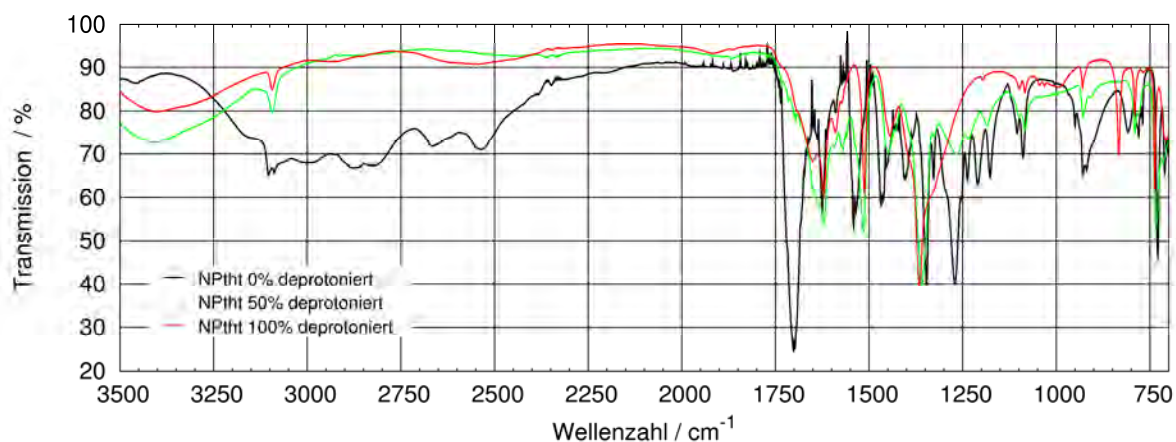


Abbildung 4.11: IR- Spektrum der protonierten und deprotonierten 5- Nitroisophthalsäure. Die Reduktion der Säureschwingung,  $1720\text{ cm}^{-1}$ , und der COH- Deformationsschwingungen, um  $1250\text{ cm}^{-1}$ , sowie der Anstieg der Carboxylatschwingungen,  $1500$  und  $1570\text{ cm}^{-1}$ , sind erkennbar.

Das Schwingungsmuster der protonierten wie auch der deprotonierten Säure ist sehr ausgeprägt, vgl. Abbildung 4.11, und ist klar von dem der reinen Oxide unterscheidbar. Die Adsorption kann folglich durch Vergleich der Spektren bestätigt werden. Die Untersuchung der  $\text{TiO}_2$ - Schicht wird folgendermaßen durchgeführt. Ca. 1.3 mg Feststoff des von im INM hergestellten, in n-Hexan dispergierten Titandioxides wird homogen auf die Oberfläche des Prismas verteilt und eingetrocknet. Dies ergibt eine Schichtdicke von ca.  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ . Die absorbierte ursprüngliche Modifizierung wird durch einmaliges Waschen mit 5 mM NaOH- Lösung vollständig entfernt, vgl. Punkt 5.2 und Abbildung 5.9. Das Spektrum des unmodifizierten  $\text{TiO}_2$  dient als Untergrundmessung für die folgenden Adsorptionsmessungen, Abbildung 4.12.

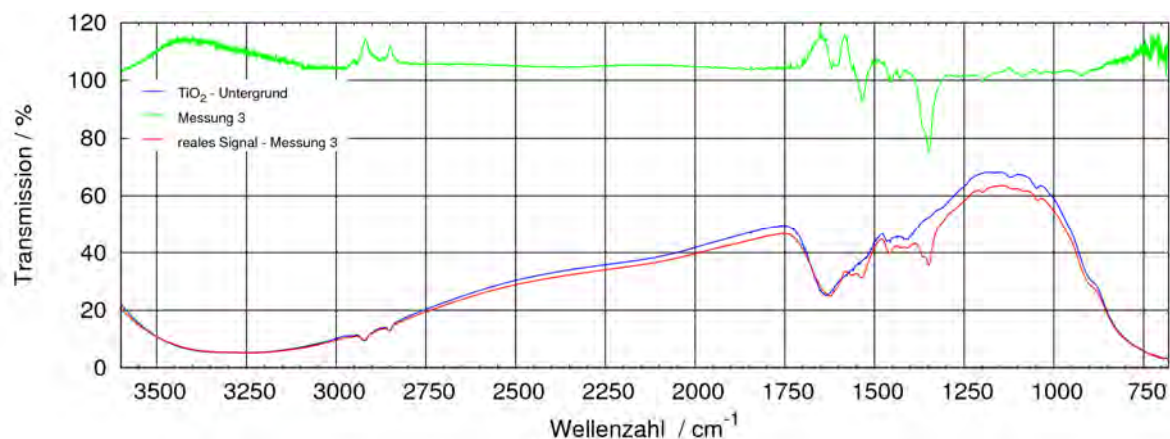


Abbildung 4.12: Berechnete reale Absorption von NPht an einer  $\text{TiO}_2$ - Schicht.



Die Adsorption selbst erfolgt aus  $5 \cdot 10^{-3}$  M wässriger Lösung, die 10 Minuten auf der Schicht belassen wird. In dieser Zeit findet die Adsorption der Säure statt. Die Lösung wird mit ca. 1 mL Wasser abgespült und nach dem Eintrocknen wird die Schicht vermessen. Nach weiteren Spül- und Trockenschritten, vgl. Tabelle 4.3, erfolgen je eine Messung, vgl. Abbildung 4.13.

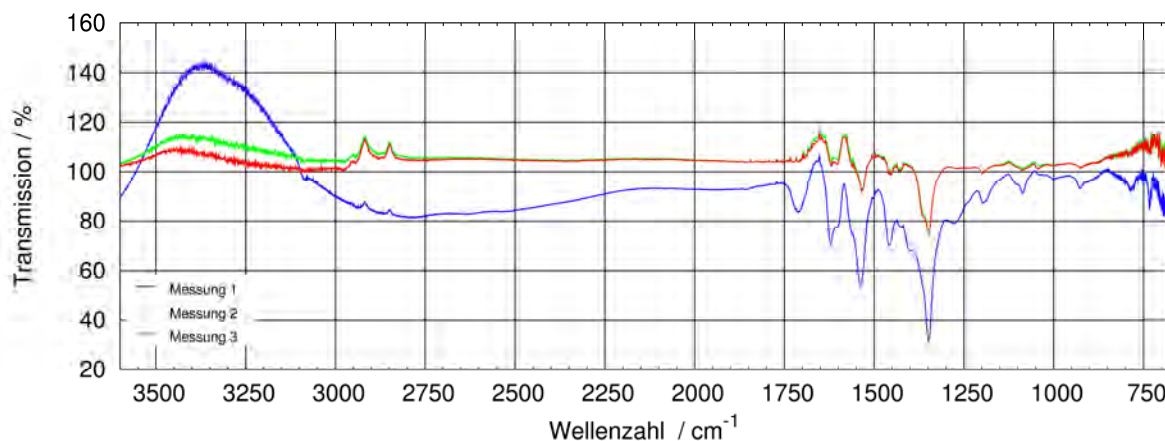


Abbildung 4.13: Adsorption von 5- Nitroisophthalsäure an eine  $\text{TiO}_2$ - Schicht. Zwischen den Messungen erfolgen Spülschritte, vgl. Tabelle 4.3.

Die 5- Nitroisophthalsäure wird wie erwartet nicht vollständig desorbiert. Bei der Messung 1 sind die OH- Schwingungen der Oberfläche um  $3400 \text{ cm}^{-1}$  reduziert und gleichzeitig sind Carbonylschwingungen der freien Säuregruppe um  $1740 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Dies spricht für eine Protonierung der Oberfläche durch die Säure, die auf einer starken polaren Wechselwirkung beruht. Die Belegung der Adsorptionsplätze mit freien Säuregruppen ist ein Indiz für eine locker über H- Brücken adsorbierte, protonierte Säurespezies, die daher den Anteil an chemisorbierter Spezies reduziert. Dies ist der Anteil, der sich sehr leicht durch das weitere Spülen entfernen lässt. Die remanente protonierte Oberfläche wie auch die nur deprotoniert adsorbierte Säure sprechen für eine stabile Adsorption eines gewissen Anteils an Säure.

Tabelle 4.3: Spülschritte der Absorptionsmessungen von NPhth an  $\text{TiO}_2$ - Schicht.

Messung	vorhergehende Spülschritte
1	entionisiertes Wasser
2	NaOH ( $5 \cdot 10^{-3}$ M), HCl ( $5 \cdot 10^{-3}$ M), EtOH
3	EtOH

Alternativ zu dieser reinen Desorptionsuntersuchung werden auch Adsorptions-Desorptionsuntersuchungen durchgeführt. So wird eine Probe von ca. 1,3 mg Feststoff des unmodifizierten Zinkoxides aus ethanolischer Phase zu einer ca.  $0,22 \mu\text{m}$  dicken homogenen Schicht eingetrocknet. Die Adsorption erfolgt schrittweise aus  $1 \cdot 10^{-x}$  molarer ethanolischer 5- Nitroisophthalsäurelösung, die ca. sechs Minuten auf

der Schicht belassen wird. Die Konzentration der Adsorptionslösung wird nach jeder vollständigen Serie von  $x = 6$  bis  $x = 2$  erhöht. Nach jeder Spülung und Trocknung, vgl. Tabelle 4.4, wird eine Messung durchgeführt. Es ist keine Spülung mit 5 mM HCl- Lösung möglich, da eine signifikantes Auflösen der ZnO- Schicht durch die Säure<sup>[155]</sup> bewirkt wird. Folglich besteht eine Serie aus drei Messungen, nach deren Abschluss die Konzentration erhöht wird. Bei den einzelnen Serien sind immer die vorhergehende C- Messungen die Untergrundmessung, so dass auch kleinste Änderungen in einem Abweichen von 100% Transmission zu erkennen sind.

Tabelle 4.4: Spülschritte bei der Adsorption von  $1 \cdot 10^{-x}$  M NPhth an ZnO- Schicht.

Messserie	
A	Ethanol mit NPhth auf ZnO Schicht
B	nach Spülen mit 5 mL EtOH
C	nach Spülen mit 0,5 mL NaOH ( $5 \cdot 10^{-3}$ M), 5 mL EtOH

Die Messserie B, die nur mit Ethanol gespült ist, hat einen sehr hohen Anteil an adsorbierter deprotonierter Säure. Im Gegensatz zu der TiO<sub>2</sub>- Probe ist keine Schwingung einer freien protonierten Säure erkennbar. Das einmalige Spülen mit Ethanol vermag die Oberflächenmodifizierung nicht zu lösen.

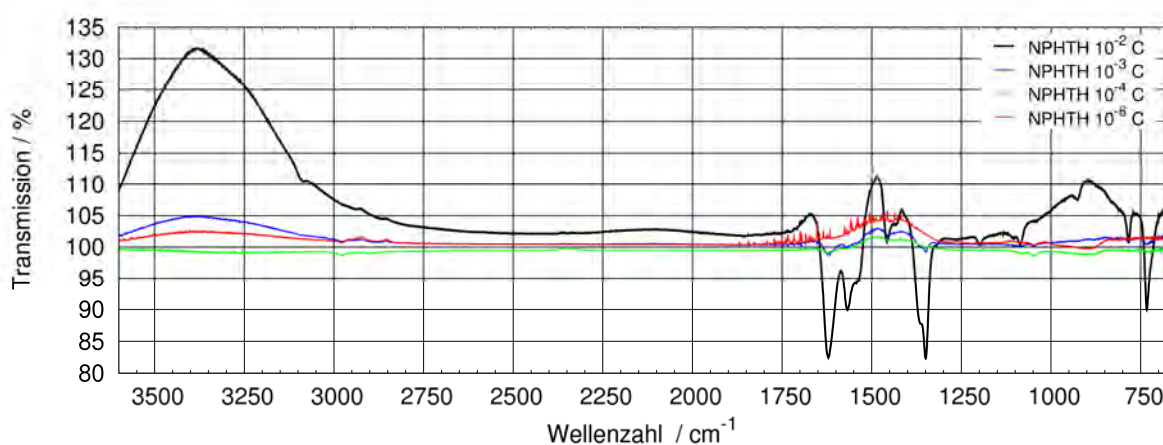


Abbildung 4.14: Adsorption von 5- Nitroisophthalsäure an eine ZnO- Schicht. Zwischen den Messungen erfolgen Adsorptions- A und Spülschritte B und C, vgl. Tabelle 4.4.

Wohingegen die NaOH- Lösung, aufgrund der Umladung der Kernpartikel, in der Lage ist, einen Teil der Modifizierung abzulösen, vgl. Abbildung 4.14. Die Messserie C belegt, dass eine signifikante Adsorption, die nicht mehr vollständig von 5 mM wässriger NaOH- Lösung entfernbar ist, bei einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L stattfindet. Die stabile Modifizierung ist zusätzlich zum Erscheinen der deprotonierten 5- Nitroisophthalsäureschwingungen auch durch die Reduktion der OH- Schwingung um  $3400 \text{ cm}^{-1}$  belegbar. Bei einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/L ist sogar ein Dispergieren der ZnO- Nanopartikel, also ein Lösen der Schicht von dem

H- ATR- Prisma, beim Spülschritt mit 5 mM NaOH- Lösung erkennbar. Wiederum ist dieses Verhalten durch einen Umladungsprozess erklärbar. Dabei wird offensichtlich die Oberfläche des Zinkselenid- Prismas umgeladen, so dass es zu einer Abstoßung der modifizierten ZnO- Partikel kommt. Der Vergleich der beiden vorgestellten Messungen ist aufgrund der Basislinienkorrektur und der unterschiedlichen Bedingungen so nicht möglich. Vergleicht man aber die Intensitäten der Schwingungen der Ausgangsmodifizierung des TiO<sub>2</sub>, Abbildung 5.9, oder die finale Modifizierung, Abbildung 4.12, mit den Signalintensitäten einer beliebigen, mit Carbonsäuren modifizierten ZnO- Probe, z.B. Abbildung 4.10, Abbildung 5.8, sind die Schwingungen der deprotonierten Säuren immer um ein Vielfaches intensiver als die Schwingungen des Oxides. Man kann folglich annehmen, dass ein signifikanter Anteil an Modifizierung auf der Oberfläche des Zinkoxides angebunden ist.

#### 4.2.3. XRD- Untersuchungen

Die Röntgenstreuuntersuchungen werden zur Phasenreinheits- und Größenkontrolle der Synthesen eingesetzt. Dementsprechend existiert eine Vielzahl an Messungen, auf die nicht vollständig eingegangen werden kann. Die Größenbestimmung erfolgt mittels der Scherrer- Analyse, vgl. Kapitel 2.6.4. In Abbildung 4.15 ist gezeigt, dass eine vollständige Anpassung von Pseudo- Voigt- Funktionen, Gleichung 11.10, an die Daten möglich ist.

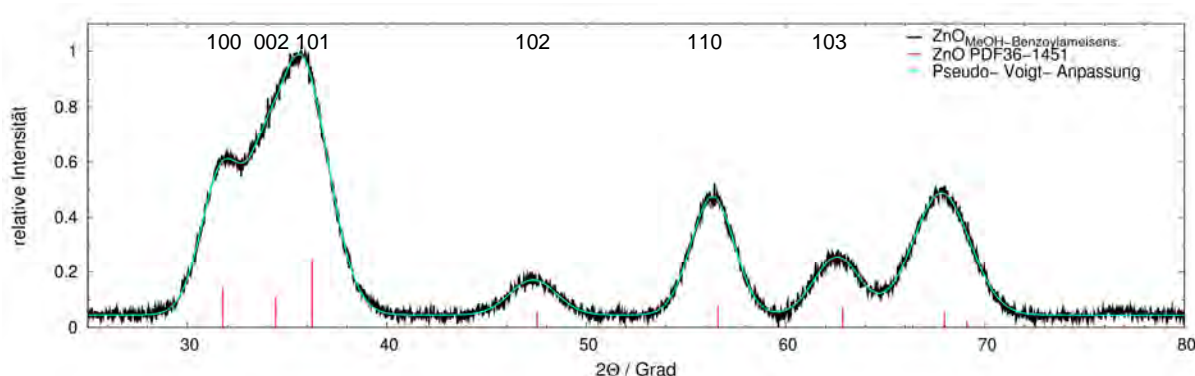


Abbildung 4.15: Beispielanpassung von sieben Pseudo- Voigt- Funktionen an das Diffraktogramm eines nanoskaligen Zinkoxides, in Methanol gefällt und mit Benzoylameisensäure modifiziert. Die relevanten streuenden hkl- Netzebenen sind ebenfalls markiert.

So kann aus der Mittlung der Durchmesser, die sich aus den *FWHM*- Werten berechnen, die Kristallitgröße reproduzierbar berechnet werden. Durch dieses Vorgehen ist es ebenfalls möglich, neben dem mittleren Durchmesser, auch dessen Standardabweichung, und falls vorhanden, auch die Elongation in die 001- Vorzugs-

richtung bei formanisotropen, stäbchenförmigen Partikeln zu bestimmen. Die Scherrer-Konstante  $K$  kann durch die TEM- Auszählung der mit Levulinsäure modifizierten ZnO- Probe, Abbildung 4.7, zu 0,72 berechnet werden. Der zweite Aspekt, der fast noch wichtiger als die Größenbestimmung ist, stellt die Erfassung des Fremdsalzgehaltes dar. Dieser wirkt sich entscheidend auf die Entwicklung der Hauptsyntheseroute aus, Kapitel 4.1.1. Diesbezüglich erfolgt die Überprüfung auf Restsalz, das leicht an seinen schmalen und intensiven Reflexen erkennbar ist, nach definierten Waschschrritten. So werden die Versuche unternommen das Natriumchlorid, das zusätzlich bei der Fällung entsteht, Abbildung 4.1, durch Waschen mit Lösungsmittel zu entfernen. Die Löslichkeit des Salzes ist nur in Methanol ausreichend hoch. Bei der Nutzung von Ethanol zeigt der Bodensatz und der Überstand sowohl ZnO als auch Fremdsalz, wohingegen bei der Nutzung von Isopropanol einzig Zinkoxid ausgewaschen wird. XRD- Untersuchungen belegen ebenfalls, dass die Phasentrennung, die beim Zentrifugieren auftritt, ein beinahe vollständiges Abtrennen des schlechter dispergierten Fremdsalzes, NaCl, unterer Bodensatz, von dem etwas besser dispergierten und damit später sedimentierenden Zinkoxides, oberer Bodensatz, beinhaltet. Die Kristallitgröße der Zinkoxide selbst ist stark vom Lösungsmittel und den Fällungsparametern abhängig. In Tabelle 4.5 sind Beispielkristallitdurchmesser von auf unterschiedliche Weise und mit unterschiedlichen Fällungsreagenzien hergestellten Zinkoxiden aufgelistet.

Tabelle 4.5: Ausgewählte mittels Scherrer- Analyse bestimmter Kristallitdurchmesser.

Probe	Syntheseparameter	Modifizierung	Durchmesser / 0,72 nm	StAbW / 0,72 nm
SK073	Fällung in MeOH	unmodifiziert	4,1	0,4
SK079	Fällung in EtOH	unmodifiziert	11,1	1,8
SK074	Fällung in iPrOH	unmodifiziert	9,0	0,8
SK190	Fällung in MeOH	Levulinsäure	7,0	0,6
SK110	Fällung in MeOH	unmodifiziert dotiert mit 1,1 mol.-% Mn(II)	7,7	0,7
SK094	Fällung in MeOH	unmodifiziert dotiert mit 1,8 mol.-% Cu(II)	5,8	0,9
SK075	Fällung in iPrOH	unmodifiziert dotiert mit 0,7 mol.-% Fe(III)	9,5	1,5
SK076	Fällung in MeOH	unmodifiziert dotiert mit 0,7 mol.-% Fe(III)	5,0	0,5
SK194	1. Fällung in EtOH Technikumsmaßstab	unmodifiziert Lösungsvermittler	19,7	3,3
SK200	2. Fällung in EtOH Technikumsmaßstab	Benzoylameisensäure Lösungsvermittler	15,3	2,4

Die Fällung in Methanol führt immer zu Kristalliten, deren Durchmesser viel kleiner ist als 10 nm. Mit anderen Alkoholen tritt eine signifikante Größenerhöhung auf. Die

Dotierung und Modifizierung mit Carbonsäuren hat keinen feststellbaren Einfluss auf die Kristallitgröße. Die Größenunterschiede bei gleichem Lösungsmittel sind von der Temperatur und der Zugabegeschwindigkeit des Fällungsmediums abhängig. Im Rahmen des Upscalings wird daher ab der 2. Fällung ein einfaches Mischsystem eingesetzt, vgl. Tabelle 4.5. Die Abhängigkeit von der Mischgeschwindigkeit soll in diesem Zusammenhang weiter untersucht werden. Der Einfluss der Dotierung auf die Ausdehnung der Elementarzelle wird ebenfalls untersucht. Dazu müssen die Proben getempert werden, da die Halbwertsbreite zu groß ist, um fehlerfrei eine Verschiebung der Reflexlagen in den Diffraktogrammen zu untersuchen. Selbst danach kann keine signifikante Verschiebung der Reflexlagen erkannt werden. Die eingesetzten Dotierungskomponenten sind vor allem an der Oberfläche oder in amorphen, oberflächennahen Bereichen eingebaut, vgl. auch Punkt 4.1.2 (Raman- Pulver-Messungen), bzw. der Gehalt an Dotierung ist nicht hoch genug, um die Gitterausdehnung zu stören. Ein Ausspülen und Nichteinbau der Dotierungskomponenten kann auch wegen der optischen Absorptionsänderung ausgeschlossen werden. Ein separates Nebeneinander kann aufgrund der Härtungsverbesserungen, der TEM- und Raman- Messungen ausgeschlossen werden.

### **4.3. Diskussion der Synthese und Charakterisierung**

Im Rahmen der Syntheseentwicklung erfolgte die Änderung des ursprünglich geplanten Syntheseweges, der viele Arbeitsschritte und einen hohen Verbrauch an unpolarem Lösungsmittel enthielt. Die erfolgreiche Herstellung von ZnO- Carbonsäure- Produkten wurde verwirklicht, die in relativ polarem Bindemittel gut dispergierbar sind. Dadurch konnte eine hohe Anzahl an Modifizierungen untersucht werden. Ebenfalls ist dieser Syntheseweg nach Modifikation auch für ein Upscaling geeignet. Auf die Härtungseigenschaften wurde nur punktuell eingegangen. Bezüglich der Modifikatoren (oberflächengebundenen Mediatoren) wurde besonders auf die gut härtenden Oxocarbonsäuren eingegangen. Die Levulinsäure zeigt als oberflächengebundener Vermittler die höchste Dispersionsverbesserung aller getesteten Systeme in Ethanol. Ein Großteil der Proben wurde mittels XRD, TEM und IR vermessen. Für die Kristallitgröße konnte eine gewisse Solvenzabhängigkeit aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Komponenten und/oder Produkte festgestellt werden. Das System der Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen mittels des H- ATR- Zubehörs wurde im Rahmen dieser Arbeit, ausgehend von den ähnliche

Untersuchungen von Dobson *et al.*, 1997<sup>[156]</sup>, geplant, das notwendige Zubehör beschafft und das System etabliert. Anhand dieser konnte die stabile Adsorption der Mediatoren, die aus einer Carbonsäure bestehen, an die ZnO- Oberfläche bewiesen werden. Es wurde anhand von FT-IR- Absorptionsmessungen an TiO<sub>2</sub>- Schichten gezeigt, dass weniger Säuremodifizierungen adsorbiert wird als bei der Verwendung von Zinkoxid. Die hergestellten und charakterisierten ZnO- Dispersionen bilden die Grundlage für die Härtingsuntersuchungen.

Die Arbeiten selbst zeigen die Möglichkeit der modularen Anwendung des UV- Vis- Systems, vgl. Punkt 3.4. Neben den kinetischen Messungen wurden auch eine Vielzahl von Absorptionsmessungen und Fluoreszenzmessungen mit einer Ulbricht- Kugel durchgeführt. Beispielsweise wären kinetische Messungen mit einer Durchflusszelle äußerst interessant. Mit der hohen Zeitauflösung des Systems bis zu ca. 30 ms und einer dünnen Schichtdicke könnten sowohl Messungen mit Fluss als auch ohne Fluss durchgeführt werden. Die Wachstumskinetik der Bildung eines Halbleiters wäre somit untersuchbar. Prinzipiell sind alle Systeme analysierbar, bei denen eine Absorption im UV- Vis- Bereich des Spektrums gebildet oder auch verbraucht wird. Daneben können aber auch Systeme analysiert werden, die eine Änderung aufgrund von Streuung oder Reflexion zeigen, vgl. Kapitell 7.2 und 7.3.

## 5. Bestrahlungen ohne Bindemittel

### 5.1. Photoreaktor und GC- MS- Analysen

Es werden verschiedene Bestrahlungsuntersuchungen ohne Bindemittel von ZnO-Dispersionen im Photoreaktor durchgeführt. Die Beschränkungen, die von der GC-MS-Apparatur bedingt sind, führen dazu, dass nur ein begrenzter Teil der Modifizierungen geeignet sind (Säule und Temperaturprogramme). Vor allem die Ergebnisse des mit unpolaren Gruppen modifizierten Zinkoxids liefern die am besten auszuwertenden Ergebnisse. Die 31 mmol an eingesetzter Modifizierung bestehen aus einer 15 mol.-% zu 85 mol.-% Stearin- zu Laurinsäure- Mischung. Die Bestrahlung des modifizierten Zinkoxides soll eine Reaktion des Elektronenlochpaares, Abbildung 5.1, mit der Oberflächenmodifizierung belegen. Die Photo- Kolbe Reaktion ist die interessanteste Reaktion, da sie mit allen Carbonsäuren zu erwarten ist. Sie führt sowohl zu einem Übertragungsradikal, das nicht mehr an die Oberfläche gebunden ist, als auch zu einer unproblematischen Abgangsgruppe, CO<sub>2</sub>.

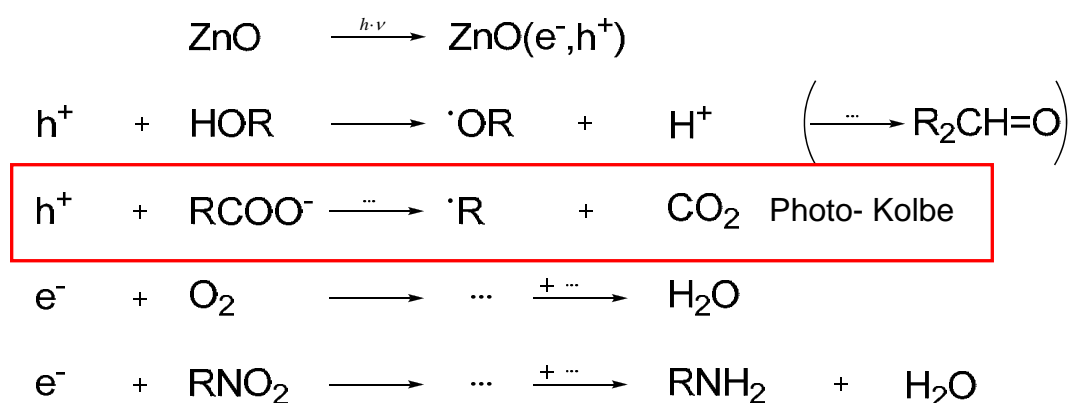


Abbildung 5.1: Optische Anregung des Zinkoxides und photokatalytische Reaktionsmöglichkeiten der des Elektronen- Loch- Paares.

Bekannt ist, dass das Loch  $h^+$  wie auch das Elektron  $e^-$  hohe Potentiale haben, und folglich zu vielen Redoxreaktionen fähig sind<sup>[17]</sup>, vgl. Punkt 2.1 und 11.4. Um eventuelle, kurzlebige Radikale vor ihrer Fragmentierung oder Weiterreaktion abzufangen, wird das Hydrochinon- Derivat Di- Tertbutylbrenzcatechin bei bestimmten Versuchen in 18 mM Konzentration zugesetzt. Dieses reagiert unter Bildung von stabileren Folgeprodukten, die mittels GC- MS- Messungen nachgewiesen werden sollen, vgl. Abbildung 5.2. Die Referenzmessungen zur Bestimmung der Retentionszeit erfolgen mit Lösungsmittel, Laurin-, Stearin- und Isostearinsäure. Messungen ohne Proben werden vor und nach jeder Messserie durchgeführt, um Fehlinterpretationen, die beispielsweise aus dem Säulenbluten resultieren, auszuschließen.



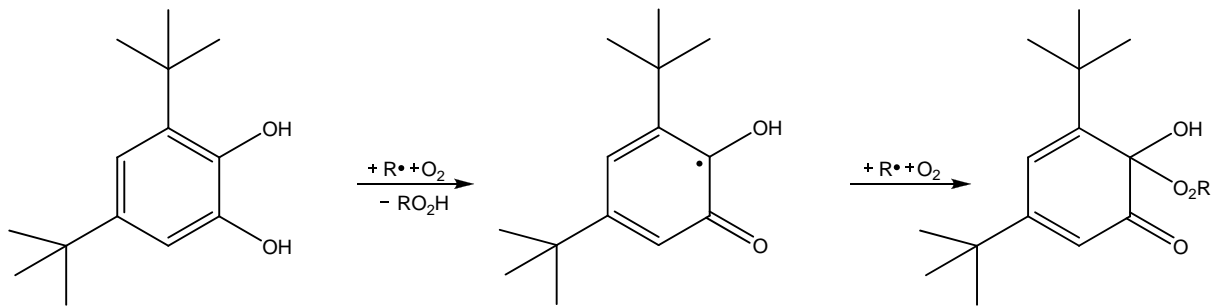


Abbildung 5.2: Reaktionsgleichung der Radikalabfangreaktion des Lagerstabilisators Di-Tertbutylbenzocatechin in Anwesenheit von Sauerstoff.

Die Photoreaktormessungen unter Stickstoffspülung ohne Elektronenakzeptor zeigen alle eine Blaufärbung der Zinkoxid- Dispersionen. Dies belegt die Bildung von Überschusselektronen, welche durch alle ESR- Messungen ohne Akzeptor, Kapitel 5.3 und 9.4, ebenfalls bestätigt werden können.

### 5.1.1. Bestrahlung einer unpolar modifizierter Probe in Cyclohexan

Die hergestellte, hochgehaltige Dispersion wird mit sauerstoffarmen Cyclohexan zu einer 0,02 wt.-% Dispersion verdünnt und anschließend im Photoreaktor, vgl. Abbildung 3.12, bestrahlt. Die Verdünnung ist notwendig, um eine ausreichende Transparenz/ Eindringtiefe zu gewährleisten. Die Probennahme erfolgt nach bestimmten Zeitabschnitten. Sie werden eingefroren, dies fördert das Sedimentieren der Partikel, welche nicht in die Säule gelangen dürfen. Nach Abschluss der Bestrahlung werden sie mit dem GC- MS vermessen, vgl. Kapitel 3.1. Die Dispersion, respektive der Überstand nach der Präzipitation, zeigt, selbst nach mehreren Stunden Bestrahlung, eine übersichtliche Anzahl an Signalen, Abbildung 5.3.

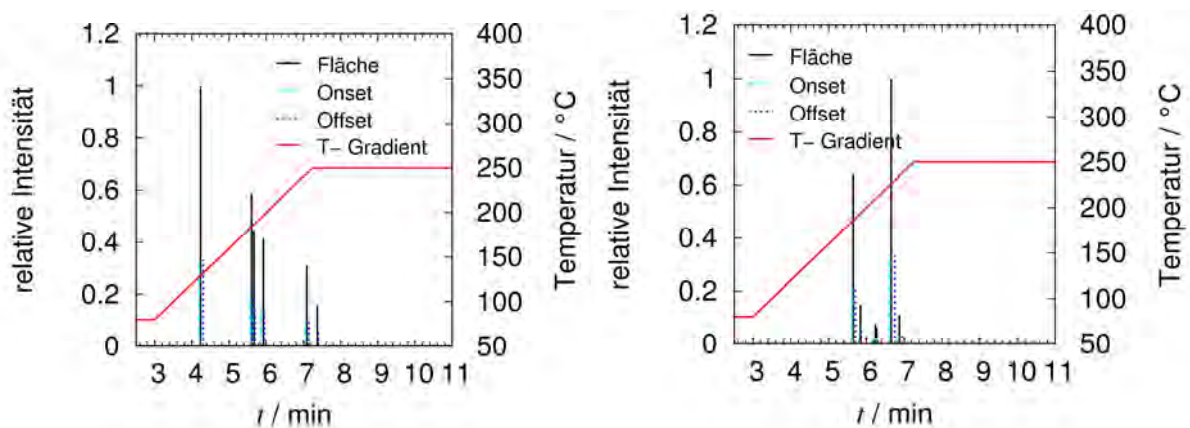
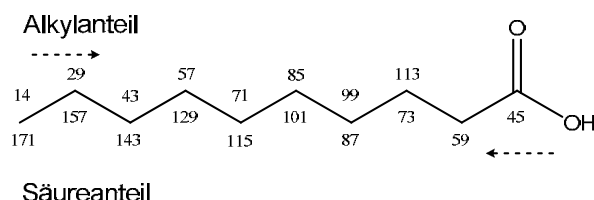


Abbildung 5.3 links: Ausgewählte GC- MS- Chromatogramme eines bestrahlten unpolar modifizierten Zinkoxids nach 3 Stunden Bestrahlung; rechts: Referenzmessung der Laurinsäure in Cyclohexan.



Die Identifikation der Zersetzungsprodukte erfolgt durch Datenbankabgleich und die rechnerische Überprüfung der Fragmentierung<sup>[157, 158]</sup>. Als Beispiel ist die mögliche Fragmentierung einer Fettsäure in Abbildung 5.4 gezeigt.

### Fettsäurefragmentierung



### McLafferty- Produkt

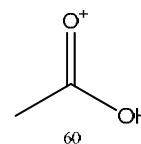


Abbildung 5.4: Beispiel der Fragmentierungsmöglichkeiten einer Fettsäure, sowohl die Alkyl- als auch die Säureanteile können als Radikalkationen detektiert werden.

Sowohl der Alkyl- als auch der Säureanteil können als Radikalkation vom Quadrupol-Massenspektrometer erfasst werden. Zur exakten Identifikation aller Zersetzungsprodukte, wie sie in Tabelle 5.1 aufgelistet sind, müssen mehr als 20 GC-MS-Messungen durchgeführt werden, da unter anderem das Verdampfen der früh siedenden Komponenten und die geringen Gehalte die Auswertung komplizieren. Diese Tatsache macht eine exakte quantitative Auswertung der Bestrahlung sehr schwierig. Festzuhalten ist, dass die Decarboxylierung, Abbildung 5.1, mit anschließender H-Abstraktion gegenüber allen anderen Reaktionen bevorzugt abläuft, vgl. Abbildung 5.3 und Tabelle 5.1. Diesen Fakt bestätigt ebenfalls, dass dieser Reaktionsweg zu dem einzig nachweisbaren Produkt Heptadecan der Modifizierung Stearinsäure führt. Die Tabelle belegt außerdem, dass ausschließlich Reaktionsprodukte, denen eine Decarboxylierung vorausgeht, nachweisbar sind. Das erleichterte Ausfällen der Partikel und der mittels PCS gemessene, vergrößerte, hydrodynamische Durchmesser zeigen den Verbrauch an Oberflächenmodifizierungen.

Tabelle 5.1: Übersicht der GC-MS-Messung von bestrahltem unpolar modifiziertem Zinkoxid.

Name	Summeformel	Retentionszeit	Bemerkungen
Laurinsäure	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	6,7 min	Modifizierung 85 mol.-%
Stearinsäure	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	8,8 min	Modifizierung 15 mol.-%
Cyclohexylcyclohexan	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>	5,7 min	LSM- Verunreinigung
Undecan	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	4,2 min	Decarboxylierung, H- Abstraktion
Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	5,6 min	Decarboxylierung, OH- Abstraktion und Oxidation
Undecanol <sub>sekundär</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OH	5,9 min	mehrere Wege, z.B. Umlagerung nach Decarboxylierung
Undecanol <sub>primär</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OH	6,1 min	Decarboxylierung, OH- Abstraktion
Heptadecan	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	7,1 min	Decarboxylierung, H- Abstraktion
Undecylcyclohexan	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	7,3 min	Decarboxylierung, Termination mit Solvenz
Docosan	(C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ) <sub>2</sub>	8,8 min	Decarboxylierung, Radikalrekombination

Der Zusatz des Inhibitors 3,5- Di- Tertbutylbrenzcatechin soll die primär gebildeten Radikale abfangen. Die Bestrahlung des Inhibitors ohne Initiator zeigt nur wenige Massensignale. Eine längere Bestrahlung in Anwesenheit von unpolar modifizierten ZnO bedingt eine immense, unübersichtliche Anzahl an Signalen, vgl. Abbildung 5.5.

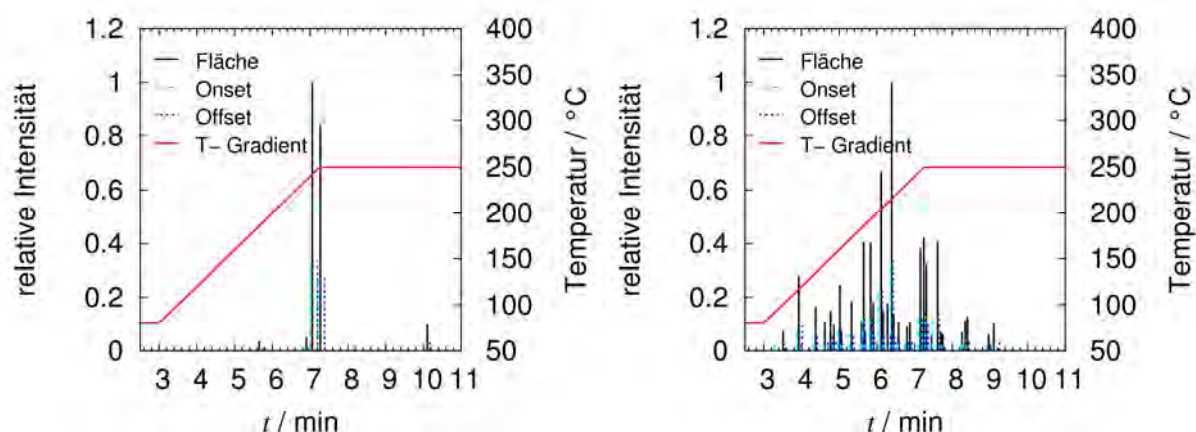


Abbildung 5.5: GC- MS- Chromatogramme eines inhibierten, bestrahlten, unpolar modifizierten Zinkoxids; nach wenigen Minuten, links, und nach vier Stunden, rechts.

Diese Vielzahl nicht identifizierbarer Produkte resultiert daraus, dass das Nanopartikel in der Lage ist, direkt mit dem Inhibitor zu reagieren. Der Zusatz von Di- Tertbutylbrenzcatechin verbessert die Dispersion, d.h. adsorbiert an der Partikeloberfläche. Es ist bekannt, dass Reaktionen zwischen adsorbierten Catecholen und Zinkoxid möglich sind<sup>[147]</sup>. Eine Auswertung der GC- MS- Chromatogramme bezüglich der Identifikation der Primärradikale ist dennoch möglich. Der reine Inhibitor und seine oxidierte Form haben mit 7,27 und 7,06 min eine hohe Retentionszeit, Abbildung 5.5. Addiert man zu dieser Verbindung, Abbildung 5.2, ein Radikal mit einer langen Alkylkette, muss dieses Produkt zwangsläufig höher siedend sein und damit später retardiert werden. Ein Datenbankeintrag zu der Substanz, die um 10,1 min retardiert wird, existiert nicht, aber ihr frühes Auftreten macht sie besonders interessant. Aus Vergleichen mit den Inhibitor- und den um 1 u/z reduzierten Fettsäuremassen, Abbildung 5.6, lässt sich belegen, dass es sich bei der Verbindung mit hoher Wahrscheinlichkeit, um ein Produkt zwischen Laurinsäure und dem Di- Tertbutylbrenzcatechin handelt. Die O<sub>2</sub>- Massenzahl 32 u/z kann eventuell aus Luftsauerstoff resultieren, spricht aber eher für den zusätzlichen Einbau von Sauerstoff in die Verbindung. Das Signal ist in seiner Intensität nicht durch Lösungsmittelentzug konzentrierbar, da die gebildete Verbindung instabil ist. Dieser Fakt ist ein weiteres Indiz für das abgefangene instabile Produkt des primären Laurinsäureradikals mit dem Inhibitor. Daher ist davon auszugehen, dass es gelungen ist, das oxidierte

Carbonylradikal vor seiner Decarboxylierung abzufangen und somit den Reaktionsweg der Photo- Kolbe- Reaktion, Abbildung 5.1, zu beweisen.

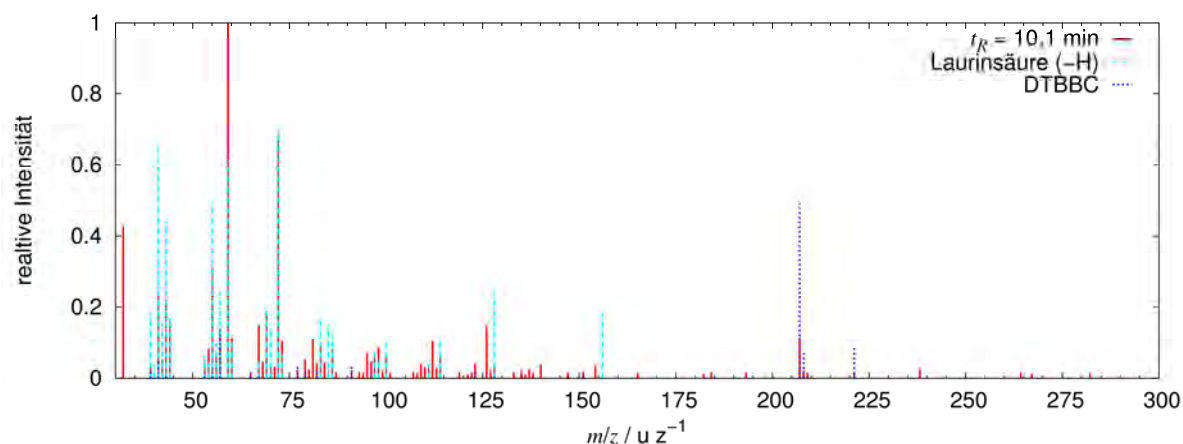


Abbildung 5.6: Massenspektrum des  $t_R = 10,1$  min Signals des inhibierten, bestrahlten, unpolar modifizierten Zinkoxids. Zusätzlich sind die Signale des Inhibitors und der, um ein Wasserstoffatom reduzierten, Laurinsäure eingezeichnet.

### 5.1.2. Bestrahlung eines mit NPht modifizierten ZnO's in Ethanol

Eine einzig mit 5- Nitroisophthalsäure modifizierte Probe, in Ethylacetat dispergiert, wird als ca. 0,5 wt.-% ethanolische Dispersion im Photoreaktor bestrahlt. Die Probenahme erfolgt analog zu der in Punkt 5.1.1. Photochemisch sind andere Reaktionen zu erwarten. Die Elektronenfehlstelle soll sich mit dem im Überschuss vorliegendem Alkohol umsetzen und das Elektron mit der angebundenen Nitrogruppe der Modifizierung zum Amin abreagieren, vgl. Abbildung 5.1. Bei diesem Versuch ist zu erwarten im Messbereich zwischen 80 und 250°C, wie sich bestätigt, kein Massensignal auftritt. Die Abbauprodukte, d.h. das Amin der 5- Nitroisophthalsäure, haben einen erwarteten Siedepunkt von über 300°C und bleiben am ZnO angebunden. Das ZnO kann bei einer Gasphasenreaktion das gering konzentrierte, durch die Reaktion mit Ethanol entstandene, Ethanal nicht in Essigsäure umsetzen<sup>[36]</sup>. Andere Artikel<sup>[17]</sup> gehen in flüssiger Phase von einer vollständigen Mineralisierung unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus. Da das Ethanal mit 32°C einen niedrigen Siedepunkt hat, wird die Gasphase durch den Einsatz einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gasfalle am Entweichen gehindert. Während der Bestrahlung ist keine Blauverfärbung der Dispersion erkennbar, die Partikel erscheinen gelb, d.h. die Elektronen reagieren unter Bildung des Amins. Die abgefangene Gasphase und die Dispersion riechen sehr angenehm süßlich, dies spricht für die Bildung des Ethanals. Durch die IR- Spektroskopie ist es nicht nachweisbar, da ebenfalls ein sehr hoher Anteil an

Dispersionsmittel und Ethylacetat aufgefangen wird. Die IR- Messung zeigt aber einen signifikant höheren Anteil an CO<sub>2</sub> im Gasraum. Dies kann sich nur bilden, wenn eine Carbonsäure mit dem Elektronenloch reagiert. Da die Essigsäure nicht nachzuweisen ist, muss sie als reaktive Zwischenstufe einer oberflächenadsorbierten Spezies vorkommen. Für eine direkte Oxidation durch das Zinkoxid muss die lokale Konzentration des Ethanals hinreichend hoch sein. Wahrscheinlicher ist, dass an der Oberfläche gebildete OH- Spezies mit dem adsorbierten Aldehyd reagieren. Dieser Fakt steht im Einklang mit der Carbonsäuredecarboxylierung in Kapitel 5.2 und den Desorptionsuntersuchungen in Kapitel 4.2.2. Der Nachweis des Ethanals ist durch eine Kopfphaseninjektion aus dem Gasraum oberhalb der bestrahlten Probe möglich. Die Parameter der GC- MS- Messung müssen verändert werden. Die Säulentemperatur des Ofens muss auf unter 40 °C abgesenkt werden, und es erfolgt keine Messzeitverzögerung des Detektors. Die Temperatur wird nur bis auf 70 °C erhöht, die berechneten Temperaturen sind in den Chromatogramm eingetragen. So ist es möglich, die drei in der Gasphase befindlichen organischen Spezies zu trennen, Abbildung 5.7.

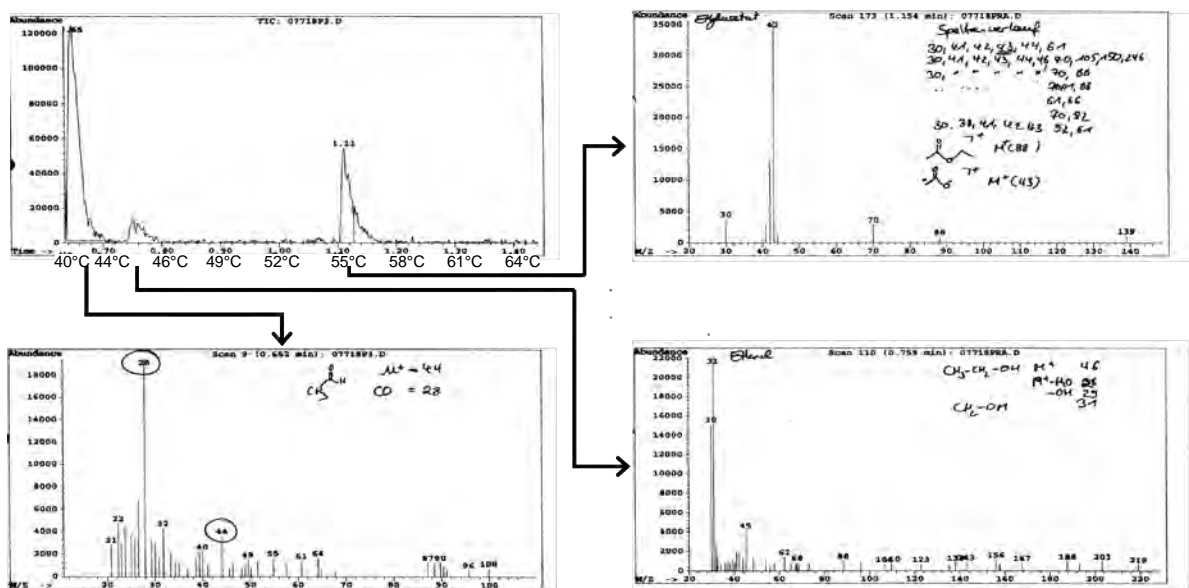


Abbildung 5.7: Chromatogramm und Massensignale der Headspace Injektion eines bestrahlten polar modifizierten Zinkoxids. In der Kopfphase sind Ethanol, Ethanal und Ethylacetat enthalten.

Vor allem das Massenspektrum des Ethanals ist stark von Säulensignalen überlagert. Zum einen ist deren Ursache in dem temperaturbedingten Mangel an Vorkonditionierung, Reinigung, und zum anderen in der nicht vorhandenen Retention des Ethanals zu finden, d.h. die Substanz erreicht den Detektor zusammen mit den

injektionsbedingten Verunreinigungen. Aufgrund des sehr starken Massensignals des CO- Fragmentes ist die Bildung des Ethanal's dennoch eindeutig zu bestätigen. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.7 ebenfalls die Fragmentierung des Ethanol's gezeigt, welche, trotz der Trennung vom ersten Signal und den Verunreinigungen, ebenfalls ein überlagertes Signal zeigt. Diesbezüglich konnte bei weiteren Untersuchungen auch die Umsetzung von Oktanol zu dem höher siedenden Oktanal bewiesen werden.

## 5.2. Bestrahlungen auf dem H- ATR- Prisma

Die Bestrahlungsuntersuchungen auf dem H- ATR- Prisma erfolgen analog zu den normalen IR- Untersuchungen mit der Ausnahme, dass anstatt den Spülschritten, Kapitel 4.2.2, Bestrahlungsschritte, Tabelle 5.2, zwischen den Messungen erfolgen. Die Dispersionen werden zuvor verdünnt, damit die Schichtdicken der bestrahlten Oxide innerhalb der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes sind. So werden für die Messungen ca. 4 mg Probe auf dem Prisma gleichmäßig verteilt. Wiederum wird die Untersuchung einer ZnO- und einer TiO<sub>2</sub>- Probe vorgestellt. Die Zinkoxidprobe ist mit Laurin- und Stearinsäure, vgl. Kapitel 5.1, modifiziert.

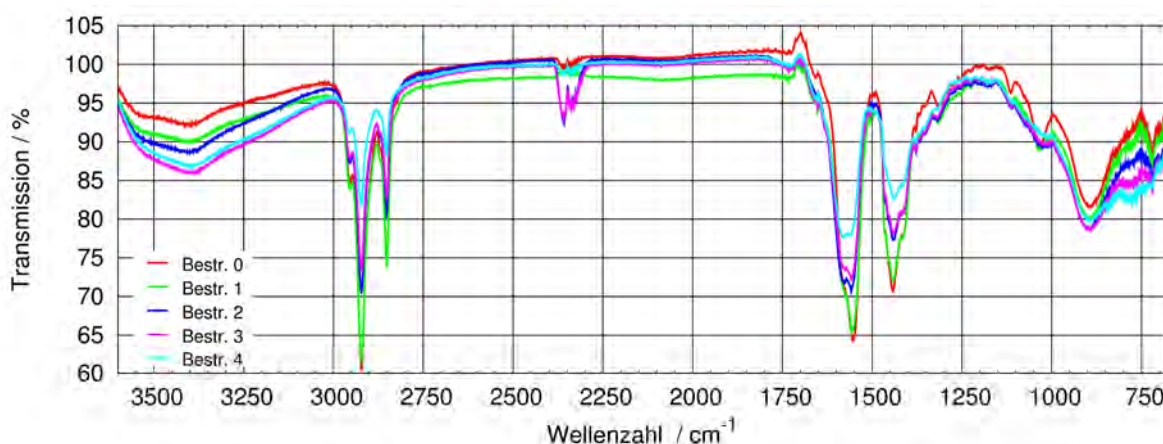


Abbildung 5.8: IR- Messungen der Bestrahlung, Tabelle 5.2, einer mit Laurin-/ Stearinsäure modifizierten ZnO- Probe auf H- ATR Prisma.

Tabelle 5.2: Bestrahlungsdaten zu Abbildung 5.8, ZnO mit Laurin-, Stearinsäure modifiziert.

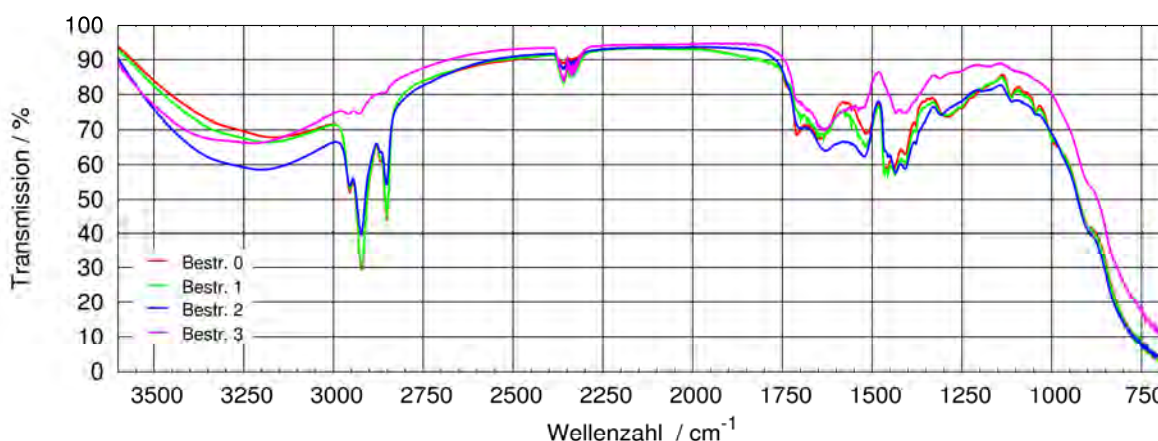
Bestrahlung	Lampensystem	Zeit	Bemerkung
1	Hg- Handlampe 2x4 W	8 min	geringe Reaktion
2	Hg- Handlampe 2x4 W	25 min	Reduktion
3	Hg- Niederdruck 15 W	10 min	
4	Photoreaktorlampe 150 W	20 min	starke Reaktion

Die Intensitäten der Carboxylatschwingungen um 1600 und 1400 cm<sup>-1</sup> belegen den hohen Modifizierungsgrad der Probe, Abbildung 5.8. Durch die Bestrahlung werden die Intensitäten aller Schwingungen reduziert. Das vollständige Verschwinden der

720 cm<sup>-1</sup> Skelettschwingungsbande, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- n > 3, ist ein Beleg für den sukzessiven Abbau, Mineralisierung, der Carbonsäuren. Bei der untersuchten Titandioxid- Probe handelt es sich wiederum um die in n- Hexan dispergierte Probe, die vom Institut für Neue Materialien hergestellt wurde. Aus der Abbildung 5.9 lässt sich erkennen, dass dieses Oxid einen geringeren Gehalt an Oberflächenmodifizierung, hauptsächlich Laurin- und Stearinsäure, hat. Bei den Titandioxid- Spektren, Abbildung 5.9, findet man die gekoppelte Deformationsschwingung der C-O und O-H Gruppe der protonierten Säure bei 1320 - 1210 cm<sup>-1</sup> wieder, die ein Beleg für eine lockere Absorption der Säuregruppen sind. Die Modifizierung ist zum Teil nicht chemisorbiert sondern nur physisorbiert. Die Esterschwingungsbande bei ca. 1720 cm<sup>-1</sup> stammt Untersuchungen zufolge von einem adsorbierten Ester, des zur Synthese eingesetzten Amylalkohols mit der Fettsäure. Diesbezüglich wird eine Phasentrennung nach Zugabe von Wasser durchgeführt und die organische Phase mittels GC- MS analysiert.

Tabelle 5.3: Bestrahlungsdaten zu TiO<sub>2</sub> mit Laurin- Stearinsäure modifiziert.

Bestrahlung	Lampensystem	Zeit	Bemerkung
1	Hg- Handlampe 2x4 W	8 min	geringe Reaktion
2	Hg- Handlampe 2x4 W	25 min	
3	Photoreaktorlampe 150 W	15 min	vollständige Mineralisierung

Abbildung 5.9: IR- Messungen der Bestrahlung einer mit Laurin-/ Stearinsäure modifizierten TiO<sub>2</sub>- Probe auf H- ATR Prisma.

Das Titandioxid vermag die Oberflächenmodifizierung unter Bestrahlung, Tabelle 5.3, vollständig zu mineralisieren, die CH- Schwingungsbanden um 2900 cm<sup>-1</sup> sind vollständig verschwunden. Eine weitere Messung des Zinkoxides mit den alternativen oberflächengebundenen Mediatoren, Laurin- und Benzoesäure, zeigt quasi gleiche Spektren mit ähnlichen Abbauverhalten, wie das mit Laurin- und Stearinsäure modifizierte Zinkoxid. Der Abbau der Nitrogruppen bei entsprechend modifizierten



Proben ist ebenfalls belegbar. Das Messsystem zeigt die photochemische Aktivität der beiden Oxide, die bis zur vollständigen Mineralisierung der Modifizierung führen kann. Sie ist daher für die Bestimmung des Abbauverhaltens an Nanooxid-Schichten geeignet. Dieses System ist ungeeignet für die Untersuchung von Härungsverhalten von Bindemittelsystemen. Die unpolar modifizierte Proben lassen sich auch nach der Bestrahlung noch recht gut von dem kostspieligen Prisma entfernen, wohingegen die mit Laurin- und Benzoesäure modifizierte Probe schwierig zu entfernen ist. Eine Entfernung von den gehärteten Lacksystemen ist wohl unmöglich.

### 5.3. ESR- Messungen ohne Bindemittel

Die ESR- Messungen werden in zwei Bereiche unterteilt. Dieser Teil beschäftigt sich mit der Untersuchung der Zinkoxid- und Titandioxid- Dispersionen und Pulver. Der zweite Teil in Kapitel 9 beschäftigt sich mit den Bestrahlungen der Bindemittel mit und ohne Initiator. Die folgenden Messungen erfolgen als Pulver in einer Suprasil-ampulle oder als Dispersion in Cyclohexan in einer 0,6 mm Durchflusszelle.

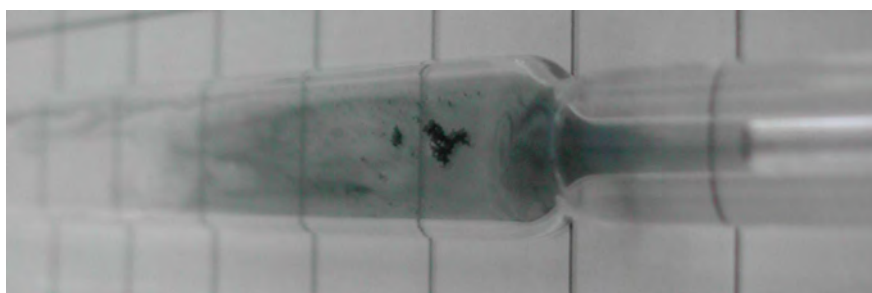


Abbildung 5.10: Suprasil- Flachzelle ( $l = 2$  cm) mit blau verfärbter ZnO- Dispersion nach Bestrahlung.

Die Pulverproben verfärben sich grundsätzlich durch die Bestrahlung blau-schwarz. Die Durchflussmessungen der Zinkoxide sind ebenfalls zumeist blau, vgl. Abbildung 5.10. Die Farbbildung kann durch Modifizierung mit einer Nitrosäure, dann erscheinen sie leicht gelblich, vgl. Punkt 5.1.2, und durch Dotierung umgangen werden. Offensichtlich wird die Farbe durch das gebildete Leitungsbandelektron, vgl. Abbildung 5.1, dem kein weiterer Reaktionspartner zur Verfügung steht, verursacht. Sie reduzieren dann den metallischen Gitterbaustein und es entsteht ein Farbzentrum. Diese Blaufärbung tritt sowohl bei der Bestrahlung von Zinkoxid<sup>[159]</sup> als auch bei der von Titandioxid<sup>[160]</sup> auf. Die Farbbildung ist ebenfalls durch längeres Lagern unter Lichteinfluss und Elektronenakzeptorausschluss zu erreichen. Durch Reaktion mit Luftsauerstoff verschwindet die Färbung schnell. Die durchgeführten Pulvermessungen, Abbildung 5.11, stehen in guter Korrelation mit den literaturbekannten Untersu-

chungen. Die Signale der gekühlten ESR- Messungen belegen die Bildung von remanenten Elektronen ( $g < 1,98$ ) und auch von Elektronenlöchern  $g \approx 2,0$ .

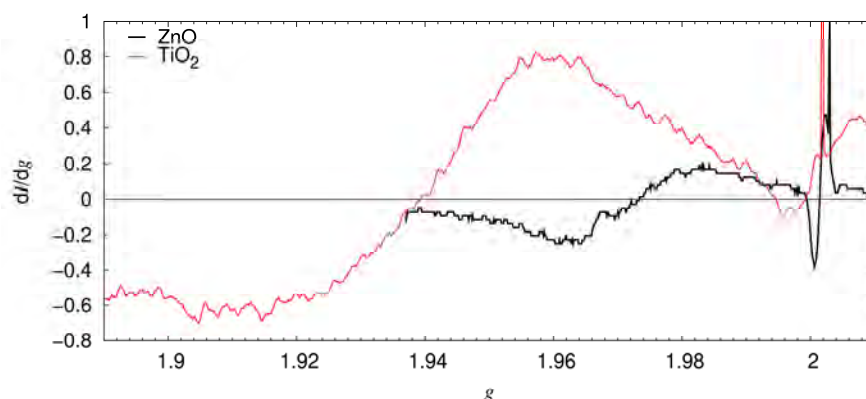


Abbildung 5.11: ESR- Spektren der bestrahlten Zink- und Titandioxid- Pulver. Die Messungen sind unter Stickstoffgaskühlung aufgenommen.

Beim ZnO befindet sich das Signal einfach ionisierter Sauerstoffleerstelle der Literatur zufolge bei  $g \approx 1,96$ <sup>[159, 161]</sup>. Für eine exakte Analyse wird auf das ausführliche Werk von Djurišić *et al.*, 2004<sup>[91]</sup>, verwiesen. Beim Volumenmaterial TiO<sub>2</sub> sind die Signale bei  $g = 1,997$ , Ti<sup>+3</sup>, und bei  $g = 2,0014$ <sup>[23]</sup>, O<sup>-1</sup>, besonders ausgeprägt. Das Nanomaterial zeigt dieses Signal nicht, stattdessen aber ein breiteres Signal bei  $g = 1,93$ , das aus den Leitungsbandelektronen<sup>[162]</sup> resultiert. Die aus den Elektronenfehlstellen stammenden Signale sind um  $g = 2,01$  verteilt. Für die exakte Analyse der detektierbaren Signale sei auf die Arbeiten von Coronado *et al.*, 2001,<sup>[162]</sup> und insbesondere auf die detaillierten Tieftemperaturstudien von Kumar *et al.*, 2006,<sup>[163]</sup> verwiesen. Das Signal des gefangenen Elektrons ist bei Einsatz von Nitrosäure und bei Dotierung nicht oder erst nach signifikant längeren Bestrahlungen erkennbar. Die mangandotierten Zinkoxide zeigen ein typisches Mn(II)- Signal, die kupferdotierten ein typisches Cu(II)- Signal. Die Magnetfeldverschiebung, die vor allem bei der Messung der ZnO- Probe auftritt, ist auf messtechnische und/oder apparative Gegebenheiten zurückzuführen. Wie sich herausstellte und schon im Vorhinein bekannt war, ist eine direkte Beobachtung der Initialisierungsradikale mit den apparativen Gegebenheiten nicht möglich, da diese viel zu schnell reagieren. Die Bestrahlungen werden folglich in Anwesenheit von 0,015 M der Spinfalle 3,4,6- Tri-Tertbutylnitrosobenzol<sup>[129]</sup>, Abbildung 2.9, durchgeführt. Sie selbst ist bestrahlungsrésistent<sup>[110]</sup>, und zeigt, eigenen Messungen zufolge, unter Bestrahlung kein ESR-Signal. Vor den Messungen werden die Dispersionen ca. 10 Sekunden der intensiven Bestrahlung der Xenon- Bogenlampe ausgesetzt. Die Abbildung 5.12 stellt eine Übersicht der Spektren, der gefangenen Radikale, der gleichen, mit Laurin- und



Stearinsäure modifizierten, Zinkoxidprobe bei verschiedenen Messungen dar, vgl. Kapitel 5.1 (Probeneigenschaften).

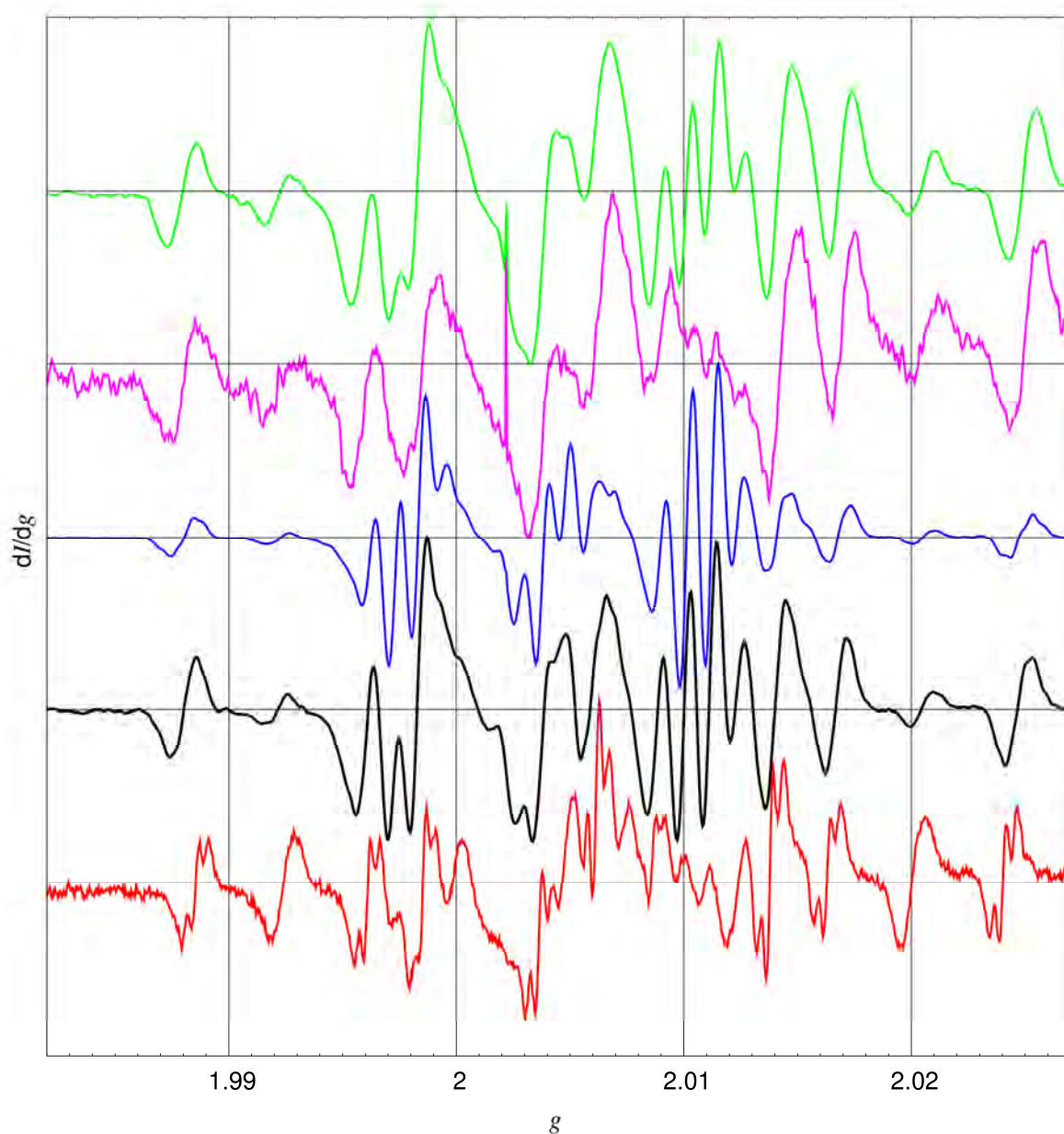


Abbildung 5.12: ESR- Spektren eines in Anwesenheit der Spinfalle 3,4,6- Triterbutylnitrosobenzol bestrahlten mit Laurin- und Stearinsäure modifizierten Zinkoxides. Das unterste Spektrum ist mit dem Bruker EMX- Spektrometer gemessen, vgl. Kapitel 3.5.

Wie auch bei den Untersuchungen ohne Spinfalle zu erkennen war, existiert eine auffallende Diskrepanz bei der Änderung des Magnetfeldes. Eine Verschiebung im  $g$ -Wert zwischen dem älteren Varian- und dem neueren Bruker- Spektrometer ist zu erkennen, die wahrscheinlich aus einer altersbedingten Schwäche der Modulationspulen resultiert. Die Messungen mit einem Mn(II)- Standard am Varian- und am Bruker- Spektrometer bestätigen diese Vermutung. Alle mit dem Varian- Spektrometer gemessenen Verläufe sind mit dem Faktor 0,78 zu multiplizieren, damit die

tatsächliche Aufspaltung erhalten wird. Absolutmessungen der  $g$ -Werte sind nur unter zu Hilfenahme des Markersignals bei  $g = 2,0022$  möglich. Die Korrektur wird bei den Bindemittelmessungen, vgl. Kapitel 9, verwandt. Bei den Messungen mit der Spinfalle werden nur die genaueren Messungen mit dem Bruker- Spektrometer simuliert. Die Spektren bestehen aus einer Überlagerung von mindestens drei Signalen, von denen sich zwei relativ leicht zuordnen lassen. Die Simulationen der Anpassungskurven wird aufgrund der Komplexität mit dem speziell dafür entwickelten Programm WinSIM v. 1.10, 2002, durchgeführt. Die nachweislich gebildeten Alkylradikale, vgl. Kapitel 5.1, können sowohl zu einem Nitrosyltyp- als auch zu einem Anilintyp- Radikal, vgl. Abbildung 2.9, reagieren. Diesbezüglich werden die erwarteten Produkte mit Hilfe des Programms Gaussian03 berechnet. Vor der Geometrie- Optimierung mittels der Dichtefunktionaltheorie muss eine semiempirische MM+ Optimierung durchgeführt werden. Es ist keine Anpassung mit ESR-III Basissätzen möglich, da aufgrund der 62 Atome zu viel Rechenleistung benötigt wird. Die beiden Produkte, die durch die Reaktion mit einer primären Alkylgruppe entstehen, Abbildung 5.13, können zweifelsfrei identifiziert werden, Tabelle 5.4.

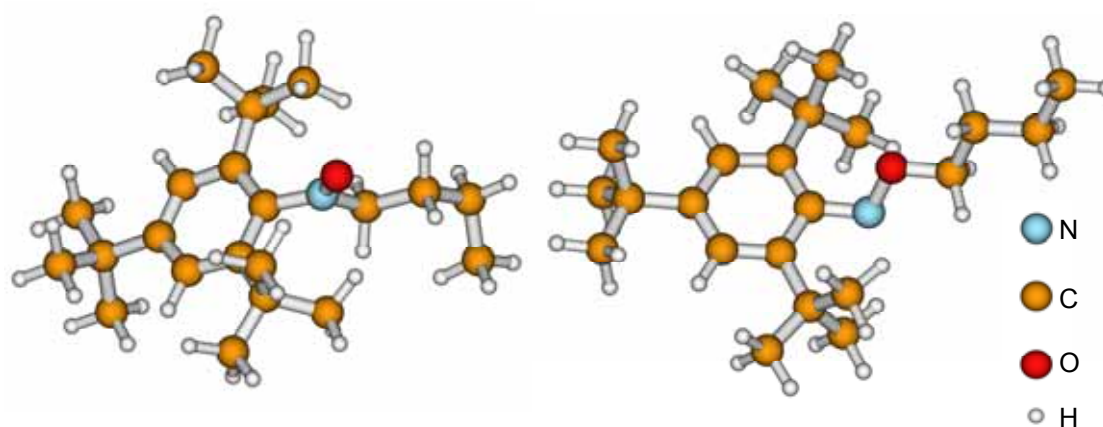


Abbildung 5.13: Optimierte Geometrie eines alkylierten Nitrosyl-, links, und eines Anilino- radikals, rechts.

Tabelle 5.4: Daten der DFT- Berechnungen im Vergleich mit der Bruker EMX- Messung.

Radikal (Fragment)	berechnet			angepasst mit WinSIM		
	N	$\alpha$ - H	Ring - H	N	$\alpha$ - H	Ring - H
Nitrosyl- 1 (Alkyl)	7,7	16,2 18,6	0,7	13,2	17,6 17,4	0,8
Anilino- (Alkyl)	9,3	4,5 3,8	1,6 1,8	8,9	2x 4,1	2x 2,8
Nitrosyl-2 (Carbonyl)	22,4	0,4 0,0	1,3 0,1	24		

Das Anilinderivat hat aufgrund der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons kleinere Hyperfeinkopplungskonstanten des Stickstoffes und der  $\alpha$ - Wasserstoffe und größere der Ring- Wasserstoffe als die Nitrosylradikale. Die Übereinstimmung mit

den errechneten Werten, Tabelle 5.4, ist höher als die mit der Literatur<sup>[110]</sup>,  $a_N = 11,5$  G,  $a_H = 1,75$  G. Die Signalstärke dieses Radikals ist bei dem mit dem Bruker EMX-Spektrometer gemessenen Spektrum weniger ausgeprägt, als bei den Messungen direkt nach der Bestrahlung, die mit dem Varian-Spektrometer durchgeführt werden. In Abbildung 5.12 ist die Spezies an ihren charakteristischen Signalverläufen mit den dreimal drei, stark ausgeprägten, minimal aufgespalteten Maxima leicht zu identifizieren. Das Anilinoradikal ist kurzlebiger, aber bestrahlungsstabiler als die Nitrosylradikale. Messungen unter Bestrahlung belegen diese Annahme, indem die Signale der beiden Nitrosylradikale fast vollständig verschwinden.

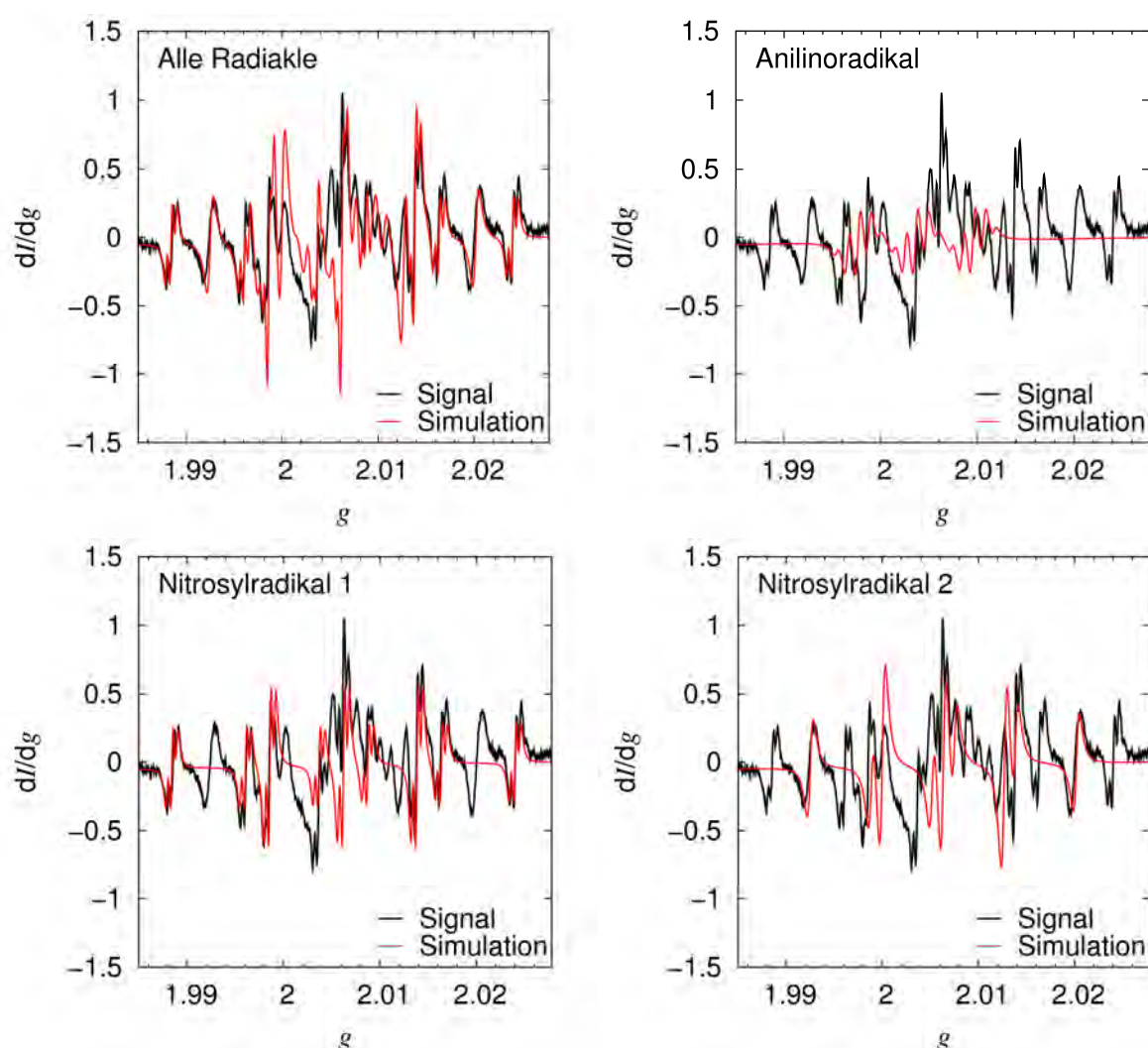


Abbildung 5.14: Vollständige und aufgeschlüsselte Anpassungen von Radikalsignalen an die Messung mit der Spinfall 3,4,6- Tri- Tertbutylnitrosobenzol.

Das Nitrosylradikal 1 zeigt eine hohe Übereinstimmung mit den Literaturwerten<sup>[113, 115]</sup>,  $a_N = 13,5$  G,  $a_{\alpha H} = 18,0$  G,  $a_{\text{Ring-H}} = 0,8$  G. Die Abweichung von den berechneten Daten hat ihre Ursache wahrscheinlich in der gewinkelten Form, die mehrere stabile Konformationen ermöglicht. Das Nitrosylradikal 2 ist nicht einfach zu identifizieren.

Für die Anpassung, Tabelle 5.4, werden die Hyperfeinkopplungen von  $a_N = 24$  G,  $a_{\alpha H} = 0$  G,  $a_{\text{Ring-H}} = 0$  G, angenommen. Sinnvolle Anpassungen sind aber auch mit  $a_N = 11$  G,  $2 \times a_{\alpha H} = 12,0$  G,  $a_{\text{Ring-H}} = 0$  G, vgl. Abbildung 5.14, möglich. Dass offensichtlich keine Aufspaltung durch die Ring- Wasserstoffe hervorgerufen wird, spricht dafür, dass das Ringsystem nicht in Konjugation mit dem Radikalzentrum steht. Dies kann dadurch erreicht werden, dass eine sterisch anspruchsvolle, planare Gruppe direkt an das Stickstoffatom angebunden ist. Diese bedingt ergo eine Abstandsvergrößerung der  $\alpha$ - Wasserstoffe, so dass die Kopplung signifikant kleiner, bzw. nicht vorhanden ist. Von daher wird vermutet, dass wiederum ein Carbonsäure- Radikal mit dem Stickstoff reagiert, vgl. Kapitel 5.1.1. Die Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie belegen aufgrund der hohen Übereinstimmung, Tabelle 5.4, die Bildung des direkt mit der Spinfalle reagierten Säureradikals. Eventuelle Produkte mit Wasserstoff zeigen nach der DFT mit  $a_N = 7$  G,  $a_{\alpha H} = 14$  G,  $a_{\text{Ring-H}} = 1$  G zu geringe Aufspaltungen.

#### 5.4. Diskussion der Ergebnisse der Bestrahlungsuntersuchung

In diesem Kapitel wurden die Bestrahlungsuntersuchungen der Zinkoxide und der Titandioxide vorgestellt. Bei der Probenform handelte es sich zumeist um unipolar modifizierte Varianten, die als Pulver, Schicht oder Dispersion vermessen werden. Die vollständige Mineralisierung durch die Bestrahlung der eingetrockneten Schichten auf dem H- ATR- Prisma belegt die hohe Aktivität der beiden Oxide. TiO<sub>2</sub>- Systeme haben einen geringeren Anteil an adsorbierten Carbonsäuren, die aber vollständig abgebaut wird. Interessanterweise konnte nur eine geringe Anzahl an Mineralisierungsprodukte bei der Bestrahlung der unipolar modifizierten Zinkoxid-dispersion in Cyclohexan festgestellt werden. Dies bestätigt den stufenweisen Abbau der Modifizierung, die unter möglicher Desorption der Radikale von der Oberfläche erfolgt. Daher ist ein Kettenstart durch ein solches Radikal möglich. Insbesondere untermauert die direkte Reaktion der Radikale mit dem Lösungsmittel diese Vermutung. Die Reaktionsmöglichkeit der Elektronenfehlstelle mit Alkoholen wurde ebenfalls untersucht und bestätigt. Besonders interessant ist, dass die Photo- Kolbe- Reaktion, Abbildung 5.1, bewiesen werden konnte. Dies erfolgte durch Abfangen des Radikals, das aus der Reaktion des Elektronenloches mit einer Carbonsäure entsteht, vor der Decarboxilierung. Dieses Radikal konnte sowohl mittels GC- MS als auch mittels ESR- Spektroskopie eindeutig bewiesen werden.

## 6. Einleitung in die Photopolymerisation der Bindemittelsysteme

### 6.1. Anzahlbedingter Nachteil der nanoskaligen Initiatoren

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Synthese und Charakterisierung der Nanoinitiatoren im Vordergrund stand, sollen mit diesen Systemen in den folgenden Kapiteln Bestrahlungsuntersuchungen durchgeführt werden. Es hat sich herausgestellt, dass trotz der hohen katalytischen Aktivität nur wenige Mediator- Zinkoxid-Kombinationen eine für den Druckprozess ausreichend schnelle Härtung zeigen. Fundamental dafür ist der anzahlbedingte Nachteil, den diese Nanoinitiatoren gegenüber einem klassischen Radikalstarter haben. Dies soll anhand eines Beispiels in der Folge erläutert werden. Die Anzahl an Zinkoxidpartikel wird, unter der Annahme, dass ein Nanooxid- Modifikator- System einem Starter entspricht, einfach in direktem Vergleich mit der Anzahl eines sehr viel kleineren Moleküls gesetzt. Mit einem angenommenen Durchmesser  $d$  von 5 nm ergibt sich für das Kugelvolumen

$V_{Kugel}$ ,

$$V_{Kugel} = \frac{\pi}{6} \cdot d^3 = 65,4 \text{ nm}^3 \quad (6.1).$$

Unter der Verwendung der bekannten Dichte  $\rho_{ZnO}$ <sup>[164]</sup> kann dann z.B. für 1 kg einer 5 wt.-% Mischung mit Hilfe der Avogadro- Konstanten  $N_A$  die Anzahl der Nanoinitiatoren  $n_{Nano}$  abgeschätzt werden,

$$n_{Nano} = \frac{m_{ZnO}}{V_{Kugel} \cdot \rho_{ZnO} \cdot N_A} = \frac{1000 \text{ g} \cdot 0,05 \cdot (6,02 \cdot 10^{23})^{-1} \text{ mol}}{65,4 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 \cdot 5,6 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} = 0,23 \text{ mmol} \quad (6.2).$$

Die Anzahl eines Radikalstarters  $n_{Ini}$  mit der Molmasse  $M$ , z.B. 300 g/mol, lässt sich leicht bestimmen,

$$n_{Ini} = \frac{m_{Ini}}{M} = \frac{50 \text{ g}}{300 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 166 \text{ mmol} \quad (6.3).$$

Aus diesen Überlegungen ergibt sich ein rein anzahlbedingter Nachteil von mehr als 700 zu 1. Das Partikel kann natürlich mehrfach initiieren, aber die geforderte Geschwindigkeit hebt diesen Vorteil auf. Die gebildeten Ladungsträger müssen erst zur Partikeloberfläche gelangen, wohingegen beim Molekül keine signifikante Ladungsverschiebung von Nöten ist. Stellt man analoge Überlegungen für das Titandioxid an, kommt man, wie in Abbildung 6.1 zu erkennen ist, zu dem Schluss, dass aufgrund seiner geringeren Dichte das Titandioxid weniger Nachteil hat. Zusätzlich lässt sich aus der Auftragung schließen, dass eine möglichst geringe Kristallitgröße und ein gute Dispergierung der Partikel, d.h. geringe Aggregatgröße günstig sind. Zu Beden-

ken ist weiterhin, dass aus der Größe auch weitere negative Effekte für die Durchhärtung des Systems zu erwarten sind, wie z.B. Abschattungseffekte, aber auch die Ausbildung von Bereichen mit hohen, lokalen Startradikaldichten und damit einer ungleichmäßig vor allem „um die Partikel“- Härtung. An dieser Stelle sei aber wiederum darauf hingewiesen, dass dies gleichzeitig der erwünschte Effekt ist, da dieser eine noch höheren Immobilität der Startradikale, vor allem der nicht vollständig abreagierten Modifizierung, gewährleistet. Die Kristallitgröße zu minimieren, bewirkt außerdem, dass die normalerweise eher im Inneren des Kristalls befindlichen Elektronen stärker an Oberflächenreaktionen beteiligt sind. Daher ist auch, wie beschrieben, die grüne Fluoreszenz bei nanoskaligen Partikeln höher. Einer reinen Minimierung der Kristallitgröße steht entgegen, dass die meisten getesteten Modifizierungen das Elektronenloch aufbrauchen. Aufgrund von Abstoßungseffekten können kleine Partikel nur einen geringen Anteil an Ladung tragen, d.h. sie haben auch eine geringere Dichte von Modifikatormolekülen. Daher ist zu erwarten, dass sich ein modifizierungsabhängiger Maximalbereich ergeben kann.

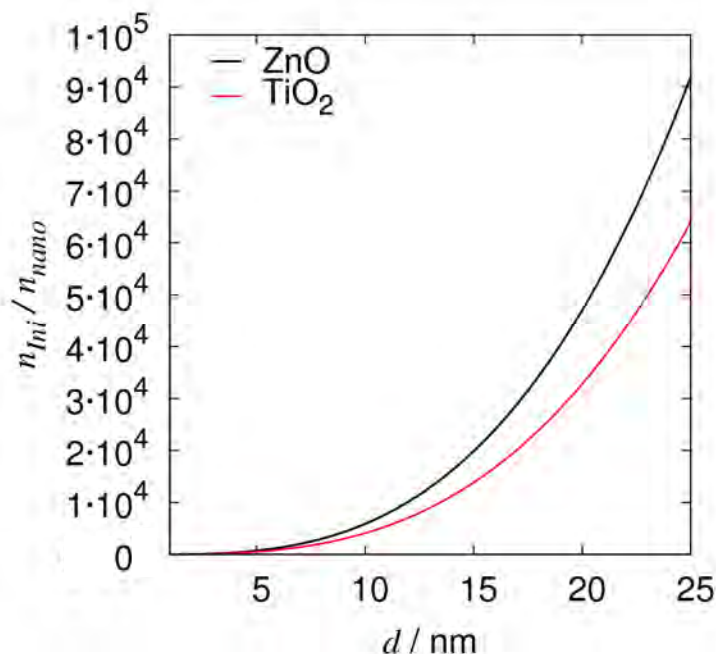


Abbildung 6.1: Auftragung der rein anzahlbedingten Nachteile des Zinkoxid- und des Titandioxid- Nanoinitiators aufgrund ihrer Aggregatgröße gegenüber einem klassischen Initiators ( $M = 300$  g/mol).

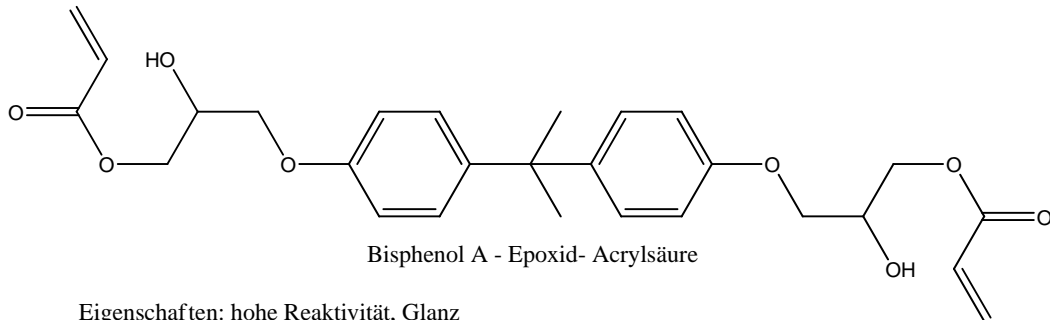
## 6.2. Eigenschaften der Bindemittel

Da es das Ziel ist, die kommerzielle Anwendung der Zinkoxide als Initiator für eine radikalische Polymerisation von multifunktionellen Druckfarben zu realisieren, werden in dieser Arbeit nur kommerziell erhältliche Bindemittelsysteme gehärtet. Die



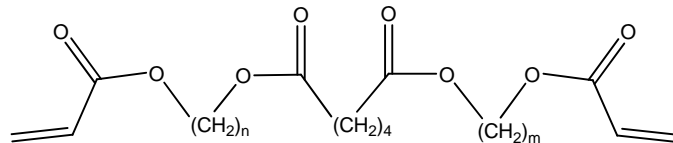
transparenten Systeme, Abbildung 6.3, bestehen beim strahlungsinduzierten Här-  
 tungsprozess für die Anwendung auf einer Bogendruck- Maschine aus Bindemittel-  
 mischungen, um eine entsprechende Zügigkeit, Tackzahl, zu erreichen. Diese ist  
 eine komplexe, drucktechnische, praxis- und prozessnahe Größe, die die Klebfähig-  
 keit einer Druckfarbe, d.h. die Bedruckbarkeit, in Abhängigkeit von einer Druckma-  
 schine beschreibt.

Klasse: aromatische Epoxy- Acrylate



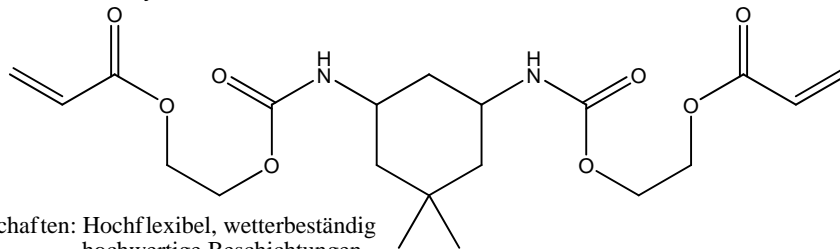
Eigenschaften: hohe Reaktivität, Glanz  
 neigen zur Vergilbung  
 Beispiel: Bi\_EpAOI

Klasse: Polyester- Acrylate



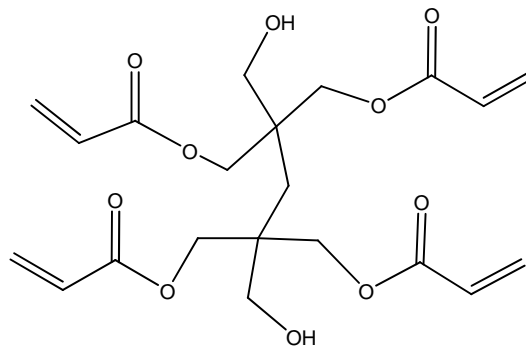
Eigenschaften: weich bis hart, je nach Polyesterbaustein  
 Wetter- und gute Chemikalienbeständigkeit  
 Beispiel: Bi\_PEAOL, Bi\_PEA

Klasse: Polyurethanacrylate



Eigenschaften: Hochflexibel, wetterbeständig  
 hochwertige Beschichtungen  
 Beispiel: Bi\_ArUA armo. Urethanacrylat

Klasse: "Crosslinking"- Monomer



Eigenschaften: niederviskoser  
 reaktiver Verdünner,  
 Quervernetzer

Beispiel: Bi\_DTMPTA - Ditrimehylolpropantertaacrylat (abgebildet), TMPTA, PETA

Abbildung 6.2: Beispielstrukturformel der in dieser Arbeit verwendeten Acrylsäureklassen.

Meist wird ein oligomerer Acrylsäureester mit dem sogenannten Verdünner gemischt. Der Verdünner ist häufig ein wenig viskoser Mehrfachester. Als zugesetzter Inhibitor ist ein sogenannter Lagerstabilisator, wie Hydrochinonmonomethylester oder ein Derivat üblich, vgl. Abbildung 5.2 und Punkt 2.3.4. Die Komplexität der Lacke ist beliebig erweiterbar, vor allem die der pigmentierten Systeme. Die Art der Veresterung wirkt sich nicht ausschließlich auf das Härungsverhalten aus, sie ist auch entscheidend für die späteren Eigenschaften der Schichten<sup>[3]</sup>. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 6.2 einige mögliche Klassen von Acrylsäureester aufgezeigt. Die vollständige Übersicht der zehn Bindemittel, -mischungen kann aus Tabelle 6.1 entnommen werden. Die exakte Zusammensetzung und Struktur ist von den Herstellern abhängig und daher nicht näher definiert. Die Auswahl an Bindemitteln wird im Rahmen der Arbeit einigen Test unterzogen. Die UV-Vis- Messungen belegen, dass die Bindemittel in Abhängigkeit ihrer funktionellen Gruppen stark voneinander abweichenden Absorptionen zeigen, Abbildung 6.3. Die verfügbaren Polyesteracrylate müssen aufgrund ihrer gelben Färbung, die einer Absorption bis 400 nm entspricht, entgegen dem als Beispiel in Abbildung 6.2 gezeigten Polyester noch zusätzliche ungesättigte Gruppen aufweisen. Daneben sei auf die Raman-, IR-, Kapitel 6.2.1, und die ESR- Untersuchungen, Kapitel 9.1 und 9.3, verwiesen.

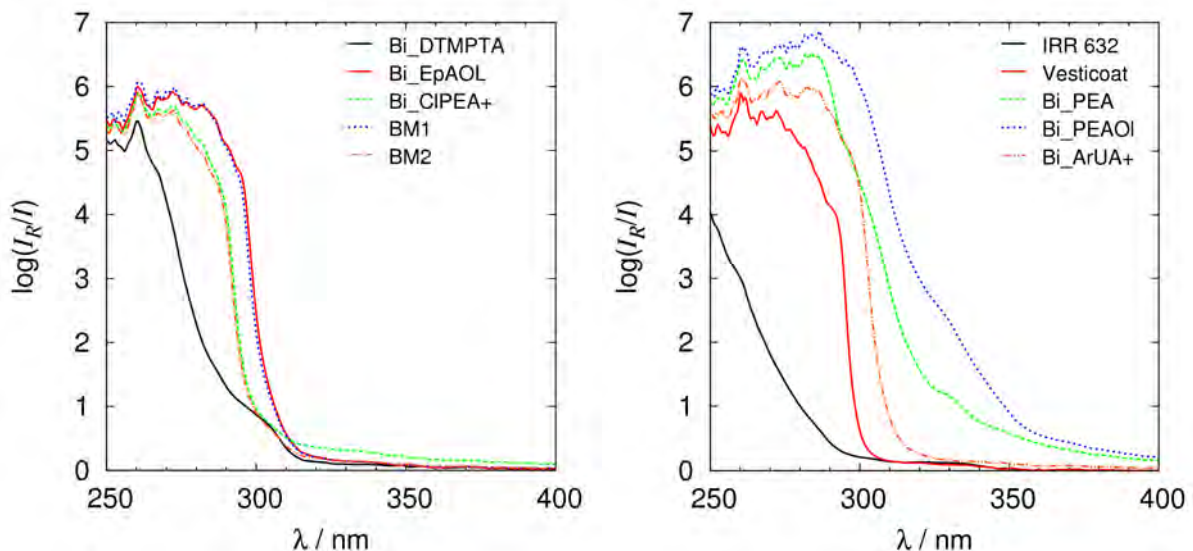


Abbildung 6.3: UV-Vis- Spektren der reinen Binder bei einer Schichtdicke  $d = 0,05$  mm.

Wiederum ist es nicht sinnvoll, die Härtung aller Systeme mit allen oberflächengebunden Mediatoren simultan zu untersuchen, sondern man sollte sich für ein System entscheiden. Das „Modellsystem“ das für die Härtungsmessung genutzt wird, ist das so bezeichnete Bindemittelsystem 1, BM1, dass aus einer andruckbaren Mischung



aus 75 wt.-% Bi\_EpAOI, einem Epoxyacrylat Oligomer, und 25 wt.-% Bi\_DTMPA, Ditrिमethylolpropanetraacrylat, besteht. Es zeigt eine mittlere UV- Absorption bis zu 310 nm, eine handhabbare Viskosität, einen mittelhohen Anteil an Acrylsäuregruppen, sowie an unpolaren Kohlenwasserstoffen und einen Anteil an Aromaten, vgl. Abbildung 6.5.

### 6.2.1. Analyse der Bindemittel mittels IR- und Raman- Spektroskopie

Aufgrund der Verfügbarkeit des IR- und des Raman- Spektrometers besteht die Möglichkeit, beide Systeme anhand der Schwingungsspektren der Binder auf ihre Tauglichkeit zur Untersuchung des kinetischen Verbrauches der Doppelbindungen. Die Schwingungen zeigen bei beiden Systemen eine Positionsübereinstimmung, auch wenn die Signalstärken signifikant differenzieren. So sind beispielsweise die Kohlenstoffdoppelbindungsstretschwingungen der Acrylsäure bei ca.  $1635\text{ cm}^{-1}$ , vgl. Tabelle 6.1, bei der IR-, Abbildung 6.4, im Vergleich zur Raman- Spektroskopie, Abbildung 6.5, weniger intensiv. Die Trennung von den intensiven, benachbarten Carbonylstretschwingungsbanden bei ca.  $1725\text{ cm}^{-1}$  ist bei der IR- Methode ungenügend.

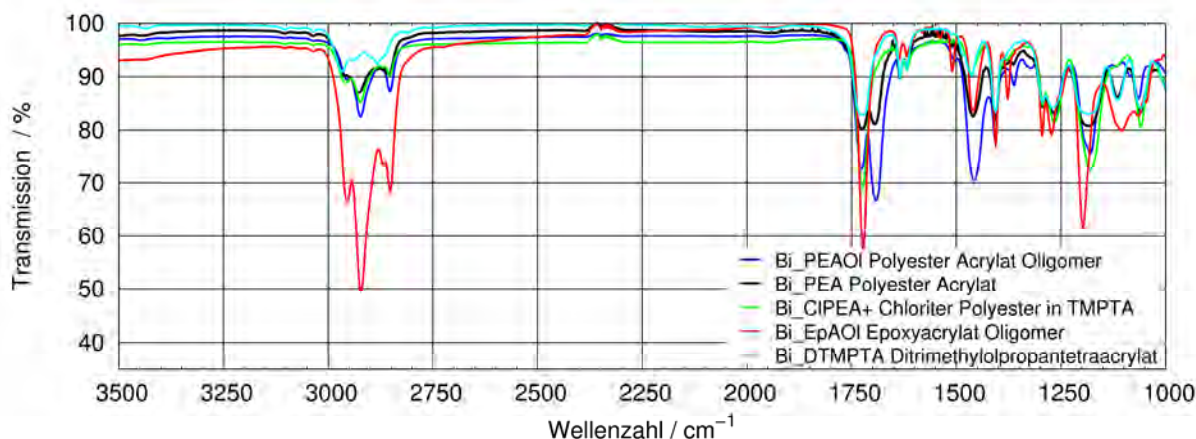


Abbildung 6.4: IR- Spektren verschiedener kommerziell erhältlicher Bindemittel normiert auf die Doppelbindungsschwingung der Acrylsäure  $\approx 1635\text{ cm}^{-1}$ .

Daneben sind noch weitere Vorteile der Raman- Methode direkt erkennbar. Die Basislinie liegt bei ihr, da es sich um Emission handelt, bei Null und bei der IR- Erfassung nicht genau bei 100 %, da das System stark von der Transmissionsmessung des Untergrundes abhängt. Die Flächenbedeckung führt bei der H- ATR- Technik, Punkt 2.4.2.1, schnell zu einer Absättigung der Signale, so dass vor allem starke Signale nicht als Referenz dienen können. Zusätzlich ist die IR- Spektroskopie durch den Einsatz der Mittelinfrarotstrahlung in ihrer Einsatzmöglichkeit stark einge-

schränkt. Diese Strahlung wird von einer Vielzahl von Substanzen, wie beispielsweise vom Quarz, der für das Härtingslicht transparent ist, adsorbiert. Unter Berücksichtigung der zuvor geschilderten Punkte, und der Bestrahlungsmessungen auf dem H-ATR-Prisma, vgl. Punkt 5.2, war die Anschaffung des Raman-Spektrometers entscheidend für die kinetischen Untersuchungen der Bindemittelhärtungen.

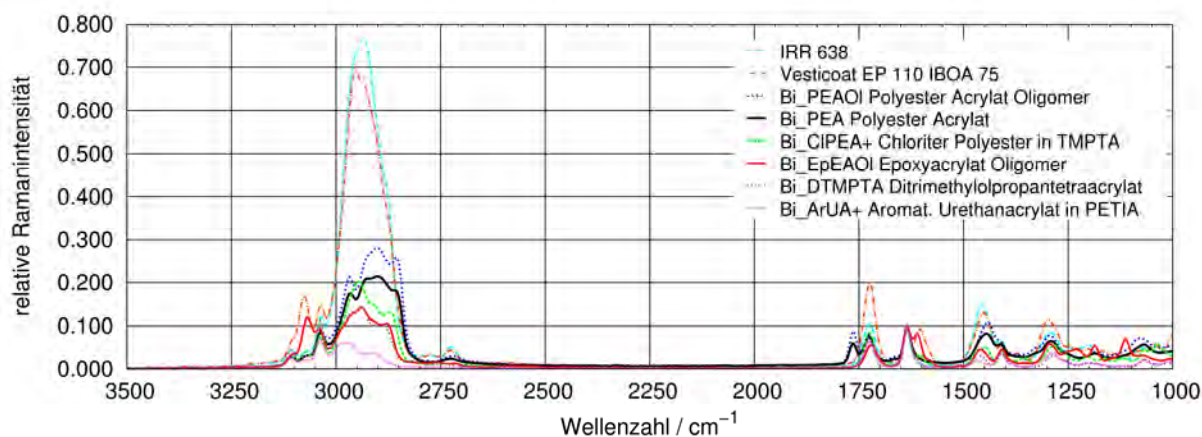


Abbildung 6.5: Raman-Spektren verschiedener kommerziell erhältlicher Bindemittel, normiert auf die Doppelbindungsschwingung der Acrylsäure  $\approx 1635 \text{ cm}^{-1}$ .

Da die erfassten Emissionssignale bei der Raman-Spektroskopie ausreichend voneinander getrennt sind, bietet sie zusätzlich die Möglichkeit, die Bindemittel aufgrund ihrer relativen Schwingungsintensitäten zu differenzieren, vgl. Tabelle 6.1.

Tabelle 6.1: Bindemittelübersicht und relative Flächenvergleiche der Raman-Messungen.

Binder	Doppelbindungsschwingung $\approx 1635 \text{ cm}^{-1}$ relativ zur Schwingung der				
	Aromaten $\approx 1604 \text{ cm}^{-1}$	Carbonylgruppen $\approx 1725 \text{ cm}^{-1}$	C-H <sub>x</sub> $\approx 1460 \text{ cm}^{-1}$	2. Ester $\approx 1760 \text{ cm}^{-1}$	C=C-H* $\approx 1410 \text{ cm}^{-1}$
IRR 638	-	0,63	0,34	-	0,65
Vesticoat EP 110 IBOA 75	0,41	0,20	0,27	-	0,55
Bi_PEAOL Polyester Acrylat Oligomer	-**	1,06	0,67	0,44	0,55
Bi_PEA Polyester Acrylat	-**	1,11	0,92	0,60	0,49
Bi_CIPEA+ Chloriter Polyester in TMPTA	1,94	0,62	0,85	-	0,40
Bi_EpAOI Epoxyacrylat Oligomer	1,08	1,30	1,52	-	0,41
Bi_DTMPTA Ditrimethylolpropanetraacrylat	-	1,18	2,53	-	0,35
Bi_ArUA+ Aromat. Urethanacrylat in PETIA	-**	1,46	5,85	-	0,34
BM1 75 wt.-% Bi_EpAOI 25 wt.-% Bi_DTMPTA	1,74	1,20	1,75	-	0,38
BM2 75 wt.-% Bi_CIPEA+ 25 wt.-% Bi_DTMPTA	2,21	0,69	0,98	-	0,39

\* generell höherer Untergrund, daher Vergleich der Maxima; \*\* Nicht von C=Cacryl trennbar.

Dazu werden bis zu zehn Pseudo- Voigt- Funktionen simultan an den Datenbereich zwischen 1800 und 1360 Wellenzahlen angepasst, vgl. Abbildung 6.6. An der unteren Anpassungsgrenze des Messbereichs, d.h. bei  $1410\text{ cm}^{-1}$ , befindet sich die „out-of-plane“- Biegeschwingung des an den  $\text{sp}^2$ - Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffes. Die Anpassung der Fläche ist nicht möglich, da die Trennung mit anderen Schwingungen nicht bei allen Bindemitteln gegeben ist. Folglich wird nur das Maximum bestimmt. Aus dem relativen Verhältnis der Doppelbindungsschwingung bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  zur  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ - Deformationsbande lässt sich der Anteil an unpolaren Gruppen abschätzen. Die beiden Binder, Vesticoat und IRR 638, die im Metalldruck angewendet werden, zeigen einen höheren Anteil an unpolaren Gruppen als die anderen, die im „off-set-“ Druck verwandt werden. Möglich wäre auch ein Vergleich der  $1120\text{ cm}^{-1}$  Alkoholschwingungsbanden, aber schwieriger zu realisieren, da in diesem sogenannten Fingerprintbereich mit vielen Überlagerungen der Schwingungen zu rechnen ist.

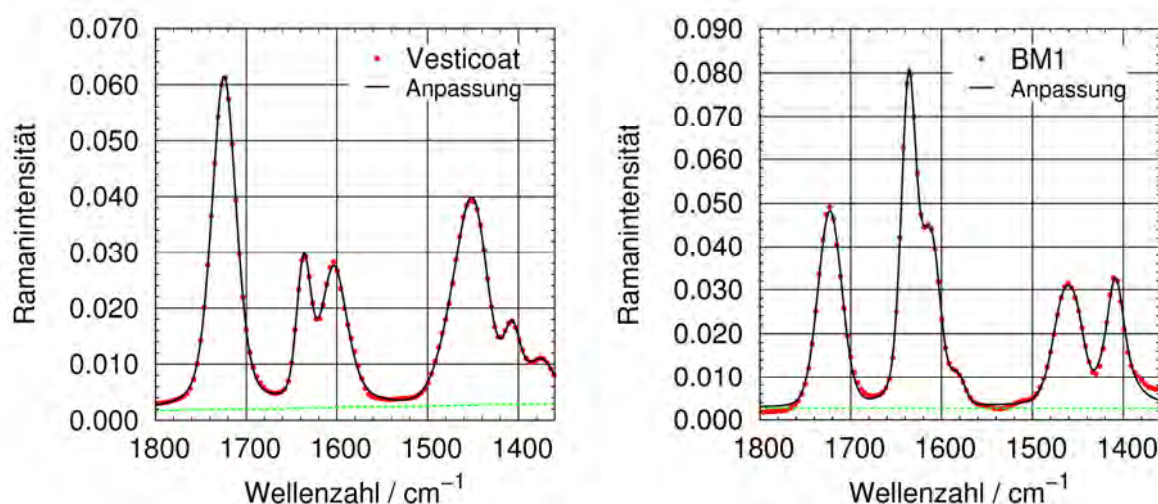


Abbildung 6.6: Anpassung an das Raman- Spektrum des Binders Vesticoat und an das der Bindemittelmischung 1. Die Unterschiede in der Anzahl der unpolaren Gruppen sind an der relativen Intensität der  $1410$  zur  $1635\text{ cm}^{-1}$  Bande klar erkennbar.

### 6.3. Klassische Härtungsmessungen an der UV- Labortrockenanlage

Zur Referenzierung der Messsysteme und zur projektbezogenen Härtungsbestimmung der synthetisierten Proben wurden industrieübliche Untersuchungen an UV- Labortrockenanlagen durchgeführt. Diese Untersuchungen werden in diesem Einleitungsteil vorgestellt, da sie nicht selbst durchgeführt wurden. Um eine reproduzierbare Schichtdicke zu gewährleisten, ist eine Probedruckmaschine notwendig. Die Vergleichsmessungen wurden aufgrund dessen von einer erfahrenen Mitarbeiterin des Projektpartners Zeller & Gmelin GmbH in deren Labor durchgeführt. Die im

Binder dispergierten Proben wurden wie im Folgenden erläutert vermessen. Man trägt mit Hilfe einer Probedruckmaschine 1,5 g Farbe pro m<sup>2</sup> auf. Bei einer Dichte von 1,2 g pro cm<sup>3</sup>, wie sie bei der Bindemittelmischung 1, BM1, vorliegt, ergibt sich eine Schichtdicke von 1,25 µm, die der im Offset- Druck üblichen Bedruckdicke entspricht. Die frisch hergestellten Proben werden nach dem Durchmischen auf einer Tellerreibe, bzw. einer Dreiwalze, mittels einer Probedruckmaschine auf PVC-Andruckstreifen gedruckt. Dieser wird auf das Band des Labortrockners überführt. Nach dem Transport durch den Lichtkegel der Hg- Lampe wird die Härtung mittels eines manuellen Abdrucktestes überprüft, Abbildung 6.7. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis kein Fingerabdruck mehr erkennbar ist. Die Vorteile dieses Systems ergeben sich vor allem aus seiner Einfachheit. Es ist ein etabliertes System, bei dem pigmentierte wie unpigmentierte UV- Farben ohne gravierende Änderung, beispielsweise durch Variation der Bandgeschwindigkeit und Lampenleistung, zu untersuchen sind. Aufgrund der geringen Schichtdicke und des Farbauftrages mittels Rollen lassen sich diese Ergebnisse recht gut auf eine große Druckmaschine übertragen. Das System hat aber auch nicht widerlegbare gravierende Nachteile. Die auf den Andruckstreifen gebrauchte Bindermittelmenge wird durch Differenzwägung der ca. 10 g schweren Andruckrolle bestimmt. Die Lampe ist intensiv, so dass das Bindemittelsystem auch ohne Zusätze schon nach wenigen Bestrahlungszyklen hart ist. Das System ist vollkommen offen, und da die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen sehr groß ist, kann von einer starken Abhängigkeit von den Umgebungsparametern ausgegangen werden. Insbesondere sind die Temperatur- und die Sauerstoffabhängigkeit nicht geklärt. Die Differenzierung der Härtung ist schwierig, da beispielsweise die Pausenzeiten zwischen den Durchläufen nicht exakt definiert sind. Aus diesen Gründen kann dieses Verfahren nur von einem geübten Mitarbeiter durchgeführt werden, der unter anderem die Schichtdickenkonstanz, die optimale Bandgeschwindigkeit und die optimale Lampenleistung sicherstellt. Eine Vergleichbarkeit zwischen den Messungen an verschiedenen Tagen und oder mit verschiedenen Parameter ist nicht oder nur sehr begrenzt möglich, so dass die Messungen immer relativ zur Aushärtung des reinen Binders ohne Initiator angegeben werden. Die letzte Beschränkung des Systems resultiert aus der Auftragung der Bindemittel mittels einer Probedruckmaschine. Diese kann nur andruckbare Systeme, d.h. Bindemittel, die eine gewisse Tackzahl, vgl. Punkt 6.2, haben, zu einer streifenfreien geschlossenen Schicht verarbeiten. Zuletzt, aber nicht als Letztes muss auf ein eventuelles gesund-

heitliches Risiko, das seine Ursache in der Testung der Andruckstreifen mittels eines Fingerabdruckes hat, aufmerksam gemacht werden.

Tabelle 6.2: IST- Härungsmessungen von mit Benzoylameisensäure modifizierten ZnO in BM1.

Probe	Bandgeschwindigkeit / m min <sup>-1</sup>	Lampenleistung / W cm <sup>-1</sup>	benötigte Durchläufe
Binder BM1	70	90	12-13
SK125 (Mn(II) 1,6 mol.-%)	70	90	7
SK129 (undotiert)	70	90	8
Binder BM1	120	90	> 20
SK125 (Mn(II) 1,6 mol.-%)	120	90	13
SK129 (undotiert)	120	90	16

In Tabelle 6.2 sind zwei Beispielmessungen, eines mit Benzoylameisensäure modifizierten und unterschiedlich dotierten Zinkoxides aufgezeigt. Die Dotierung mit Mangan wirkt sich zusätzlich, aufgrund der eventuellen Erwärmung, förderlich auf die Geschwindigkeit aus. Ebenso werden auch erfolgreiche Härungsverbesserungen der modifizierten Zinkoxide an pigmentierten Bindemittelsystemen bewiesen, Abbildung 6.7. Analog werden alle härtenden Proben Tests unterzogen, bevor sie in den Feldversuch gehen.

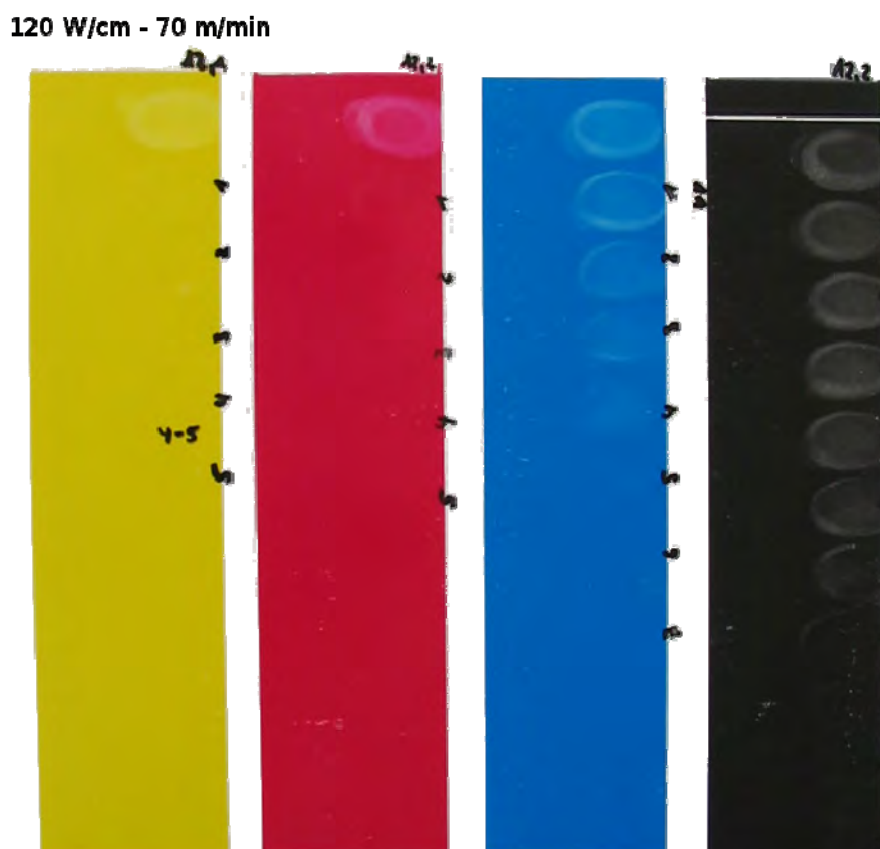


Abbildung 6.7: Bild von Andruckstreifen, an denen Härungsmessungen mittels eines Labortrockners durchgeführt wurden (Lampeneingangsleistung und Bandgeschwindigkeit angegeben). Zur Veranschaulichung wurde die Überprüfung der Härung der Spektralfarben gewählt, um die stetige Abnahme der Abdruckqualität zu zeigen.

## 7. Entwicklung der systematischen Härtungsuntersuchungen

In diesem Kapitel wird auf die Entwicklung der Härtungsuntersuchungen eingegangen. Diese stellen das Know-how für die systematische Erforschung der Härtungseigenschaften der verschiedenen ZnO- Mediator- Systeme zur Verfügung. Der Großteil der systematischen Variationen der gebundenen Mediatoren, vgl. Kapitel 4.1.3, und deren Einfluss auf die Aushärtung des Bindemittelsystems 1 wurde mit dem Raman-Härtungssystem analysiert, Kapitel 7.1. Die Optimierung der härtenden, gebundenen Mediatoren wurde mit dem Raman- UV-Vis- Härtungssystem überprüft. Dieses Messsystem, Kapitel 7.3, ist die Kombination des Raman- Systems mit dem vollständig neu entwickelten UV-Vis- System, Kapitel 7.2. Dem an den Ergebnissen der Härtungsmessungen, Kapitel 8, interessierten Leser wird vor allem die kinetische Auswertung der Raman- Messungen in Kapitel 7.1.3 nahegelegt. Die Härtungen selbst werden durch die Initiationszeit  $t_i$ , das heißt die Zeit/Blitzanzahl bis zu der keine Doppelbindungsänderung erkennbar ist, und die Endzeit  $t_f$ , das heißt die Zeit/Blitzanzahl bis zu der die Doppelbindungsänderung fast vollständig abgeschlossen ist, charakterisiert, vgl. Abbildung 7.7.

### 7.1. In situ Raman- Bestrahlungshärtung mit einer Flachzelle

Dieses Messsystem wurde bis zum Austausch durch das Raman- UV-Vis- System, Punkt 7.3, zur Analyse der Härtungseigenschaften der synthetisierten Proben eingesetzt. Die Theorie der Erfassung und Auswertung wird in den folgenden Unterkapiteln erläutert, ausgewählte Messungen finden sich im Kapitel 8. Das Härtungsverhalten des Bindemittels soll durch Bestrahlung und anschließende Raman- Messung der Doppelbindungsbande untersucht werden. Daher muss eine vollständig demontierbare Zelle entwickelt werden, die die Messung von sehr dünnen Schichtdicken gewährleistet, vgl. Punkt 7.1.1. Daneben ist eine reproduzierbare automatisierte Bestrahlung und Messung unumgänglich, die kinetische Untersuchungen erst ermöglicht. Dazu werden das Raman- Spektrometer und das UV-Vis- Spektrometer, dessen Blitzlichtlampe als Bestrahlungsquelle dient, durch ein Programm getriggert, respektive gesteuert, vgl. Punkt 11.2, Seite 155. Das LabVIEW National Instruments- Modul USB 6009 dient zur Erfassung der Steuersignale des Raman- Spektrometers und dessen Ansteuerung, Abbildung 11.1.



### 7.1.1. Aufbau der Raman- Bestrahlungsflachzellen

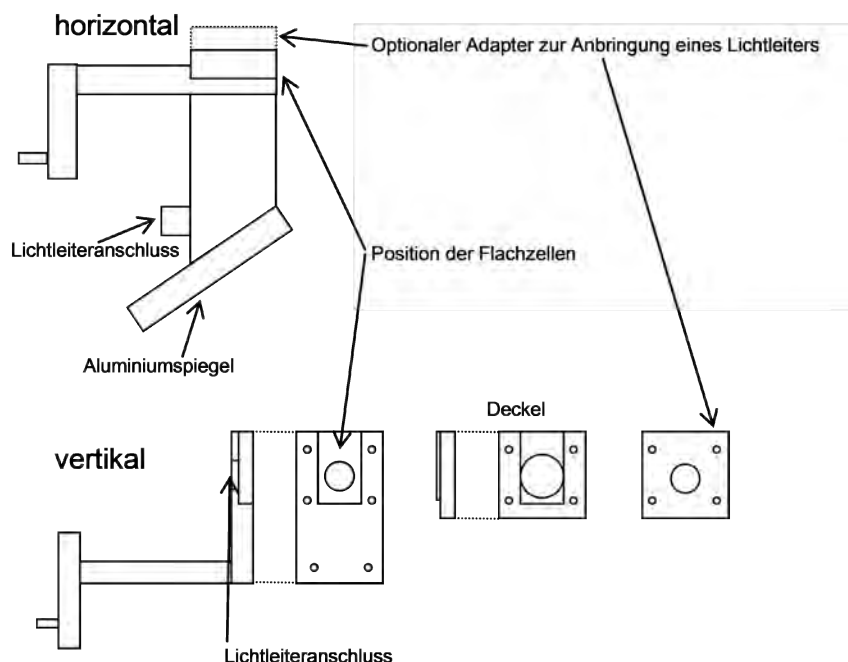


Abbildung 7.1: Aufbau der ersten Bestrahlungsflachzellen. Mit der vertikalen Zelle wurden ca. 220 halbautomatisierte Bestrahlungshärtungen durchgeführt.

Zur Messung möglichst dünner Schichten wird der Binder zwischen zwei Deckgläser eingespannt, Abbildung 7.2. Diese Flachzelle muss im Fokus der Einsammellinse des Raman- Spektrometers positioniert werden, Abbildung 3.4. Bei der ersten Zelle sind die begrenzten Deckgläser liegend, horizontal eingespannt, Abbildung 7.1. Die Bestrahlung erfolgt von unten nach der Reflexion an dem Aluminiumspiegel. Die Brennweite des horizontalen Raman- Zubehörs ist größer als die des vertikalen, daher sind der Einsammelwinkel und die detektierte Emission der Schicht kleiner. Aufgrund dessen wird eine zweite, vertikale Flachzellenhalterung konstruiert, die wegen der kurzen Arbeitsdistanz eine bessere Detektion des Emissionssignals ermöglicht. Zusätzlich ist der Abstand zwischen Bestrahlungslinse und Proben durch die rückseitige Bestrahlung minimal. Das untere Deckglas wirkt als Hochpassfilter, vgl. Abbildung 3.11, so dass, wie sich bestätigt, keine Härtung bei nicht initiierten Systemen eintritt. Die Deckgläser zeigen, aufgrund ihrer geringen Dicken von ca. 0,17 mm, eine gewisse Neigung zur elastischen Verformung durch hochviskose Proben, so dass die Schichtdickenkonstanz nicht 100%ig gewährleistet ist. Die exakte Positionierung des NIR- Lasers relativ zum Lichtstrahl, Abbildung 7.2, ist durch Referenzierung mittels eines im UV-Vis- Bestrahlungsbereich geschwärzten Papiers überprüfbar. Dazu wird mit dem Laser ein Loch an die entsprechende Position des Papiers eingebrannt. Eine Zelle aus 1 mm starken Quarzabdeckungen

wird ebenfalls entwickelt, findet aber nicht mehr als Raman- System Anwendung, vgl. Kapitel 7.2.

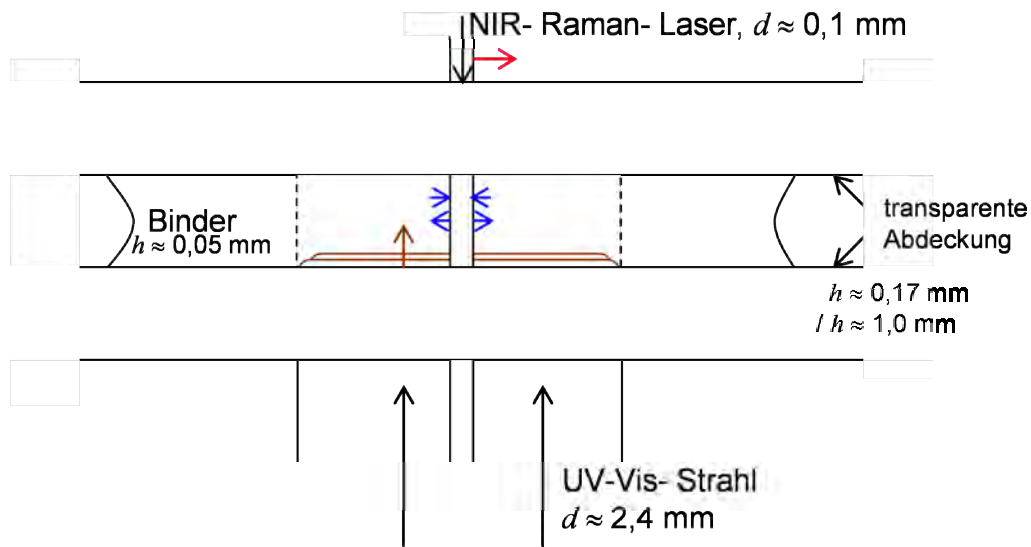


Abbildung 7.2: Schematische Zeichnung des Aufbaus einer Raman- Bestrahlungsflachzelle. Die Schichtdicke des Lackfilms ist im Vergleich zu der der Abdeckungen und dem Strahldurchmesser vergrößert dargestellt. Rot gibt die mögliche Positionsverrückung des Lasers wieder. Braun ist die wachsende Schicht dargestellt. Blau die mögliche Diffusion der Inhibitoren, etc.

### 7.1.2. Anpassung an die Doppelbindungsschwingung

Eine minimale Messzeit des Raman- Spektrometers, die für eine kinetische „quasi-“ Realzeituntersuchung wichtig ist, führt vor allem in Kombination mit den geringen Schichtdicken dazu, dass die Qualität des erfassten Spektrums schlechter wird, Abbildung 7.3 (rechts im Vergleich zu links).

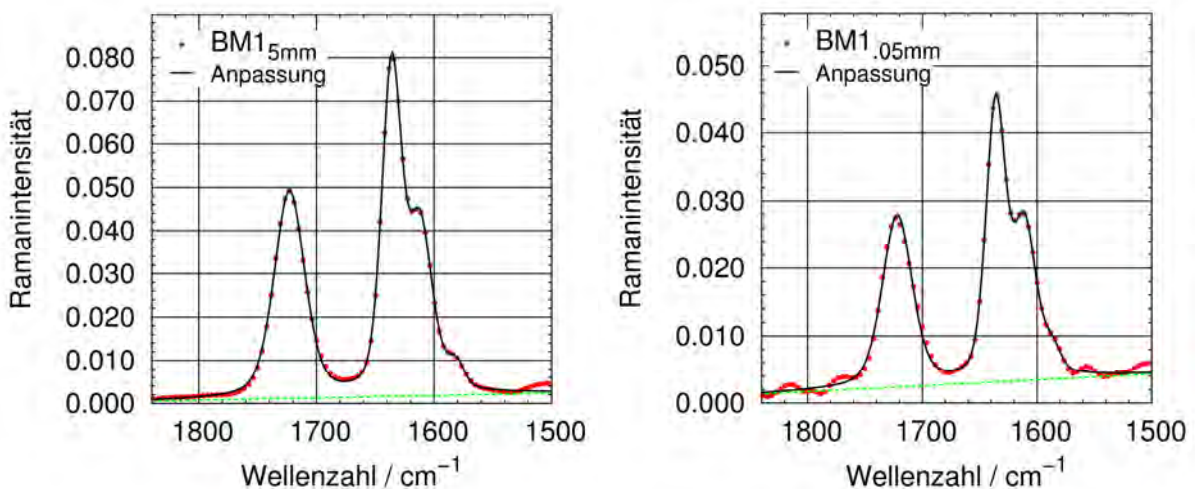


Abbildung 7.3: Anpassung von Pseudo- Voigt- Funktionen, schwarz, und einer linearen Untergrundkorrektur, grün gestrichelt, an die Schwingungen der Raman- Messung des reinen Bindemittels, BM1, bei unterschiedlichen Parametern.



Relevant für eine Anpassung sind, neben der Doppelbindungsschwingungsbande um  $1635\text{ cm}^{-1}$ , die Schwingungsbande des Esters um  $1720\text{ cm}^{-1}$  und die der Aromaten um  $1610\text{ cm}^{-1}$ , vgl. Tabelle 6.1. Im Bereich von  $1800$  bis  $1550\text{ cm}^{-1}$  werden an die Daten jeder Messung des Bindemittelsystem 1 vier Pseudo- Voigt- Funktionen, Gleichung 11.10, und eine lineare Untergrundkorrektur angepasst, vgl. Abbildung 7.3. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die zugesetzten modifizierten Zinkoxide, wie auch die klassischen Radikalstarter unter anderem nicht hoch genug konzentriert sind, um auf die Signale in diesem Wellenzahlbereich Einfluss zu nehmen. Aufgrund des hohen Grundrauschens der Schwingungsspektren unter kinetischen Messbedingungen, Mittelwert über 10 Messungen, Auflösung  $10\text{ cm}^{-1}$  und  $0,05\text{ mm}$  Schichtdicke, Abbildung 7.3 rechts, ist eine vollständige Iteration aller Parameter nicht möglich. Vor allem die Anpassung der Halbwertsbreiten ist stark durch das Rauschen beeinflusst. Der vollständige Parametersatz, Tabelle 7.1, wird durch die Iteration an die Daten einer Probe, die mit  $1\text{ mm}$  Schichtdicke und mit dem Mittelwert über 500 Messungen erfasst wird, bestimmt. Diese Raman- Messung zeigt keinerlei Rauschen, Abbildung 7.3 links, so dass eine fehlerfreie Anpassung möglich ist.

Tabelle 7.1: Parameterübersicht der Anpassungsfunktion des Bindemittels BM1.

Position / $\text{cm}^{-1}$	Halbwertsbreite / $\text{cm}^{-1}$	Flächenfaktor	Gauß' Anteil / %	Schwingende Gruppe
1636,1	19,72	1,748	61,7	Doppelbindung
1612,0	25,42	1,296	41,7	Aromaten
1581,1	15,7	0,08	100	Aromaten
1722,9	30,81	1,826	54,3	Carbonyl (Ester)

Bei den kinetischen Messungen selbst werden nur die Positionen und die Reflexflächen variiert. Man erhält weniger stark durch Rauschen beeinflusste Anpassungen. Die relative Abweichung der Residuen liegt bei der rechten Anpassung in Abbildung 7.3 bei nur  $2,274 \cdot 10^{-7}$ . Da es zu technischen, atmosphärischen und probenbedingten sonstigen Störung der Raman- Messung kommen kann, werden immer drei Messungen pro Bestrahlung durchgeführt. Zusätzlich ist es dadurch möglich, die Standardabweichung (Vertrauensintervall) zu berechnen, Gleichung 11.21 (Sie ist in allen Raman- Messungen als Fehlerbalken angegeben.).

### 7.1.3. Anpassung und Modellkurve der kinetischen Doppelbindungsabnahmen

Härtende Initiatoren bedingen eine klar zu erkennende Abnahme der Doppelbindungsschwingung des Bindemittels bei Bestrahlung, Abbildung 7.4. Die zusätzliche Abnahme der Esterschwingungsbande hat ihre Ursache im Messsystem selbst. Aufgrund der Einschränkung der Drehbarkeit der Estergruppe während des Aushärtungsprozesses, sind weniger Schwingungen durch den polarisierten Laserstrahl anregbar. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, ist der Doppelbindungsverlauf bei einer realen Polymerisation eine sigmoide Kurve, Abbildung 2.8, zusätzlich ist sie noch mit der messtechnischen bedingten Verlaufsfunktion, die in der Folge beschrieben wird, gefaltet. Diese messtechnische Kurve ist, wie sich leicht zeigen lässt, der dominierende Prozess.

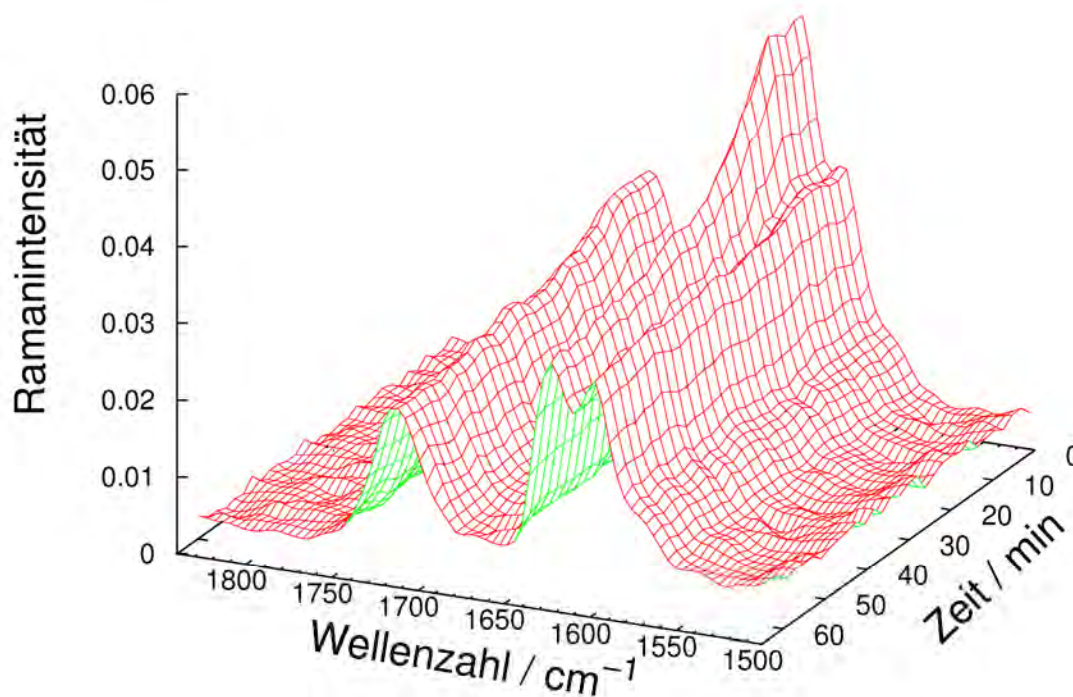


Abbildung 7.4: Gemessene Raman- Emission zwischen  $1850\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  bei der Härtung der Bindemittelmischung 1. Die Abnahme der Doppelbindungsstreckschwingungsbande  $1635\text{ cm}^{-1}$ , und die polarisationsbedingte, scheinbare Abnahme der Esterschwingungsbande bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  sind klar zu erkennen.

Während der Raman- Messung wird nicht bestrahlt, und die Messzeit ist mit ca. 12 Sekunden größer als die erwartete Reaktionszeit, die trotz der hohen Viskosität viel kleiner als eine Sekunde sein sollte<sup>[165]</sup>. Diese Annahme eines „quasi-“ statischen Zustandes wird auch durch die Abklingzeiten der Mittelkettenradikale, vgl. Kapitel 9.3 und Abbildung 9.11, bewiesen. Daher ist keine von Rauschen unabhängige Abnahme der Doppelbindungsschwingungsbandenintensität während den Raman- Messungen zu erwarten. Es wird angenommen, dass die laterale Auflösung des

Spektrometers so groß ist, bzw. die Schicht ausreichend transparent, dass simultan die gesamte durchstrahlte Schicht gemessen wird. Bei 0,1 mm Strahldurchmesser, 0,05 mm Schichtdicke und einer internen Spektrometerlochblende von 6 mm ist dieses Vorgehen keine Annahme. Die Härtung kann auf ein digitales Problem reduziert werden. Bei hinreichend dünnen Schichten ergeben sich demnach nur zwei Möglichkeiten. Entweder die Schicht ist nicht gehärtet und zeigt demnach 100% der möglichen Doppelbindungen oder sie ist gehärtet und erreicht nur die minimalen Restdoppelbindungsanteil, im Beispiel, Abbildung 7.5, 20 % Endaushärtung. Angenommen wird, dass eine signifikante Härtung erst einsetzt, wenn der Inhibitor, respektive Sauerstoff, verbraucht ist. Dadurch verschiebt sich der Beginn einer detektierbaren Änderung zu höheren Blitzzahlen. Die Erhöhung der Anzahl der Schichten bedingt eine Abschirmung der hinteren Schichten durch die vorderen, dem Lambert- Beer'schen- Gesetz, Gleichung 2.35, folgend, vgl. Abbildung 7.5. Weniger Intensität erreicht die hinteren Schichten. Der Inhibitor wird langsamer verbraucht, das bedeutet eine Verschiebung der Härtung bei tieferen Schichten zu späteren Zeiten. Die Endaushärtung kann aufgrund der geringeren Intensität kleiner sein bzw. später erreicht werden, d.h. die Stufenhöhe pro Bestrahlung ist kleiner. Da wie schon beschrieben, das Spektrometer bei gegebenen Bedingungen über die gesamte Schicht mittelt, führt dies zu einer sigmoiden Abnahme der gemessenen Doppelbindungsschwungung. Anhand eines einfachen Beispiels soll dies erläutert werden.

Das System bestehe aus zwei Schichten gleicher Aktivität. Aufgrund der Abschätzung ist nur 50% der Strahlungsenergie in der zweiten Schicht wirksam.

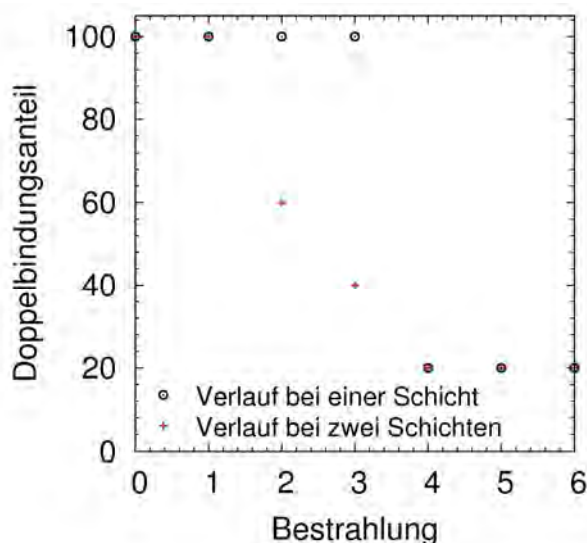


Abbildung 7.5: Modellverläufe der Aushärtung von Schichten bis zum Erreichen eines minimalen Doppelbindungsanteils.

Zum Verbrauch des Inhibitors und zur Aushärtung bis zum final erreichbaren Doppelbindungsanteil sei in beiden Flächen je eine volle Bestrahlungsleistung von Nöten. Daraus ergibt sich der in Abbildung 7.5 gezeigte Doppelbindungsverlauf, der ebenfalls durch Tabelle 7.2 veranschaulicht wird.

Tabelle 7.2: Aushärtungsmodell des Doppelbindungsanteils bei zwei Schichten.

Bestrahlung	Inhibitor Schicht 1	Härtung Schicht 1	Inhibitor Schicht 2	Härtung Schicht 2	Doppelbindungsanteil relative zur Enthärte
0	100 %	0 %	100 %	0 %	100 %
1	0 %	0 %	50 %	0 %	100 %
2	0 %	100 %	0 %	0 %	50 %
3	0 %	100 %	0 %	50 %	25 %
4	0 %	100 %	0 %	100 %	0 %
5	0 %	100 %	0 %	100 %	0 %

Die Annahme der begrenzten Schichthärtung ist nur eine Näherung, es gibt noch Zwischenzustände, die zusätzlich zur Faltung mit der Aushärtungsgeschwindigkeit aufdrehten. Dennoch lässt sich diese Theorie leicht belegen. Gut gehärtete Systeme erreichen aufgrund des Glaseffektes einen minimalen Doppelbindungsanteil, der fast unabhängig vom Initiator ist. Das heißt, wenn die Raman- Messsäule, Abbildung 7.2, vollständig gehärtet ist, ergibt sich eine vom Bindemittel abhängige Endaushärtung. Anders verhält es sich, wenn jedoch schon makroskopisch erkennbar ist, dass die Schicht nicht bis zur Oberseite gehärtet ist, der Film ist nicht klar, wie die Randbereiche in Abbildung 7.21. Dann setzt sich das Raman- Signal aus dem Endhärtungsbeitrag der unteren Schicht und den Restbeitrag der nicht gehärteten oberen Schicht zusammen. Dies entspricht quasi einem Zweiphasenbereich.

Für die Datenanalyse wird eine selbst limitierende Wachstums-/Verbrauchsfunktion, Gleichung 11.13, 7.1, mit einem anfänglich stärkeren Krümmungsverlauf gewählt, Abbildung 7.6,

$$F(t) = 1 - a \cdot \exp(-\exp(-k(t - t_{1/2}))) \quad (7.1).$$

Die symmetrischen Gauß- bzw. Lorentz- Verteilungen, vgl. Punkt 11.1, sind nicht geeignet, da sie den oben beschriebenen Effekten keine Rechnung tragen. Grundlage der gewählten Methode ist das mathematische Modell, das 1825 von Gompertz entwickelt wurde, vgl. auch Kapitel 2.3.3. Nach Hellan, 2007<sup>[166]</sup>, lässt sich dieses ursprünglich für biologische Systeme und Populationsdynamiken entwickelte Modell auch für dieses Problem anwenden. Das Thema der Quelle ist die Überlebensrate einer Population und deren Abhängigkeit vom Lebensalter. Die vom Lebensalter abhängige Sterblichkeitsquote, die einem exponentiellen Zerfall erster Ordnung entspricht, kann durch den Monomerverbrauch, der vom Reaktionsfort-

schritt/Eindringtiefe abhängig ist, ersetzt werden. Aus den Sterblichkeitsquoten lassen sich die Überlebensraten bestimmen, die dann, wie die Monomerkonzentration durch eine Gompertz-Verteilung wiedergegeben werden kann. Der einzige Unterschied besteht darin, dass in der Quelle anfangs eine niedriger Verbrauch vorliegt, der dann steigt, d.h. es wird nur der exponentiell ansteigende Anteil der Populationsfunktion genutzt. Im unsrem Fall bedingt der Glaseffekt eine Geschwindigkeitsreduktion, die nach Gleichung 2.5 mit  $t > t_{1/2}$  durch eine abklingende Exponentialfunktion berücksichtigt wird, vgl. Kapitel 2.3.3. Die unsymmetrische Funktion ist relativ stabil gegenüber der Variation der Startparameter, d.h. die Iteration bricht nicht ab. Sie liefert selbst bei deutlich unterschiedlichen Startbedingungen das gleiche Ergebnis nach der Iteration. Nur bei sehr schnellen, bzw. sehr langsamen Härtungen müssen gewichtete Anpassungen durchgeführt werden.

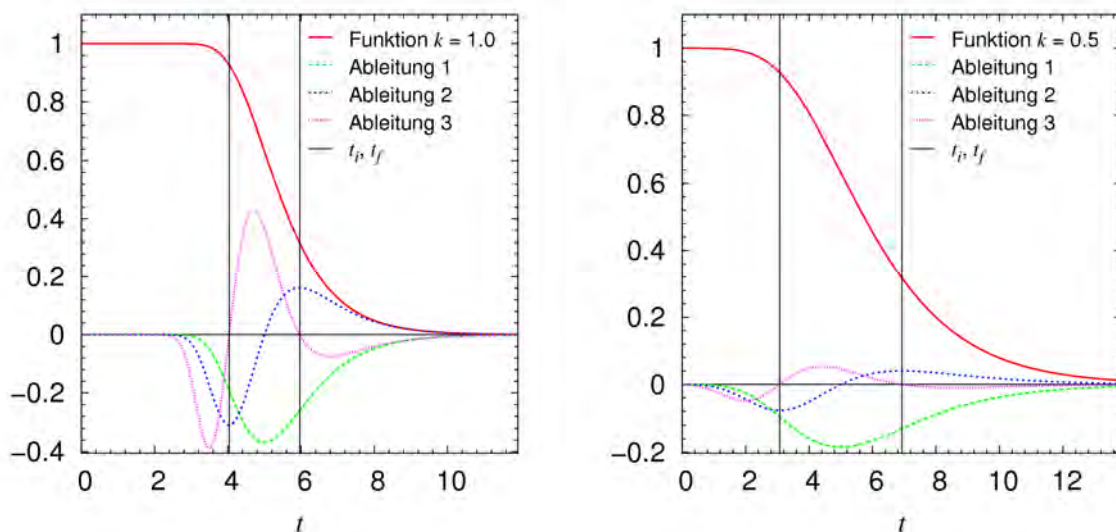


Abbildung 7.6: Auftragung zweier selbst limitierender Wachstumsfunktionen mit unterschiedlichen Wachstumskonstanten  $k$  ( $t_{1/2}$  konstant = 5) und deren Ableitungen. Die  $t$ -Werte der stärksten Krümmungsänderung der Zerfallsfunktion, die Nullstellen der dritten Ableitung  $t_i$ ,  $t_f$  schließen der Bereich der stärksten Änderung, damit den Aushärtungsbereich ein. Zur Wahrung der Übersicht erfolgt die Darstellung dimensionslos.

Die Positionen der Wachstumsfunktion, vgl. Punkt 11.1.4 und Abbildung 7.6, an denen die stärksten Krümmungen vorliegen, werden als die Zeitpunkte definiert, an denen die Härtung einsetzt  $t_i$ , bzw. beendet  $t_f$  ist, Abbildung 7.6 vertikale Linien. An dieser Stelle sei vermerkt, dass zum Startzeitpunkt  $t_i$  nur bei Gleichgewichtsbedingungen sämtliche aktive Inhibitoren,  $O_2$  und Molekül, Abbildung 5.2, des Bestrahlungsvolumens verbraucht sind. Wenn die Primärradikalkonzentration hoch ist, kann es der Fall sein, dass trotz des aktiven Inhibitors die Doppelbindungskonzentration abnimmt. Der Inhibitor wird sozusagen „überfahren“. Die Wachstumsgeschwindigkeit

der Polymerkette, die mit der Differenz der Start- und Endzeiten der Doppelbindungsänderung korreliert ist, ist bei gleichen Anzahldichten nicht unabhängig vom Initiator und dessen Aktivität gegenüber dem Inhibitor. Die beiden Zeiten sind leicht zu berechnen, und sind anschaulicher als die Wachstumskonstante  $k$  alleine. Setzt man die beiden Punkte in Wachstumsgleichung 11.13 ein, ergibt sich eine Abweichung, die nur von dem final erreichten Doppelbindungsanteil, nicht von der Konstanten  $k$  oder von der Zeit  $t_{1/2}$  abhängig ist, vgl. Abbildung 7.7. Die Abweichung ist für den final, bei  $t_f$  erreichten Doppelbindungsanteil signifikant größer als bei den Startzeitpunkten  $t_i$  der Härtung. Die absolute Signaländerung  $t_{abs}$ , d.h. der Punkt an dem die Probe definitiv gehärtet ist, lässt sich nach der Gleichung,

$$t_{abs} = 2 \cdot t_f - t_i \quad (7.2),$$

einfach berechnen. Dessen Abweichung vom final erreichten Doppelbindungsanteil, Abbildung 7.7, ist minimal.

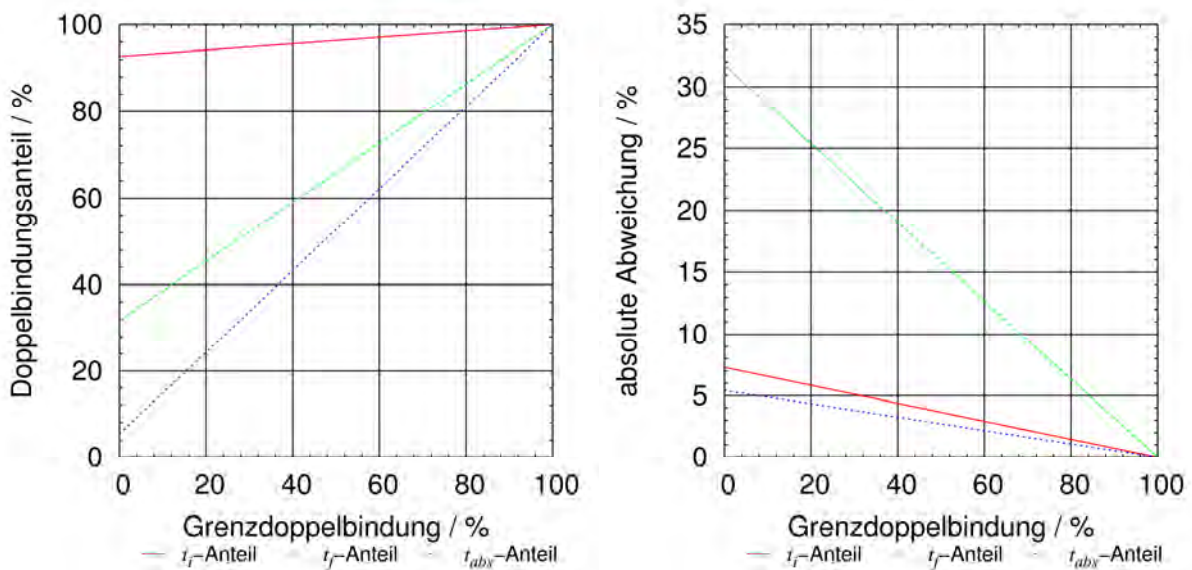


Abbildung 7.7: Auftragung der Doppelbindungswerte zu den berechneten Initialisierungs- und Endzeitpunkten in Abhängigkeit von dem final erreichten Doppelbindungsanteil.

Bei Vergleichen mit klar unterschiedlichen finalen Doppelbindungsanteilen und zur Angabe von absoluten Härtungspunkten sollte der Fehler in  $t_f$  berücksichtigt werden. Da die Aushärtungsgrad von der Viskosität der Matrix abhängig ist, die möglichst unverändert bleiben soll, hat dieser Fehler bei vergleichenden Messungen mit dem gleichen Bindemittel ein untergeordnetes Gewicht. Die leichte Abnahme des Doppelbindungsanteils bei weiterer Bestrahlung wird durch die Funktion nicht berücksichtigt, kann aber leicht ergänzt werden indem man den  $\alpha$ -Faktor, Gleichung 7.1, als lineare Funktion der Zeit annimmt.



## 7.2. Echtzeit- UV-Vis- Härtingen in Transmission

Im Rahmen der Absorptionsüberprüfung der Proben werden Versuche mit der vertikalen Raman- Bestrahlungsflachzelle und dem optionalen Adapter für den Detektionslichtleiter in Kombination mit einer 0,15 mm Lochblende durchgeführt. In Abbildung 7.8 sind die Intensitäten der transmittierten Xenon- Blitzlichtlampenstrahlung aufgezeigt.

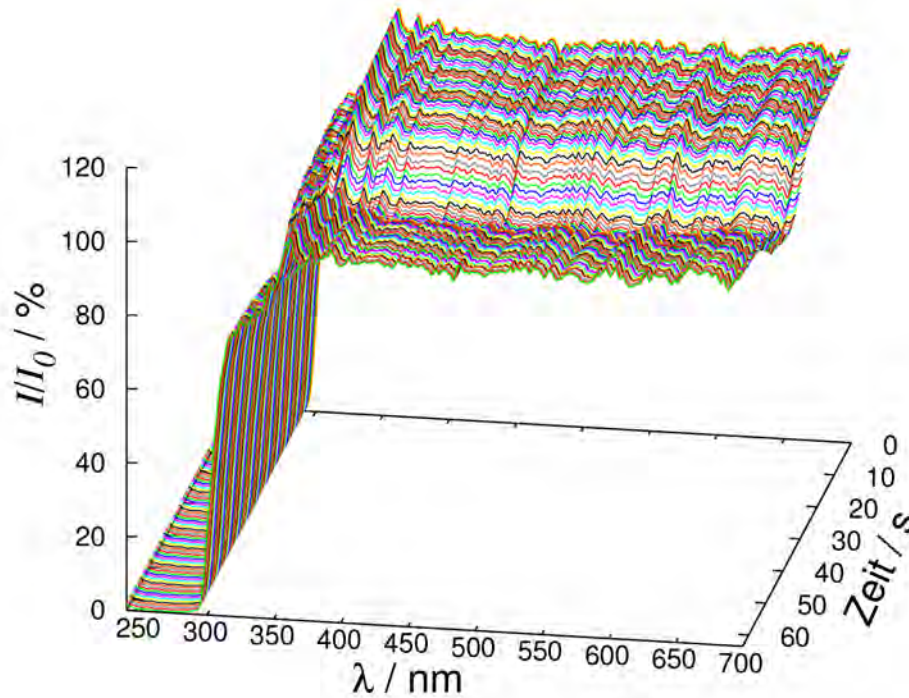


Abbildung 7.8: Messung der relativen transmittierten Xenon- Blitzlichtlampenstrahlung während der Härting der Bindemittelmischung 1. Alle erfassten Spektren sind aufgezeigt.

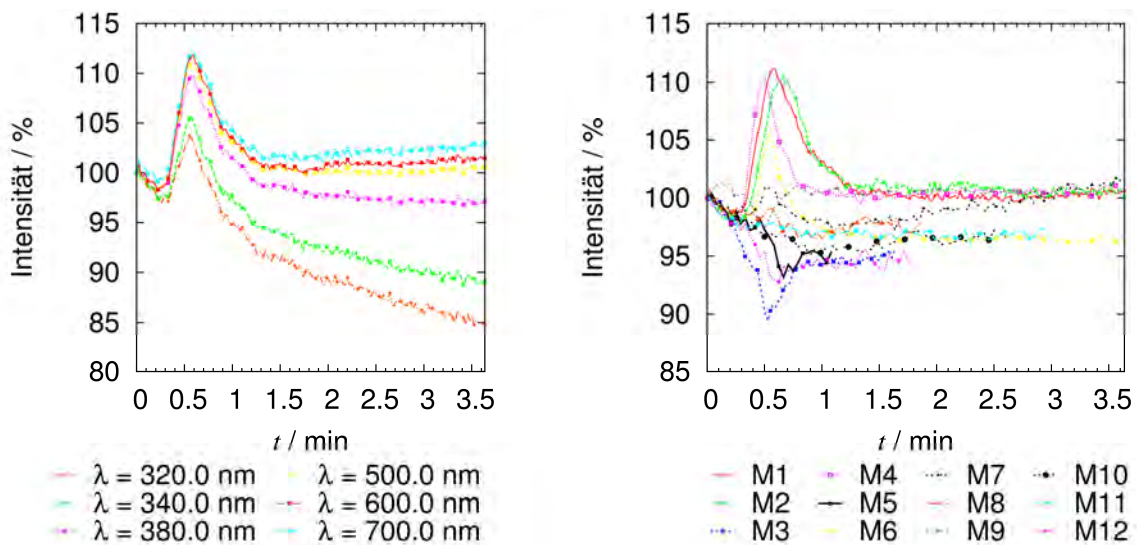


Abbildung 7.9: Transmissionsänderung bei verschiedenen Wellenlängen einer Messung, links, und bei 500 nm verschiedener Messungen der gleichen Probe, rechts.

Ohne eine nähere Analyse lässt sich erkennen, dass eine Intensitätsänderung zu beobachten ist, die mit einer makroskopischen Härtung der Probe korreliert ist. Neben der Bildung von UV- Absorbern, beispielsweise Mittelkettenradikalen, Kapitel 9.2, zeigt sich eine signifikante Änderung des transmittierten Lichtes über den gesamten Wellenlängenbereich, Abbildung 7.8, Abbildung 7.9. Da die Transmissionsmessung einen einfachen Zugang zu den UV-Vis- Absorptionen der Initiatoren liefert, wird die Möglichkeit zur Bestimmung der Quantenausbeute im Kapitel 7.2.4 gezeigt.

### 7.2.1. Aufbau der UV-Vis- Bestrahlungsflachzellen

Die anfangs verwandte vertikale Raman- Flachzelle, Abbildung 7.1, zeigt aufgrund der geringen Schichtdicke und der nur vier M2- Verschraubungen eine signifikante Winkelabhängigkeit und einen gravierenden Versatz, bzw. eine schlechte Positionsreproduzierbarkeit der Linsen zueinander, vgl. Abbildung 7.10. Die zweite konstruierte Flachzellenhalter hat einen identischen Aufbau. Die Flachzelle selbst besteht aus integrierten 1 mm starken optischen Suprasil- Quarzscheiben, die mit insgesamt 8 Schrauben fixiert werden. Daher ist die Halterung robuster, die Schichtdicke wird nicht vom Durchbiegen der Abdeckung beeinflusst. Durch Messungen ist belegbar, dass sie weniger Versatz der beiden Lichtleiter zueinander hat. Daneben wird die Flachzelle, vgl. Abbildung 7.2, auch verschraubt in einem x-y- Verschiebetisch genutzt.

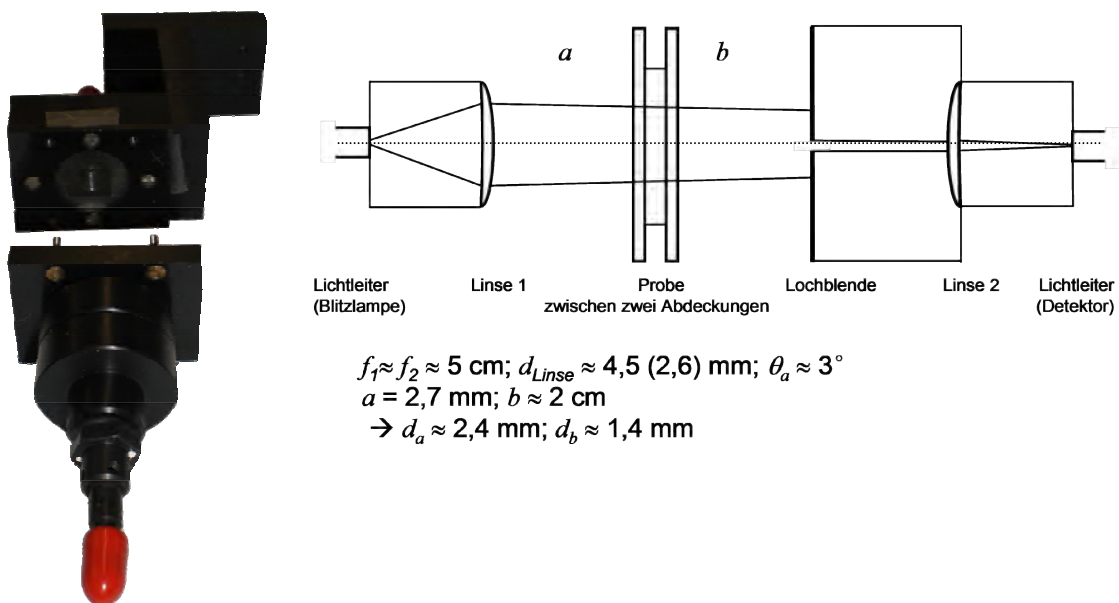


Abbildung 7.10: Abbildung der Quarz- UV-Vis- Transmissionsflachzelle und schematische Zeichnung mit Strahlweg. Zur Veranschaulichung haben die beiden Linsen, respektive die Lichtleiter, zueinander ein leichter Versatz.



### 7.2.2. Theorie und Kurvenform bei den UV-Vis- Härtungen

Entscheidend für das Verständnis der detektierten Kurvenform ist die Bestätigung der Annahme, dass das Bestrahlungslicht keine Gleich-/Stufenverteilung ist. Dies kann leicht durch einen dem Schema der Bestrahlungszelle analogen Aufbau, Abbildung 7.10, der detektionsseitig an einen x-y- Verschiebetisch fixiert ist, bestätigt werden. Durch die Lampe, das Ein- und das Auskoppeln in und aus dem Lichtleiter, erhält das Licht ein glockenförmiges Strahlprofil, mit einer Basisfläche von ca. 2,4 mm Durchmesser, Abbildung 7.11. Diese ist sowohl für die Ortsabhängigkeit der Raman-, der UV-Vis- als auch für die der Raman- UV-Vis- Härtungen verantwortlich. Das kombinierte Tiefen- und Flächenaushärten der transparenten Schicht bedingt bei der UV-Vis- Messung eine Intensitätsänderung über den gesamten Wellenlängenbereich. Folglich, da keine Korrelation mit einer absorbierenden Spezies besteht, muss deren Ursache im signifikanten Brechungsindexunterschied des Bindemittels vor und nach der Aushärtung liegen. Die Bindemittelmischung 1 hat einen Brechungsindexunterschied von ca. 0,01 zwischen flüssig und gehärtet, Tabelle 7.3.

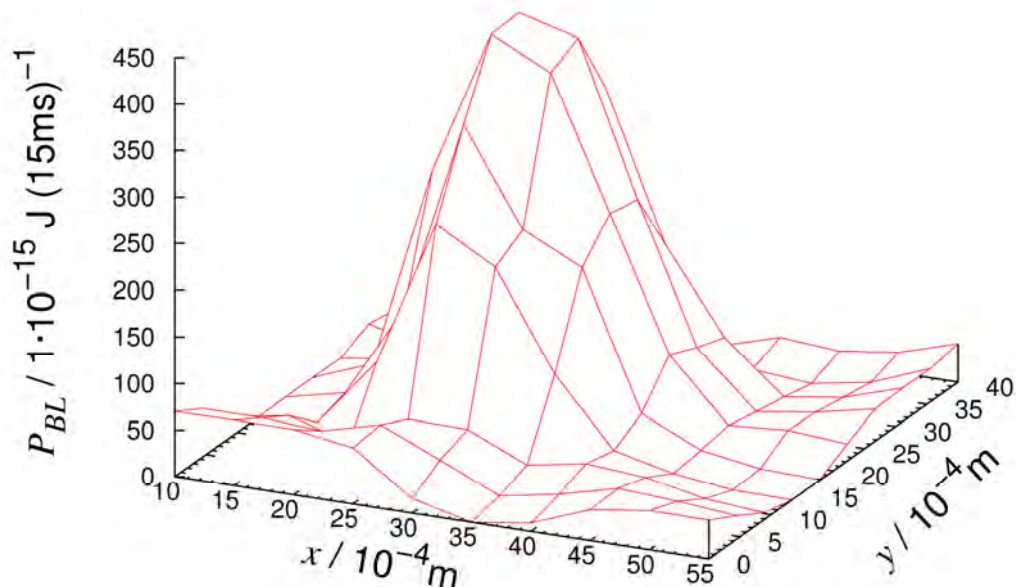


Abbildung 7.11: Ortsaufgelöste Intensität der Xenon- Blitzlampe. Es sind die Mittlung der Energie des relevanten Wellenlängenbereiches zwischen 250 und 400 nm aufgetragen. Die Erfassung erfolgt durch eine 50  $\mu$ m Lochblende in je 0,5 mm x,y- Abstand.

Tabelle 7.3: Brechungsindex und Doppelbindungsanteil der BM 1 bei unterschiedlicher Härtung.

	Brechungsindex	Doppelbindungsanteil	Eigenschaften
BM1 ungehärtet	1.5223	100 %	flüssig
BM1 6 mm Filter	1.5329	67 %	hart, flexibel
BM1 3 mm Filter	1.5344	51 %	hart
BM1 2 mm Filter	1.5353	49 %	hart
BM1 ohne Filter	1.5378	19 %	hart, brüchig

Die Messungen stammen von den 0,5 mm Schichten der ESR- Härtungen, Bestrahlung Tabelle 9.4 BZII.

Den Messungen zufolge gibt es drei mögliche Verläufe des transmittierten Lichtes, vgl. Abbildung 7.9 rechts. Ein Abfall der Intensität mit leichter Krümmungsänderung, der nur bei Versatz oder Winkelverschiebung der beiden Linsen zueinander auftritt. Diese wird dem reinen homogenen Herausstreuen der Strahlung an der Randzone des Bestrahlungslichtes zugeordnet. Ohne absichtlichen Winkelversatz zeigt die provisorische Zelle sowohl repräsentative Anstieg- Abfall-, als auch Abfall- Anstiegs-Verläufe der Intensität, die offensichtlich vor allem von der Position der Lochblende abhängen.

Zwei Theorien sind prinzipiell zur Erklärung des Verlaufes fähig. Die erste Theorie geht von der Ausbildung von konkaven linsenförmigen Schichten mit unterschiedlichen Aushärtungsgrad, respektive Brechungsindex aus, vgl. Abbildung 7.12.

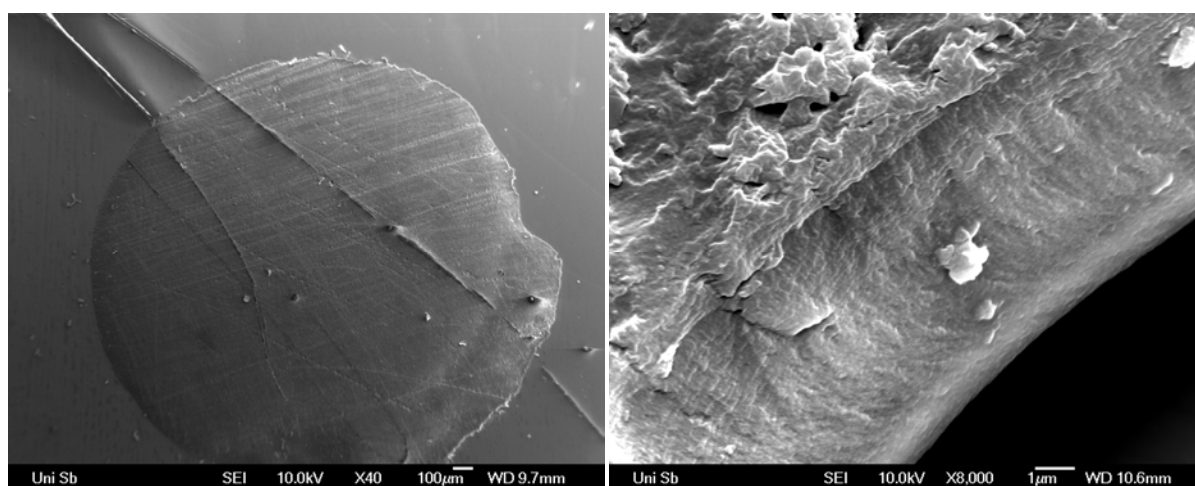


Abbildung 7.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer ohne Abdeckungen gehärteten Schicht. Die konkave Form, rechts, und die Schichtbildung in der Vergrößerung, links, ist zu erkennen.

Zu Beginn des Aushärtungsprozesses bewirkt dies eine Fokussierung der Intensität genau in Strahlrichtung. Ist die Lochblendenposition optimal, bedingt dies eine Erhöhung des detektierten Lichtes. Erreicht die vom Brechungsindex abhängige Linsenschar die obere Abdeckung, vgl. Abbildung 7.13, verliert der Aushärtungskörper seine Linsenform und die Intensität kehrt fast zu ihren Ausgangswert zurück. Erfolgt die Messung minimal von dieser Zone verschoben, muss aufgrund des Erhaltungssatzes dort mit einer Intensitätsverringerung gerechnet werden. Aufgrund des geringen Brechungsindexunterschiedes ist diese Theorie weniger wahrscheinlich, als die zweite. Die Streuungstheorie geht von der inhomogenen Ausbildung von Streuzentren, entsprechend der Lampenintensität, Abbildung 7.11, aus. Die Dichte der Streuer ist daher zu Beginn der Härtung im Zentrum sehr viel höher als am Rand.

Der Dichteunterschied nimmt weiter zu, bis er schließlich aufgrund der Abdeckung ein Maximum erreicht, abfällt und fast verschwindet.

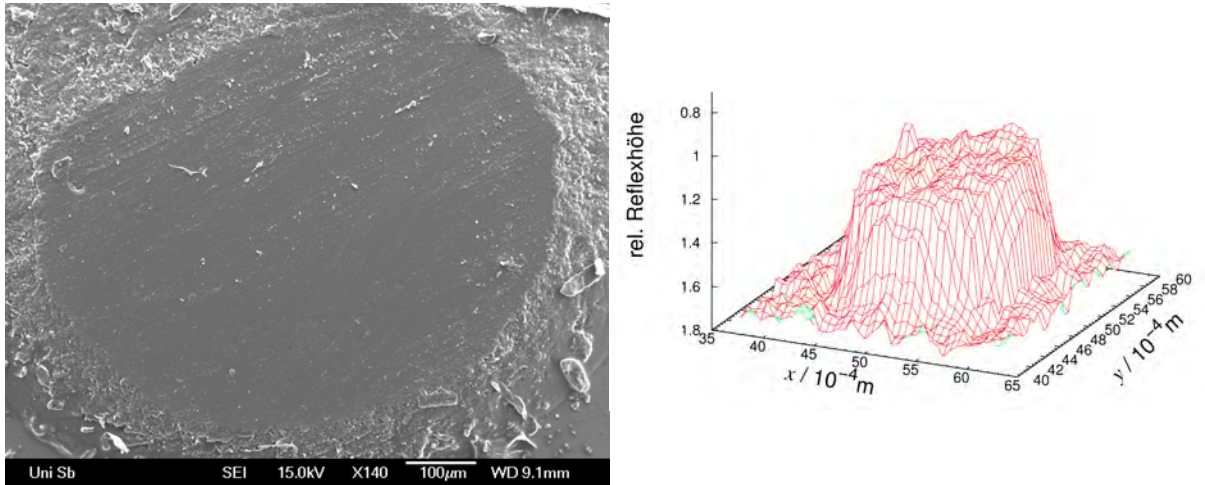


Abbildung 7.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer zwischen den Abdeckungen gehärteten Schicht, rechts, und das Raman-Raster einer gehärteten Schicht, links, vgl. Kapitel 7.3.2.

Die orts aufgelöste Intensität des transmittierten Lichtes soll an einem einfachen Modell beschrieben werden. Der einfache Streubaum, Abbildung 7.14, soll den Anzahlunterschied an Streuern innerhalb einer Schicht simulieren. Es erfolgt eine elastische Streuung von einem Zentrum bis zum Nachbarzentrum.

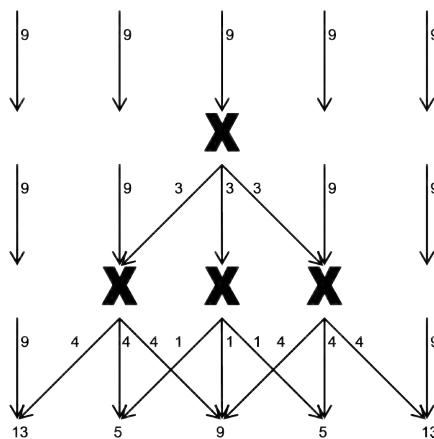


Abbildung 7.14: Beispiel des Streumodells anhand der Verteilung von fünf Vektoren mit den Startintensitäten „9“ an 4 symmetrisch verteilten Streuern x. Zur Vereinfachung wird bei jedem Streuschritt die Intensität gleichmäßig auf den Vektor und die benachbarten Vektoren verteilt.

Wie Abbildung 7.15 zeigt, liefert dieses Modell schon nach neun Streuschritten klar zu differenzierende Ergebnisse. In allen Streusimulationen A, B, und D mit einer Verteilung der Streuer ist ein Minimum der Intensität in der Mitte und Maxima seitlich erkennbar, wie sie auch bei den Messungen zu finden sind. Bei der homogenen Verteilung C bleibt nur das Minimum am Rand durch die Herausstreuung erhalten. Es sei festgestellt, dass diese Theorie nur ein sehr einfaches, begrenzt gültiges

Modell darstellt, das belegt, dass die Möglichkeit der lokalen Intensitätserhöhung durch Streuung existiert.

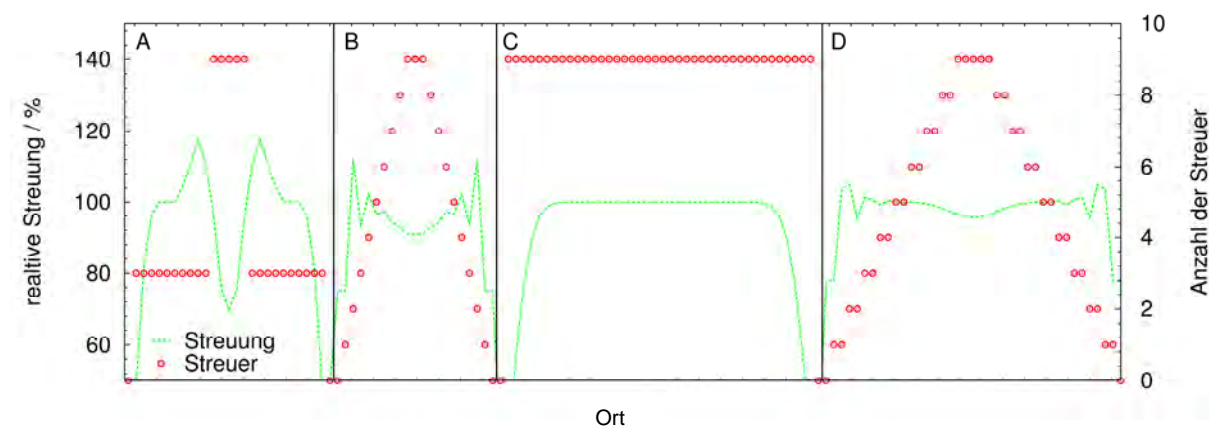


Abbildung 7.15: Vier durchgeführte relative Streusimulationen mit dem einfachen Streu-  
modell, vgl. Abbildung 7.14.

Die Testmessungen ohne Abdeckung zeigen je nach Lochblendenposition einen Intensitätsabfall bzw. einen -anstieg ohne eine Rückkehr zum Ausgangswert. Dies widerlegt keine der beiden Theorien. Bei der Zelle aus Quarz konnte kein Anstiegs-Abfall- Verhalten der Intensität erkannt werden. Das reine Abfall- Anstiegs- Verhalten spricht für die Streuungstheorie. Bei der Zelle die auf einem x-y- Tisch beruht, konnten orts aufgelöste Messungen durchgeführt werden. Die Positionen kann dennoch nicht 100%ig exakt definiert werden. Zum einem sind die Linsen nicht optimal einstellbar, da das Licht schon nicht optimal in den Lichtleiter eingekoppelt wird. Zum anderen kann das Einspannen der Zelle eine minimale Winkelverschiebung der Linsen zueinander bewirken. Die Positionsverrückung um wenige zehntel Millimeter beeinflusst die Erfassung des Signals schon signifikant. Die Messungen mit dem x-y- Tisch belegen, dass der Abfall und Wiederanstieg die am häufigsten verdrehende Signaländerung bei den Transmissionsbestrahlungshärtungen ist. Sie tritt vor allem zwischen 90% und 50% der Intensität auf. Im Bereich der Maximalen Intensität sind nur wenige überlagerte Änderungen erkennbar. Ein ungestörtes Anstiegsverhalten wird nicht detektiert, kann aber dennoch nicht ausgeschlossen werden. Im Randbereich, d.h. bei Intensitäten um die 30% der Maximalintensität konnte das reine erwartete Abfallverhalten gefunden werden.

Bei Nutzung einer starren Konstruktion, ohne dass das Messgerät anderweitig genutzt werden muss, sollten derartige Schwankungen nach einer Kalibrierung nicht mehr auftreten und schon die erste Messung einem anpassbaren Kurvenverlauf liefern. Zurzeit müssen grundsätzlich mehrere, maximal 5 Minuten dauernde Messungen durchgeführt werden.

### 7.2.3. Anpassung bei den UV-Vis- Härtungen

Unwiderlegbar ist die Aussage, dass die Aushärtung in direkter, wie auch immer gearteter Korrelation mit der sprunghaften Intensitätsänderung der Transmissionsdaten steht. Deren Ursache war der Gegenstand in Kapitel 7.2.2. Vor allem von Interesse ist die Erfassung der zeitlichen Grenzen, d.h. die Initialisierungszeit  $t_i$  und die Zeit  $t_f$ , bis zu der die Änderung zu erkennen ist, zu erfassen. Da es sich um einen unstetigen Verlauf handelt ist die erfolversprechendste Anpassung die von zwei abhängigen, selbstlimitierenden Wachstumfunktionen.

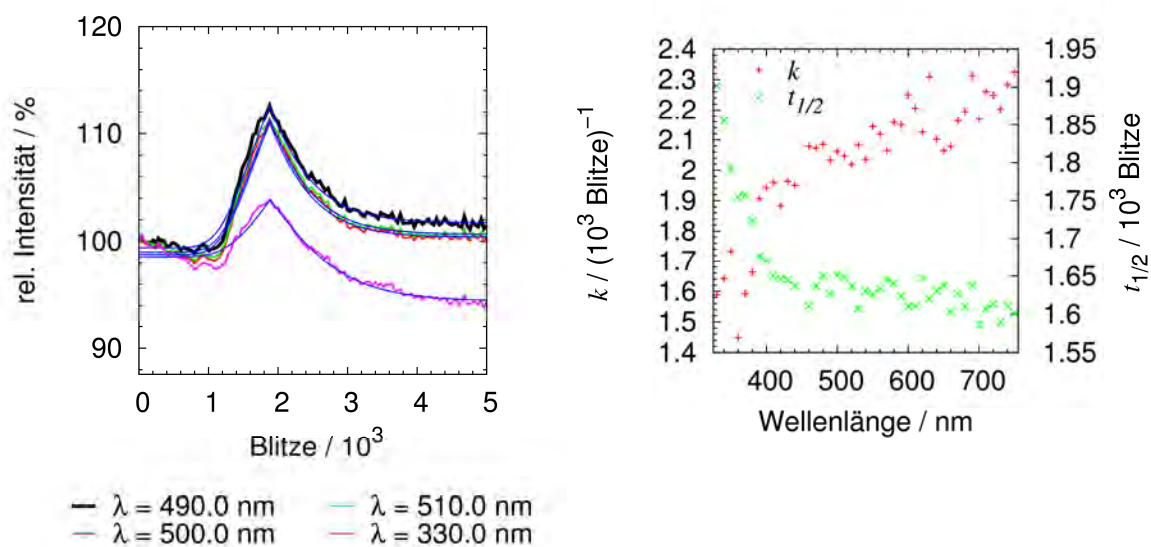


Abbildung 7.16: Beispielanpassung einer Anstiegs- Abfall- Funktion an ausgewählte Wellenlängenverläufe, links, einer Transmissions- Bestrahlungs- Härtung von 6 wt.-% Irgacure<sup>®</sup> 651 in BM1. Rechts sind die wellenlängenabhängigen Konstanten  $k$  und  $t_{1/2}$  mehrerer Anpassungen aufgezeigt.

Eine wird an den ersten Arm der Intensitätsänderung, und eine gespiegelte mit identischen Parametern an den zweiten Arm angepasst. Der Spiegelpunkt zur Berechnung einer solchen Abfall- Anstiegs-, bzw. Anstiegs- Abfall- Funktion ist der unstetige Knickpunkt der Intensitätsänderung. Im Rahmen der Berechnung werden zur Vereinfachung nicht die Funktionen gespiegelt, sondern die Datenpunkte. Dies kann leicht bei der Extraktion der Wellenlängendaten aus den einzelnen Spektren erfolgen. Diese Art der Anpassung trägt simultan der Bildung und dem Verbrauch der Intensitätsänderung Rechnung, und ist von wenigen Parametern abhängig. Bei ungestörten Messungen, z.B. durch Trübung oder Absorption, ist diese Anpassung über den gesamten Wellenlängenbereich möglich. Es wird zu Vergleichszwecken mit der gleichen Anpassungsfunktion wie bei den Raman- Daten gearbeitet, Gleichung 11.13. Sie liefert nach Abbildung 7.16 und Abbildung 7.17 einen wellenlängenabhän-



gigen Verlauf der  $k$ - und  $t_{1/2}$ - Werte, deren Abhängigkeit offensichtlich leicht umgekehrt proportional zur Wellenlänge ist. Sie tritt vor allem in dem Bereich auf, in dem der Starter optische Absorption zeigt, Abbildung 7.18 links. Die Aushärtungen mit dem Bindemittel mit Darocur<sup>®</sup> 1173 zeigen eine viel schwächere Abhängigkeit, Abbildung 7.17, da der Starter erst unterhalb von 310 nm Absorption zeigt. Für die Messwerte in Tabelle 7.4 werden je ca. 30 errechnete Werte von Wellenlängen größer als 400 nm gemittelt, damit diese mit den Raman- Daten verglichen werden können.

Tabelle 7.4: Vergleich der UV-Vis- mit den Raman-, bzw. Raman- UV-Vis- Härtungen.

Flachzelle Deckglas	$k$ (UV-Vis-) ( $10^3$ Blitze) <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ (UV-Vis-) $10^3$ Blitze	$k$ (Raman-) ( $10^3$ Blitze) <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ (Raman-) $10^3$ Blitze
ZnO Benzoylameisensäure Cystein	0,409	10,5	0,146	20,0
6 wt.-% Irgacure <sup>®</sup> 651 Messung 1	2,063	1,65	0,704	1,8
6 wt.-% Irgacure <sup>®</sup> 651 Messung 2	1,345	1,98		
6 wt.-% Irgacure <sup>®</sup> 651 Messung 3	1,272	1,87		
2 wt.- % Darocur <sup>®</sup> 1173*	1,576	1,9	1,38 <sup>0,4</sup>	2,04 <sup>0,4</sup>
			1,70 <sup>0,2</sup>	2,34 <sup>0,2</sup>

\* - Mit Quarzzelle vermessen x - x000 Blitze pro Schritt, normal x = 1

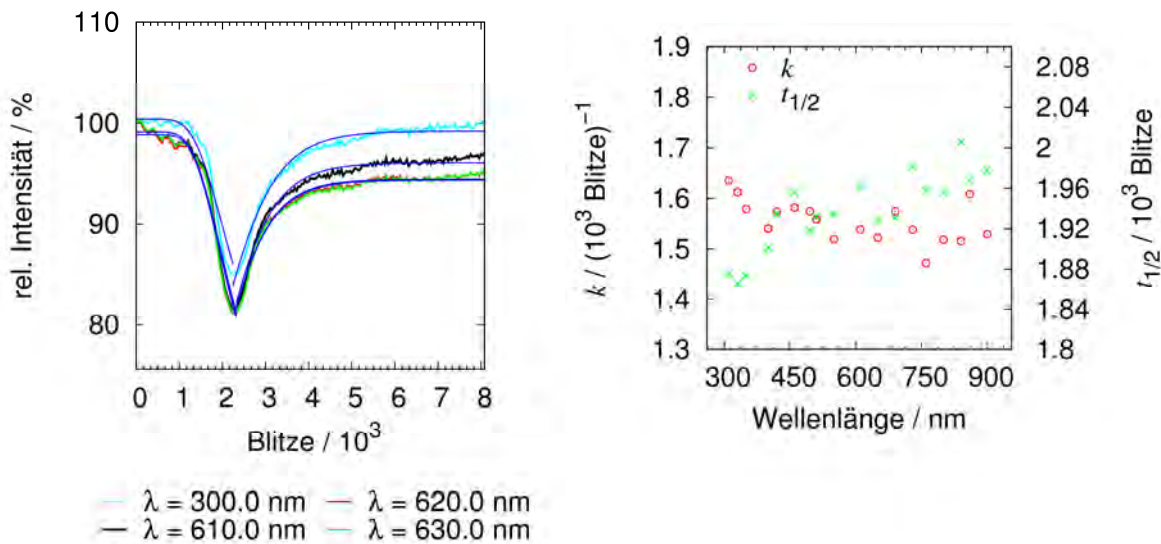


Abbildung 7.17: Beispielanpassung einer Abfall- Anstiegs- Funktion an ausgewählte Wellenlängenverläufe, links, einer Transmissions- Bestrahlungs- Härtung von 2 wt.-% Darocur<sup>®</sup> 1173 in BM1. Rechts sind die wellenlängenabhängigen Konstanten  $k$  und  $t_{1/2}$  mehrerer Anpassungen aufgezeigt.

Zu berücksichtigen ist, dass vor allem bei der Raman- Anpassung mit 1000 Blitzen pro Bestrahlung die Anzahl der relevanten Punkte, d.h. die bei denen die Kurve eine signifikante Änderung zeigt, klein ist. Berücksichtigt man diese Fehlerquelle ist die Übereinstimmung der schneller härtenden, klassischen Systeme gut bis sehr gut. Die

frequenzabhängigen Raman- UV-Vis- Messungen zeigen, Kapitel 8.4, dass die Konstante  $k$  mit Erhöhung der Anzahl an Raman- Messpunkten zunimmt. Dies wird auch durch die Raman- UV-Vis- Messungen einer mit 2wt.-% Darocur<sup>®</sup> 1173 initialisierten Probe, die mit einer geringeren Anzahl von Blitzen pro Bestrahlung gehärtet wird, bewiesen. Die berechneten, nicht aufgezeigten Initialisierungs- und Endzeiten haben noch höhere Übereinstimmungen. Die zusätzliche Streuer beinhaltenden Proben lassen sich sehr schlecht anpassen, da sie von zusätzlichen Effekten überlagert sind.

#### 7.2.4. Möglichkeit zur Bestimmung der Quantenausbeute

Diese Überlegungen sollen vor allem zur Möglichkeit des zukünftigen Vergleiches der Daten mit alternativen Härtungsmessungen dienen, die angegeben Blitzzahlen können nach folgenden Überlegungen in Energien oder Photonen umgerechnet werden. Diese Erfassung der Quantenausbeute ist mit geringen Einschränkungen bezüglich der eventuell eingesetzten Filter auf die Raman- und die Raman- UV-Vis- Härtung übertragbar. Der wichtigste Punkt beinhaltet die exakte Erfassung der Lichtintensität, vgl. Abbildung 3.10. Diese kann weder durch direkte Messung, noch durch eine Lochblende erfasst werden. Diesbezüglich müssen Graufilter exakt definierter Transmission von ThorLabs eingesetzt werden. Da diese nur in einen Wellenlängenbereich zwischen 450 und 650 nm einsetzbar sind, wird ein Lampenspektrum ohne Absorber durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor auf die entsprechende Intensität  $I_0$  skaliert.

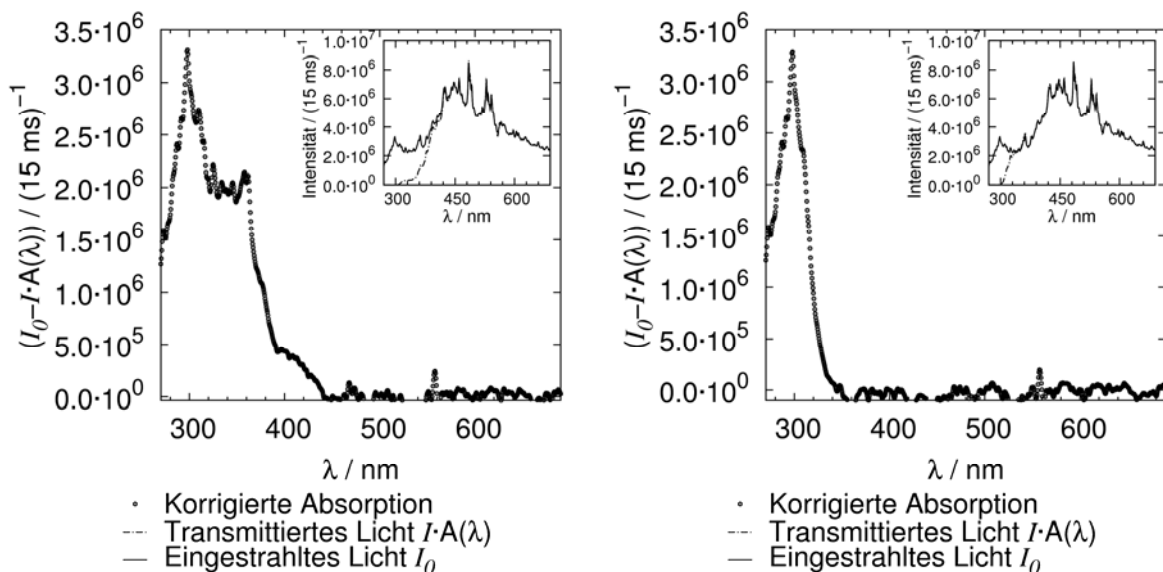


Abbildung 7.18: Absorbierte Photonen der Probe Irgacure<sup>®</sup> 651 2 wt.-% , links, und der Bindemittelmittelmischung 1, rechts.

Auch die mit Hilfe der Lochblende gemessene Lichtintensität kann durch Anpassung einer Geraden,  $\ln(A(\lambda))$ , an die Extinktion, Abbildung 7.18, in die tatsächlich transmittierte Intensität  $I$  umgerechnet werden. Diese Art der Anpassung berücksichtigt bzw. korrigiert auch eventuelle Streueffekte. Durch Differenzbildung mit der zuvor bestimmten Ausgangsintensität  $I_0$  kann das absorbierte Licht berechnet werden. Auf diese Art kann aus beliebigen Transmissionssignalen die exakte Absorption der Photonen durch die Probe bzw. durch den Binder selbst bestimmt werden. Es beträgt für 2 wt.-% Irgacure<sup>®</sup> 651 in BM1 zwischen 280 und 420 nm in etwa  $4,23 \cdot 10^8$  Photonen respektive  $2,60 \cdot 10^{-10}$  J pro Blitz. Um zu berechnen, wie viele Doppelbindungen durch die Strahlung reagieren, ist es zwingend notwendig, die Zusammensetzung des Systems zu kennen. Dies ist für das Bindemittelsystem 1 nicht möglich. Das Gewicht der gehärteten Bindemittel ist aufgrund der gegrenzten Bestrahlungszonen bei der Transmissions-, Abbildung 7.13, ca. 0,5 mg und bei den Raman- UV-Vis-Härtung, Abbildung 7.21, ca. 0,4 mg. Die molaren Massen der Binder sind aber unbekannt. Eine zweite Möglichkeit die Quantenausbeute zu definieren, wäre ein direkter Vergleich mit dem Inhibitor-, Sauerstoffverbrauch. Neben einer geringen Frequenzabhängigkeit zeigt sogar der nicht initiierte Binder eine klare Lagerzeitabhängigkeit unter Luftausschluss, da ein Unterschied bei den Härtingen an dem Labortrockner erkennbar ist. Diese Härtingbeschleunigung ist mitunter auf einen begrenzten Verbrauch des aktiven Inhibitors vor dem Härtingbeginn zurückzuführen, da er durch Lufteinmischung aufzuheben ist. Daher führt die Kenntnis des Inhibitorgehaltes, ebenfalls zu keiner exakten, sondern einer unter anderem vom gelösten Sauerstoff abhängigen Bestimmung der Quantenausbeute. Die Zinkoxide zeigen alle sehr ähnliche, modifizierungsunabhängige Absorptionen, daher wird auf alle zusammen eingegangen. Die Absorption einer ZnO- Probe in BM1 zwischen 280 und 370 nm entspricht in etwa  $4,31 \cdot 10^8$  Photonen respektive  $2,67 \cdot 10^{-10}$  J pro Blitz. Das sind 92,6 % der Photonen bzw. 93,3 % der Energie, d.h. bis zur Bandkante, die bei ca. 360 nm liegt, werden alle Photonen absorbiert. Der Anteil der Intensität, die vom Halbleiter absorbiert wird, muss um die Absorption des Bindemittels mit  $2,0 \cdot 10^8$  Photonen, bzw.  $1,3 \cdot 10^{-10}$  J pro Blitz, vgl. Abbildung 7.8 rechts, reduziert werden. Dieser Anteil kann bei Anwesenheit eines geeigneten Partners auch zur Härting beitragen, vgl. z.B. Protonentransfer Abbildung 2.7. Wird aber der Raman- Filter eingesetzt, sind zwischen 280 und 420 nm  $1,87 \cdot 10^8$  Photonen, bzw.  $1,26 \cdot 10^{-10}$  J pro Blitz verloren. Wie schon beschrieben sind diese Werte ohne zusätzliche Modifizie-



rung für alle ZnO initiierten Raman- UV-Vis- Härtungen zu übernehmen. An dieser Stelle soll eine grobe Schätzung der Quantenausbeute erfolgen. Die Annahme von einer Acrylsäure pro 100 - 10000 u sollte für alle Bindemittelsysteme zutreffend sein. Daraus ergeben sich mit den bekannten Massen, s.o.,  $3 \cdot 10^{18}$  bis  $3 \cdot 10^{16}$  Doppelbindungen. Durch Division durch die absoluten Photonenzahlen der Härtungen, die von  $4 \cdot 10^3$  bis zu  $4 \cdot 10^5$  Blitze reicht, ergeben sich Quantenausbeuten zwischen  $4 \cdot 10^6$  und  $4 \cdot 10^4$  bzw. zwischen  $4 \cdot 10^4$  und  $4 \cdot 10^2$ . Derart hohe Quantenausbeuten sind nur dadurch zu erklären, dass vor allem die angestoßene Radikalkette, wie erwartet und postuliert, für den Verbrauch an Monomer verantwortlich ist, nicht das Startradikal. Bei diesem Beispiel bleiben der Inhibitorverbrauch und die Intensitätsverteilung des Lichtes unberücksichtigt. Zur exakten Berechnung sollte nur der Bereich, der beispielsweise eine Doppelbindungsänderung zeigt, berücksichtigt werden. Die Fehler durch die Detektion selbst sind nicht bestimmt, und dürfen, wie bei allen Quantenausbeutebestimmungen, nicht unerwähnt bleiben, vgl. Kapitel 3.4.1.

### **7.2.5. Diskussion der Transmissionsbestrahlungshärtung**

Dieses UV-Vis- Härtungssystem stellt ein bis dato nicht genutzte Möglichkeit zur Erfassung von kinetischen Aushärtungen von Bindemittelsystemen in Transmission dar. Sie bedarf einer sehr genauen Erfassung, und einem geringen Versatz der Linsen zueinander, um eine optimale Kurvenform zu gewährleisten. Ebenso ist die Anpassung der Kurven schwierig, da der sekundäre Effekt der Bildung von Streu-, bzw. Dichtefluktuationszentren, d.h. die Bereiche unterschiedlichen Brechungsindex, sowohl über die Fläche, als auch über die Tiefe der Schicht verteilt sind. Im Gegensatz zur reinen Raman- Härtungsmessung werden folglich die Flächen- und Volumenaushärtung simultan detektiert. Die häufig trüben, weißen Dispersionen der nicht optimierten Testproben verhindern, aufgrund der überlagernden Vielfachstreuungen, eine gut auswertbare Messung mit diesem System. Den Signalverlauf stört neben den Streuungseffekten auch beispielsweise das Aufklaren einer trüben Schicht gravierend. Alternative Anpassungsfunktionen sind sinnvoll, die sich zum Beispiel aus einer linearen, einer selbstlimitierenden und, oder einer exponentiellen Anpassungsfunktion zusammensetzen. Da das System an sich keine direkte Beobachtung der Doppelbindung zulässt, und simultan zur Bestrahlungszelle aus Quarz, die Raman- UV-Vis- Härtungsmessung entwickelt wird, sind nur ca. 60 Messungen durchgeführt worden. Die meisten werden zur Systemüberprüfung mit

einem klassischen Radikalstarter durchgeführt. Aufgrund der extrem guten Zeiterfassung ist dieses System potentiell in der Lage, zur Referenzierung und Überprüfung von Bindemittel in einen industriellen Prozess zu dienen. Zur Qualitätssicherung könnten minimale Probenmengen innerhalb von wenigen Minuten auf ihren Härtungseffekt überprüft werden und mit zeitlich früheren Messungen anhand des Kurvenverlaufes verglichen werden.

### 7.3. Realzeit- Raman- UV-Vis- Härtungen mit dem Prismahalter

Der Raman- Bestrahlungshalter mit integriertem 90°- Prisma stellt das letzte und am weitesten entwickelte Bestrahlungsuntersuchungssystem für die Polymerisationsuntersuchungen mit der Xenon- Blitzlichtlampe dar. Die Messung und Erfassung der Daten erfolgt analog zu der reinen Raman- Bestrahlung, wie in Kapitel 7.1 und 11.2 beschrieben, mit der Änderung, dass zusätzlich die reflektierte Intensität der Blitzlichtlampe erfasst wird.

#### 7.3.1. Aufbau und Strahlweg des Prismahalters

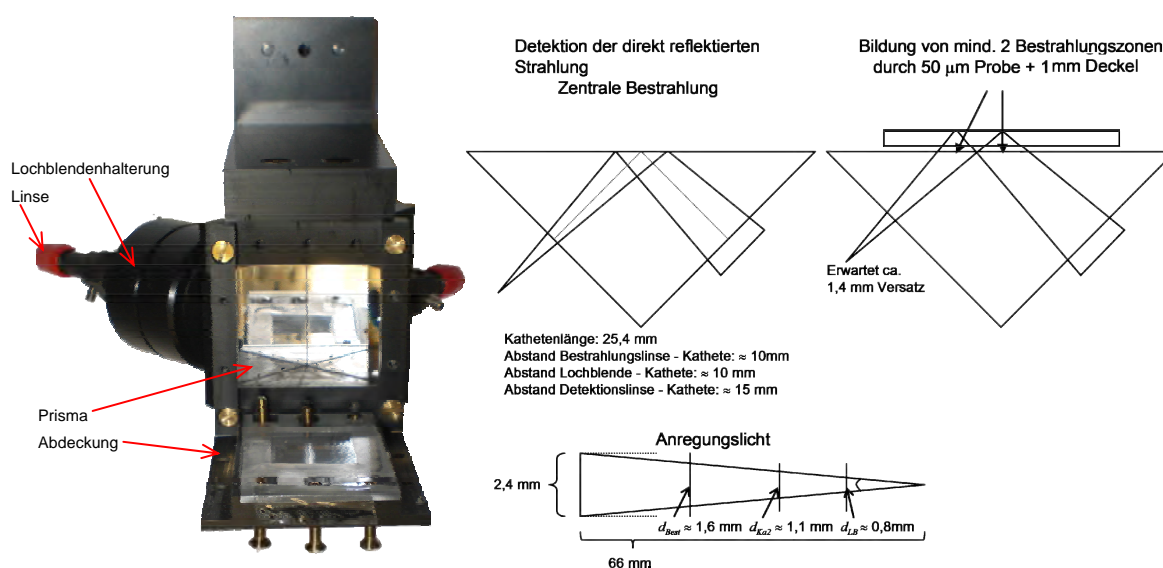


Abbildung 7.19: Bild und Strahlweg der 45°- Raman- Bestrahlungszelle. Ohne Probe wird der leicht konvergente Strahl vollständig reflektiert, mit Probe ist die Position der doppelt transmittierten Strahlung um etwa 1,4 mm relativ zur Detektionslochblende verschoben.

Der Probenhalter besteht aus einem Quarzprisma,  $n = 1,46$ , das zu dessen Schutz, zum Anschluss der Lichtleiter und zur Fixierung am x-y-z- Tisch des Raman-Spektrometers mit einer PVC- Ummantelung versehen ist, vgl. Abbildung 7.19. Die Detektion des Raman- Emissionssignals, wie auch die Bestrahlung mit dem NIR-Laser erfolgt durch die Quarzplatte, die mit den sechs Schrauben des Deckels fest

fixiert wird. Durch die eingebaute Abstandsfolie von 0,05 mm und die 1 mm starke Quarzabdeckung wird die Schichtdickenkonstanz gewährleistet. Die Bestrahlung der Probe erfolgt durch das Prisma, wobei das Licht in das Zentrum der Kathetenfläche mit einem Lot- Winkel nahe an  $0^\circ$  eindringt. Der Quarz ist für die Strahlung der Blitzlichtlampe vollkommen transparent, d.h. es erfolgt keine Strahlungsabsorption der Wellenlängen kleiner als 300 nm, vgl. Abbildung 3.11. Das Bestrahlungsmaximum ist daher und aufgrund der Intensitätsverteilung des Lichtes, Abbildung 7.11, exakt im Zentrum der Hypotenusenfläche. Der mittlere Winkel zwischen Quarz und Probe beträgt  $45^\circ$ . Er ist größer als der Grenzwinkels der Totalreflexion gegen Luft, der sich zu  $43,3^\circ$  berechnen lässt, Gleichung 2.15. Ohne Probe wird die Strahlung an der Grenzfläche totalreflektiert und von der Einsammellinse, die sich oberhalb des Zentrums der zweiten Kathetenfläche befindet, in den Lichtleiter eingekoppelt. Der Strahldurchmesser beträgt an dieser Position  $d_{LB}$  ca. 0,8 mm, Abbildung 7.19. Zur Vermeidung einer Detektorsättigung befindet sich vor der Linse eine 0,15 mm Lochblende. In Anwesenheit einer Probe auf dem Prisma sinkt die Intensität der detektierten Strahlung über den gesamten Wellenlängenbereich um einen Faktor größer als 80, vgl. Abbildung 7.20, da keine Totalreflexion mehr stattfindet.

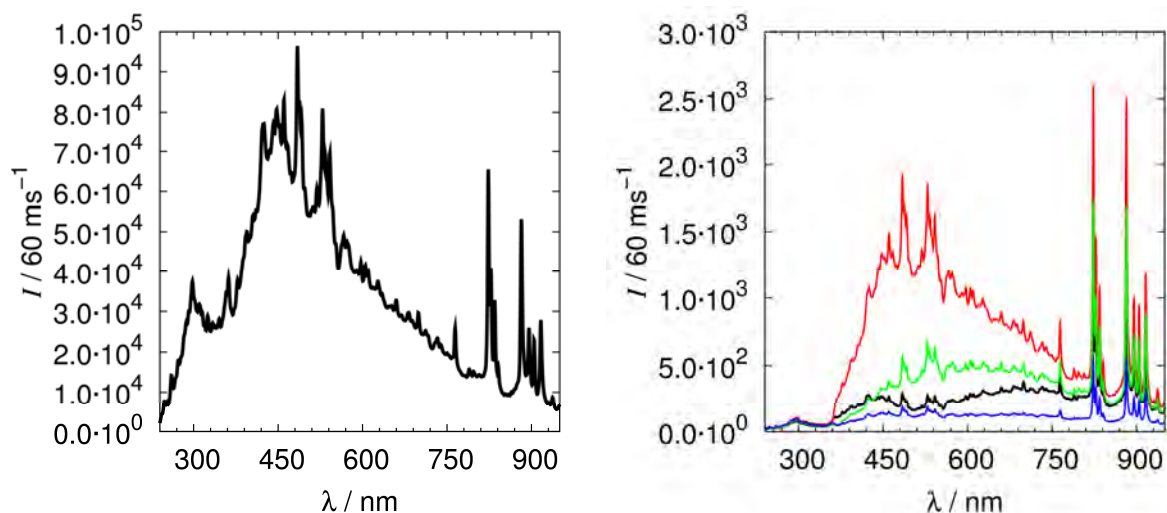


Abbildung 7.20 links: Spektrum der totalreflektierten Xenon- Blitzlichtlampe.; rechts: Spektrum der reflektierten Strahlung in Anwesenheit von zinkoxidhaltenden Proben.

Der Großteil der Strahlung transmittiert die Probe, dringt in die 1 mm starke Abdeckplatte ein und wird erst an der äußeren Quarz- Luft- Grenzfläche totalreflektiert. Aufgrund des Hin- und Rückweges, Abbildung 7.19, erreicht der Großteil des Lichtes nicht das zweite Zentrum der Kathete, sondern hat einen Versatz von mindestens 1,4 mm. Der Strahldurchmesser beträgt an der Kathetenfläche  $d_{Ka2}$  weniger als 1,1 mm, so dass er durch die Eingangsöffnung der Lochblendenhalterung und diese selbst

entfernt wird. Relevant für die Detektion sind ergo die Anteile der Strahlung, die an der Grenzfläche Quarz- Lack, sowie an der Grenzfläche Lack- Quarz reflektiert werden. Das an der Probenunterseite, das heißt an der Grenzfläche Quarz- Binder, reflektierte Licht hat bei optimalen Messbedingungen ein höheres Gewicht, da kein Gangunterschied der Strahlung besteht, Abbildung 7.20 rechts mit der niedrigsten Intensität. Aufgrund von Streuungen und Transmissions- Reflexionsprozessen kann die Intensität vor allem bei hohen Wellenlängen stark erhöht sein, Abbildung 7.20 höchste Intensität. Dieser Anteil, der innerhalb der Schicht und an der Binder- Quarz- Grenzfläche reflektiert wird, ist noch von mehr Effekten als die reine UV-Vis- Härtung, Kapitel 7.2, beeinflusst. Die aushärtungsabhängige Änderung der partiell reflektierten Strahlungsintensität wird im folgenden Punkt erläutert.

### 7.3.2. Kurvenform bei den Raman- UV-Vis- Härtungen

Die mit dem Raman- Spektrometer vermessenen Verläufe entsprechen denen in Punkt 7.1.3 mit der Ausnahme, dass die Wachstumsfront im  $45^\circ$  Winkel zur Raman- Messsäule verläuft, vgl. Abbildung 8.6. Zu erkennen ist dies in der Raman- Rasterabbildung einer vollständig gehärteten Probe. Der Aushärtungskörper, Abbildung 7.21, entspricht den relativen Reflexhöhen der  $1635\text{ cm}^{-1}$  Doppelbindungsschwingung zur Schwingung der Aromaten bei  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

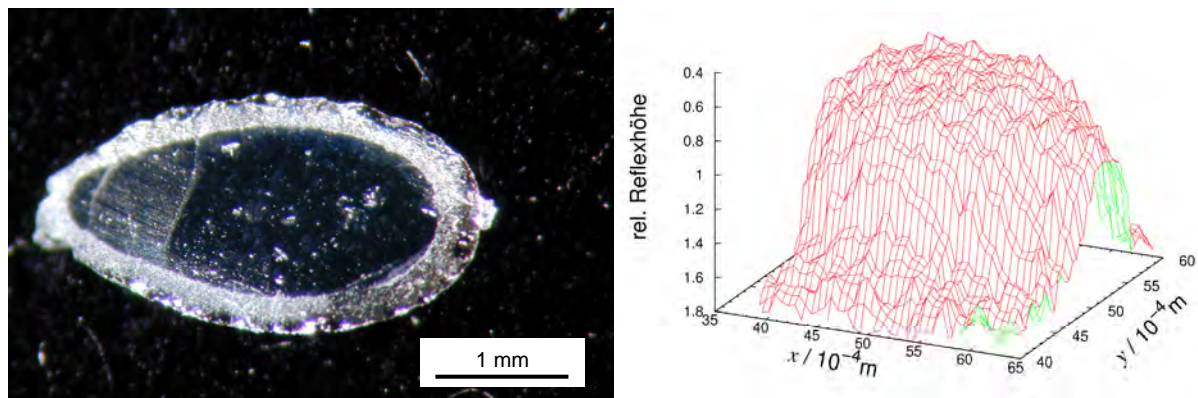


Abbildung 7.21: Mikroskopische Aufnahme, links, und Auftragung der Reflexhöhen relativ zur Aromatenschwingung, rechts, der Bindemittelmischung 1 Schicht nach einer Raman-Härtung.

Dazu wird ein 2D- Raster mit ca. 500 Spektren aufgenommen und analog zu den Anpassungen in Punkt 7.1.2 behandelt. Die ellipsoide Form, im Vergleich zur kegelförmigen Bestrahlung, Abbildung 7.11, hat ihre Unsymmetrie in der Reflexion der primären Strahlung mit der Überlagerung sekundärer, gestreuter und reflektierter Strahlung. Die Positionierung des Anregungslasers ist folglich schwieriger, als bei den reinen Raman- Härtungen. Zusätzlich wird nicht die Durchhärtung einer 0,05

mm, sondern die einer ca. 0,07 mm dicken Schicht vermessen, vgl. Abbildung 8.6. Der reflektierte Anteil des Bestrahlungslichtes, welcher über die Zentren der Kathodenflächen detektiert wird, zeigt ebenfalls eine Intensitätsänderung, die von der Aushärtung des Lacksystems abhängig ist. Wie in Kapitel 7.3.1 und in der Abbildung 7.20 rechts zu erkennen ist, ist vor allem die Analyse von den Wellenlängen kleiner als 350 nm erfolgversprechend. Aufgrund der Absorption des Binders, vgl. Abbildung 6.3, und der Initiatoren, vgl. Abbildung 4.3, ist die Strahlung aus diesem Wellenlängenbereich frei von Anteilen gestreuter, oder an der oberen Grenzschicht reflektierter und doppelt transmittierter Strahlung, Abbildung 8.6. Die direkt reflektierte Intensität steht über die Fresnel'sche Formel, Gleichung 2.40, im Zusammenhang mit dem Brechungsindexunterschied zwischen Quarz und Bindemittel. Die Änderung des Brechungsindex durch den Aushärtungsprozess, vgl. Tabelle 7.3, bedingt ein Anstieg der reflektierten Intensität, Abbildung 7.23. Analog zu der Erklärung des Signalverlaufes der Raman- Intensität der Doppelbindung, Kapitel 7.1.3, kann dieses Problem als ein digitales angenähert werden. Das Flächensegment ist entweder nicht gehärtet und zeigt die ursprüngliche Rückstreuung, oder ist gehärtet und hat einen größeren Brechungsindex und damit einer höhere Rückstreuung. Wiederum aufgrund der Intensitätsverteilung des Bestrahlungslichtes, Abbildung 7.11, ist der Anteil an härtender Fläche und auch der Inhibitorverbrauch im Zentrum höher, und nimmt zum Rand hin ab. Daher ergibt sich für die Signalintensität anfangs eine starke Änderung, die abflacht und schließlich eine Grenze erreicht, vgl. Abbildung 7.23. Die Grenze ist nicht zwingend mit einer vollständigen Härtung der kompletten Fläche verbunden, da reaktive Systeme, aufgrund der Intensitätsverteilung, einen größeren Bereich härten und unreaktive einen kleineren. Wiederum werden die Verläufe mit der selbst limitierenden Wachstumsfunktion, Gleichung 11.13, angepasst, um eine Vergleichbarkeit mit den Raman- Messungen zu gewährleisten. Die relativen Abweichungen der Anpassungen sind grundsätzlich minimal, so dass immer auf eine Gewichtung und zumeist auf eine Variation der Grenzen verzichtet werden kann.

### **7.3.3. Diskussion der erreichten Verbesserungen durch den Prismahalter**

Die Zelle zeigt konstruktionsbedingte Vorteile, die eine Optimierung der Messparameter und des Messsignals ermöglicht. Die Anzahl der gemittelten Messung könnte von 60 auf 10 reduziert werden, vgl. Abbildung 7.22. Von einer weiteren Reduktion wird abgesehen, um eine zeitliche Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten.



Die Signalstärke ist höher, und die Erfassung ist weniger von Rückreflexionen, die mitunter bei der horizontalen Flachzelle eintraten, beeinflusst.

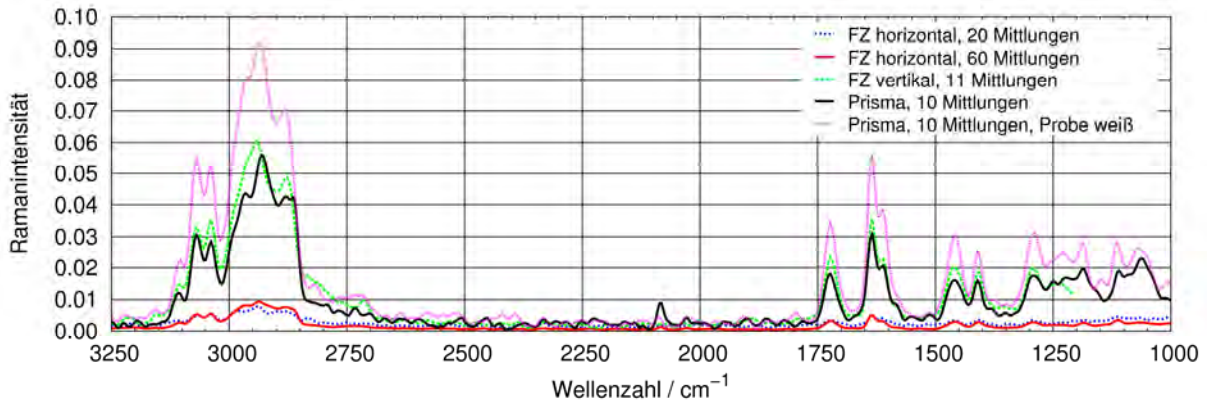


Abbildung 7.22: Raman- Emissionsspektren der Bindemittelmischung 1, die mit den unterschiedlichen Zellen mit verschiedener Mittlungszahl bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 2,2 kHz vermessen werden.

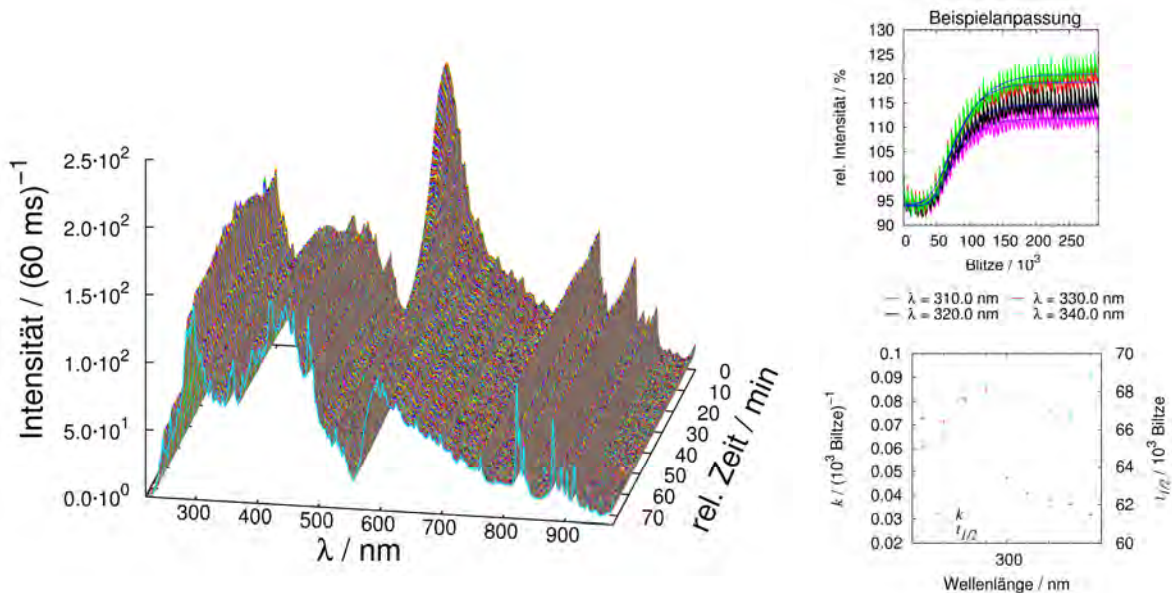


Abbildung 7.23: UV-Vis- Signalverlauf, links, bei der Härtung einer rot pigmentierten Bindemittelschicht durch mit Benzoylameisensäure modifiziertes Zinkoxid. Rechts sind die bestimmten  $t_{1/2}$ - und  $k$ - Werte, sowie eine Beispielanpassung gezeigt.

Das System bietet die Möglichkeit der Messung des Verhältnisses der Flächen- zu der Tiefenaushärtung, wobei der UV-Vis- Flächenanteil durch Streuungs-, Rückstreuungsstörungen leicht beeinflussbar ist, vgl. Kapitel 8.6. Die Datenerfassung und Messüberprüfung wird verbessert, aufgrund der doppelten in situ Härtungskontrolle. So sind fehlerhafte Interpretationen, aufgrund von Raman- Positionsfehler leichter zu identifizieren. Mithilfe des UV-Vis- Systems sind auch Nachhärtungseffekte identifizierbar. Diese sind an den Stufen zwischen den Bestrahlungsschritten erkennbar, vgl. Abbildung 7.23 rechts oben. Diesbezüglich sollten Untersuchungen, die auf dieser Vorarbeit aufbauen, durchgeführt werden. Letztendlich ist das System eben-

falls in der Lage, nicht transparente, z.B. pigmentierte Systeme zu vermessen, vgl. Abbildung 7.22. Aufgrund der relativ großen Schichtdicke und der Pigmentsignale ist mit dieser Farbe keine Raman- Auswertung möglich, aber ein sehr klares UV-Vis-Signal ist detektierbar. Dies hat seine Ursache darin, dass die Störung der Streuer innerhalb der Schicht durch die Intransparenz, welche eine kinetische Raman-Messung bei 50  $\mu\text{m}$  Schichtdicke unmöglich macht, minimiert wird. Daneben ist zusätzlich eine Änderung der Pigmentabsorption während des Aushärtungsprozesses zu identifizieren. Dies ist die einzige Möglichkeit, die Härtung von pigmentierten Systemen in Echtzeit zu untersuchen.

## 8. Diskussion der systematischen Bestrahlungshärtungen

In diesem Kapitel soll auf ausgewählte Bestrahlungshärtungen der Raman- und Raman- UV-Vis- Systeme mit der Bindemittelmischung 1 eingegangen werden. Die Anzahl der Messungen mit anderen Lacken, mit denen die hergestellten Zinkoxidsysteme ebenfalls Härtungsverbesserungen zeigen, ist zu gering, um systematische Schlüsse daraus ziehen zu können. Das gehärtete Bindemittelsystem BM1 zeigt keine Doppelbindungsanteile kleiner 35 % der Ausgangsintensität, ab ca. 75 % kann dem System schon signifikante Härtung zugeschrieben werden. Dies wird durch Langzeitmessungen mit mehr als 10facher Dosis, die zur Schichthärtung nötig ist, belegt.

Zuerst erfolgt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse, denen kein eigener Punkt zugedacht wird. Beide Bestrahlungssysteme sind nicht in der Lage, den initiatorfreien Binder zu härten. Die Bindemittelproben, die Coinitiatoren wie N-Methyldiethanolamin enthalten, zeigen erwartungsgemäß mit den Quarzzellen Härtung und durch den Raman- Filter keine Härtung. Die letztere Zelle hat eine geringe Transmission im Anregungsbereich des verwendeten Binders, vgl. Kapitel 7.2.4, so dass kein ausreichender Protonen- Elektronen- Transfer der angeregten Carbonylgruppe des Binders möglich ist, vgl. Abbildung 2.7. Der durchgeführte Austausch des Zinkoxids mit dem optisch nicht aktiven Siliziumoxid zeigt keine signifikante Härtung des Binders. Aufgrund der hohen Acidität des  $\text{SiO}_2$  ist nur ein begrenzter Vergleich möglich, da selbst unter Ausnutzung von Aminosilanen und Kupplungsreagenzien ein sehr geringer Teil an Modifizierung anzubinden ist, siehe auch Kapitel 4.2.2. Von den dotierten Zinkoxiden bewirkt die Probe mit Pt(II) die schnellste Härtung, die im Bereich der mit Levulinsäure modifizierten, vgl. Abbildung

8.2, liegt. Die Pt(0) und Cu(II) enthaltenden Systeme zeigen geringere Härtingssteigerungen. Die mangandotierten Proben ohne Modifizierung bewirken hingegen fast keine Härtingung mit der Xenon- Blitzlichtlampe. Die Nitrosäuren verhindern als Modifizierung, den ESR- Messungen zufolge, die Bildung gefangener Leitungsbandelektroden des Zinkoxides. Aufgrund des Inhibierungs-, des Verzögerungseffektes, vgl. Abbildung 2.10, und der schlechteren Dispersion in polaren Lacken zeigen sie keine zusätzlich erkennbare Härtingsverbesserung. Setzt man sie nur in geringem Gehalt den mit der Elektronenfehlstelle reagierenden gebundenen Mediatoren zu, inhibieren sie nicht, vgl. Tabelle 8.2 SK152, SK154. Daher könnte in einem nächsten Schritt, durch eine weitere Minimierung des Gehaltes, eine zusätzliche Härtingung durch Elektronenabsorption und durch Dispersionsverbesserung in unpolaren Binde bewirkt werden.

### 8.1. Raman- UV-Vis- Bestrahlungshärtung der Oxosäuren

Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, verbessern die Modifizierungen mit den Oxosäuren die Härtingeigenschaften der Bindemittelmischung 1 am deutlichsten, daher soll auf diese Klasse vollständig eingegangen werden.

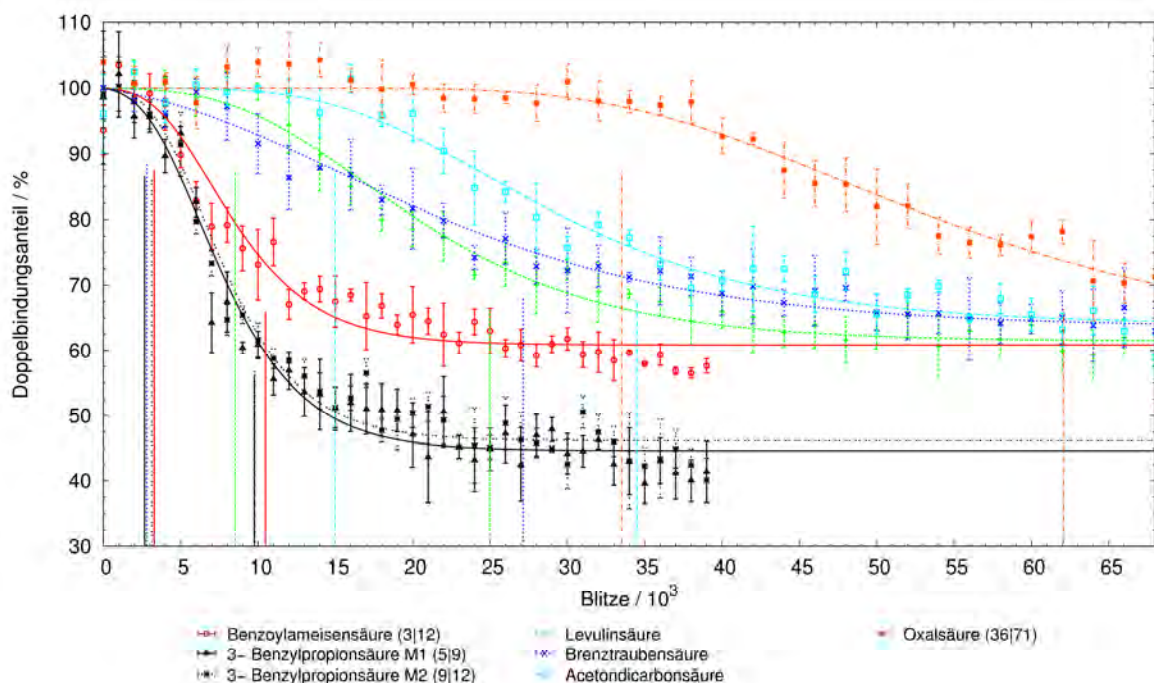


Abbildung 8.1: Raman- UV-Vis- Härtingen mit verschiedenen Oxosäuren modifizierter Zinkoxide in BM1. Die Impulse entsprechen den berechneten  $t_i / t_f$  Werten. In Klammern sind gegebenenfalls die  $t_i / t_f$  Werte der UV-Vis- Messungen aufgezigt.

Ausgangspunkt war dabei der Methylester der aromatischen Benzoylameisensäure, die die Carbonylgruppe fragmentierungsbegünstigend in  $\alpha$ -Position hat<sup>[167]</sup>. Sie wird



als Radikalstarter Darocur MBF<sup>®</sup> vertrieben. Folglich führt die Benzoylameisensäure zu einer hohen Härtingsverbesserung, Abbildung 8.1. Bei den übrigen Modifizierungen, die im Mittelpunkt der folgenden Untersuchungen stehen, handelt es sich nicht um Chromophore bzw. nicht um  $\alpha$ -Oxosäuren. Die mit dieser Art von Säuren (2wt.-%) ohne Zinkoxid durchgeführten Härtingsuntersuchungen, z.B. mit Levulin- aber auch mit 3- Benzoylpropionsäure in der Bindemittelmischung 1, zeigen kaum, bis sehr geringe Härtung (Ausdehnungen kleiner als 0,5 mm), bei weit mehr als Einhundertfünfzigtausend Blitzen. Eine Signaländerung konnte weder bei dem Raman- noch bei dem UV-Vis Anteil des Meßsystems festgestellt werden. Der Fakt, dass sie angebunden an Zinkoxid härten, beweist an sich, dass die Carbonsäuren fest an die Oberfläche der Partikel adsorbiert sind. Vor der Betrachtung der eigentlichen Ergebnisse sind die Proben zu charakterisieren. Der Gehaltsunterschied, vgl. Tabelle 8.3, ist bei allen Bindemittelmischungen minimal. Einen größeren Einfluss hat die Dispersionsqualität, die bei den Doppelsäuren schlechter ist. Erkennbar ist dies an einer stärkeren Trübung der Dispersionen in den Lacken. Die Oxosäuren zeigen in Kombination mit dem Zinkoxid signifikant unterschiedliche Härtings des Binders, vgl. Abbildung 8.1. Leicht ist beispielsweise die schlecht härtende Oxalsäure- von der sehr gut härtenden Benzoylameisensäuremodifizierung zu unterscheiden. Der minimale Doppelbindungsanteil steht bei den vollständig gehärteten Lacken in erster Näherung in Korrelation mit der Viskosität, das heißt mit der Verdünnung durch die verdampfbaren Dispersionsmittelreste. Im Regelfall zeigen verdünnte Proben eine höhere Aushärtung, vgl. Abbildung 8.3 (SK177). Dies ist bei der 3- Benzoylpropionsäure nicht der Fall, Abbildung 8.1. Bei der ersten Messung wird noch auf eine Viskositätsverdünnung vermutet, daher wird vor der zweiten Messung das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die gesteigerte Aushärtung muss ihre Ursache in der Radikalstruktur haben.

Um die Stabilität der Radikale und damit die Tendenz der Radikalübertragung zu überprüfen, werden selbige mit der Berechnungen des Gaussian03- Programms, die auf der Dichtefunktionaltheorie beruht, optimiert, vgl. Kapitel 2.5.5. Die durch die Decarboxilierung entstanden Fragmente werden mit dem Produkt der Reaktion mit einem Wasserstoffatom verglichen, vgl. Abbildung 8.2. Es wird nicht mit der Carbonsäure selbst verglichen, um etwaige mesomere oder konformere Möglichkeiten zu umgehen, Tabelle 8.1. Der Teilschritt der Bildung des Radikals ist eine endotherme Reaktion. Je nach Stabilisierung des Radikals wird dabei weniger Energie benötigt.

Eine geringe Stabilisierung hat nach Tabelle 8.1 das Oxalsäurefragment. Die Berechnungen bestätigen ergo anhand der geringeren Stabilisierung des Oxalsäureradikals, den intuitiven und bekannten Zerfall zu  $\text{CO}_2$ . Eine DFT- Berechnung für die Acetodicarbonsäure wird, aufgrund des erwarteten Zerfalls zu Aceton und  $\text{CO}_2$ , nicht durchgeführt.

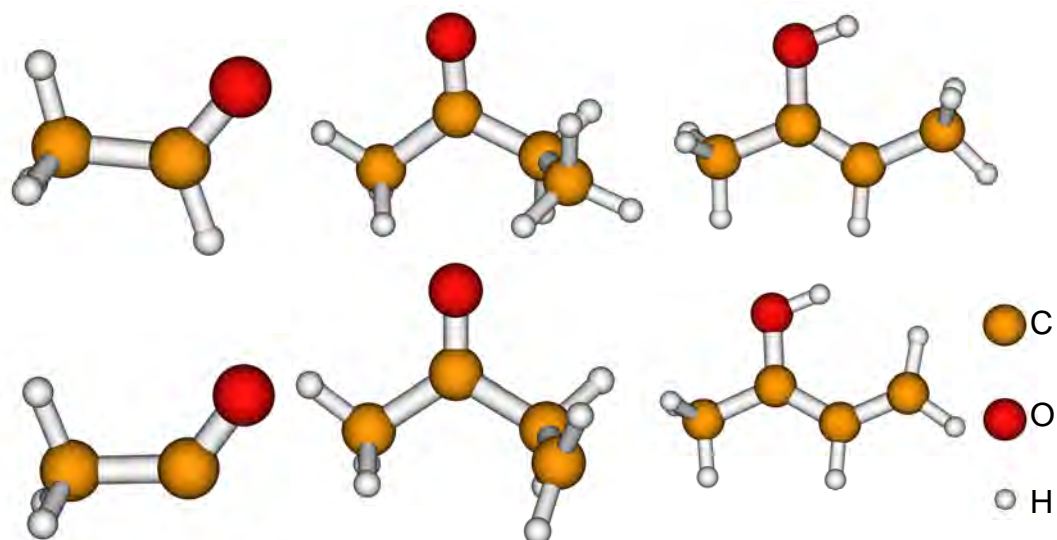


Abbildung 8.2: Auswahl der geometrieoptimierten Strukturen von Radikalfragmenten mit, oben, und ohne sättigenden Wasserstoff, unten.

Tabelle 8.1: Berechnete Energien der Oxosäurefragmente mit und ohne Wasserstoff.

Fragmente aus (Summenformel)	Energie		Energiedifferenz	
	mit H / a.u.	ohne H / a.u.	/ a.u.	zur Enol-, Ketoform / a.u.
Oxalsäure ( $\text{HO}(\text{C}(\text{O})\cdot)$ )	-189,85791	-189,18960	-0,66831	
Brenztraubensäure ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ )	-153,90582	-153,25556	-0,65026	
Oxobuttersäure ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\cdot$ )	-193,23527	-192,58563	-0,64963	
Levulinsäure ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ )	-232,57602	-231,90543	-0,67060	-0,65532
Levulinsäure Enol ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCH}_2\cdot$ )	-232,56075	-231,91889	-0,64186	-0,65713
3- Benzoylpropionsäure ( $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ )	-423,71916	-424,38993	-0,67077	-0,65370
3- Benzoylpro. Enol ( $\text{Ph}-\text{C}(\text{OH})\text{CHCH}_2\cdot$ )	-423,73623	-424,37336	-0,63713	-0,65420
Benzoylameisensäure ( $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\cdot$ )	-345,72381	-345,07093	-0,65288	

Die Fragmente mit möglichen Enol- Formen, die der Levulinsäure und die der 3- Benzoylpropionsäure, zeigen die höchste Stabilisierung, damit den geringsten Energieunterschied. Aufgrund der Mesomeriestabilisierung ist die Enolform das günstigste Isomer für das Fragment der 3- Benzoylpropionsäure. Die Messungen der

3- Benzoylpropionsäure, Abbildung 8.1, zeigen, wie auch die DFT- Berechnungen belegen, eine sehr hohe Härtungsverbesserung des Bindemittelsystems. Besonders der hohe Aushärtungsgrad, der nicht auf die Viskositätsverdünnung zurückzuführen ist, belegen die gute Übertragungsrate. Dies muss seine Ursache in der höheren Mesomeriestabilisierung im Vergleich zu allen anderen berechneten oberflächengebundenen Mediatoren, und der dadurch gesteigerten Selektivität des primären Startradikals bezüglich der Reaktion mit einer Doppelbindung haben. Bei den mit Benzoylameisensäure modifizierten Proben sind signifikant höhere Härtungsverbesserungen erkennbar, als aus den Berechnungen zu erwarten sind. Diese lässt sich aus einem synergetischen Effekt der direkten Photoaktivierung und der Reaktion mit der Elektronenfehlstelle des Halbleiters erklären. Zusätzlich ist das Acylradikal ein bekanntes<sup>[168]</sup> bei vielen Radikalstartern entstehendes Fragment mit guten Übertragungseigenschaften. Des Weiteren werden auch Modifizierungen mit 2- und 4-Benzoylbenzoesäure durchgeführt, die dem Radikalstarter Benzophenon, Darocur<sup>®</sup> BP, sehr ähnlich sind. Die so modifizierten Zinkoxide härten signifikant langsamer als die mit Benzoylameisensäure modifizierten. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich, dass der Effekt des ZnO an der Säure ansetzt, die ein Radikal bildet, das nicht in Konjugation mit Carbonylgruppe steht.

Neben diesen Messungen beweisen ebenfalls durchgeführte Härtungsuntersuchungen mit größeren Partikelgrößen die photochemische Aktivität des Zinkoxides. Die Härtungsverbesserung der nicht selbst initiierten Säuren, wie der 3- Benzoylpropion- und insbesondere der Levulinsäure, nimmt mit zunehmender Kristallit-, bzw. Aggregatgröße gravierend ab. Dies hat die Ursache in der schlechteren Dispersion und in der reduzierten „Antennenzahl“, welche sich beim Einsatz der Modifizierung Benzoylameisensäure aufgrund der Synergie weniger stark auswirkt.

### **8.2. Vergleichs- und Langzeituntersuchungen**

Aus den in Tabelle 8.2, in Abbildung 8.1 und in Abbildung 8.3 aufgezeigten Härtungsuntersuchungen können Schlüsse auf das Langzeitverhalten und die Reproduzierbarkeit der Messungen und der Synthesen der modifizierten Zinkoxide gezogen werden. Zuerst soll anhand der Raman- und Raman- UV-Vis- Daten der Proben SK150 und SK151, die zeitnah mit beiden Systemen vermessen wurden, die Wellenlängen-, bzw. Bestrahlungssystemabhängigkeit der Härtung überprüft werden, Tabelle 8.2. Die Proben haben ihren Härtungsbeginn, wie man aufgrund der maximalen Absorption des Zinkoxides bei der Bandkante um 350 nm, vgl. Abbildung 4.3,

erwartet, zu fast gleichen Zeitpunkten, also unabhängig von dem Raman- Filter, vgl. Abbildung 3.11. Die höhere effektive Schichtdicke bedingt eine spätere Endaushärtung der Raman- UV-Vis- Messungen im Vergleich zu den der reinen Raman- Messungen.

Tabelle 8.2: Ausgewählte Ergebnisse der Härtungsmessungen, vgl. Kapitel 7.1.3.

Modifizierung an Benzoylameisens. (Gehalt)	Raman-		Raman- UV-Vis-		Gehalt an $\text{CH}_{\text{arm0}}$ $3070 \text{ cm}^{-1}$
	$t_i$ / $10^3$ Blitze	$t_f$ / $10^3$ Blitze	$t_i$ (UV-Vis-) / $10^3$ Blitze	$t_f$ (UV-Vis-) / $10^3$ Blitze	
SK094 (0/10) + Cu(II) (0,01)	26 <sup>4</sup>	64 <sup>4</sup>	32 (49) <sup>2</sup>	57 (69) <sup>2</sup>	
SK125 (2/10) + Mn(II) (0,005)	3,5	8,2	13,1 (11,3)	20,4 (20,7)	0,57
SK127 (2/10)	0,0 <sup>**4</sup>	10,5 <sup>**4</sup>	4,1 (10,1)* 3,7 (10,6)*	16,1 (12,7)* 16,1 (13,6)*	0,61
SK129 (1/10)	2,5	8,1	0,2 (3,5)	9,1 (11,1)	0,94
SK128 (1/20)	1,8 <sup>**</sup>	8,8 <sup>**</sup>	0,8 (4,5)	12,6 (12,5)	0,79
SK150(1/10)	1,4	6,4			
	1,3	7,9			
	1,8	10,6	3,5 (2,5)	9,4 (11,5)	0,71
SK151 (2/10)	1,1	6,3			
	2,5	6,7	2,2 (2,7)	10,3 (10,3)	
	4,1	11,1	1,8 (1,7)	10,0 (8,7)	0,79
SK152 (2/10) + NPhth (0,0047)	2,2	8,7	2,2 (6)	11,6 (10)	
SK154 (2/10) + Mn(II) (0,005) + DiNB (0,0047)	2,8	13,4	5,1 (10)	16,1 (21)	
SK171 (2/10) + DoBer (0,0075)	5,3	12,7	4,9 (5,2)	18,9 (11,8)	
			4,8 (5,7)	17,8 (11,3)	
SK177 (2/10)			2,7 (4,7)	9,0 (9,7)	
			5,4 (4,3)	12,9 (12,7)	1,00

\* - Minimaler Doppelbindungsanteil ist nicht erreicht. \*\* - Nicht automatisch vermessen x - x000 Blitze pro Schnitt, normal x = 1

Bei zeitlich weiter auseinander liegenden Messungen der Proben SK128 und SK129 erkennt man, dass sich die Härtung im allgemeinen nicht verschlechtert, d.h. unter Lichtabschluss sind die Proben mindestens 1 Jahr stabil. Beide Proben zeigen eine ebenso gute Härtungsverbesserung, wie die frisch hergestellten und angesetzten Proben SK150, SK151 und SK177. Im Gegensatz dazu haben Proben, denen zusätzlich der Coinitiator N- Methyl-diethanolamin zugemischt wird, eine schlechtere Lagerfähigkeit. Der molekulare Anteil an Doppelbindungen dieser Proben ist nach ca. 3 Monaten trotz fehlender Trübung, bzw. Härtung signifikant reduziert. Das mit Mangan dotierte Zinkoxid, SK125, härtet durch Bestrahlung mit dem Raman- UV-Vis- System langsamer, entweder, da die Reaktionsfähigkeit des Mangans aufgrund der Lagerzeit reduziert ist, oder da noch weniger IR- Strahlung die Probe erreichen kann. Bezüglich der Lagerstabilität sind noch weitere Messungen im Rahmen des Up-scaling- Prozesses, bzw. bei Feldversuchen von Nöten. Die Reproduzierbarkeit der Modifizierung ist stark vom  $pH$  beim Modifizierungsschritt und weniger vom Gehalt

der eingesetzten Modifizierung abhängig. Diesbezüglich werden quantitative Raman-Pulvermessungen mit Benzoylameisensäure modifizierter Proben durchgeführt, und die relativen Intensitäten der aromatischen C-H- Schwingungsbande bei ca.  $3070\text{ cm}^{-1}$  berechnet, vgl. Tabelle 8.2.

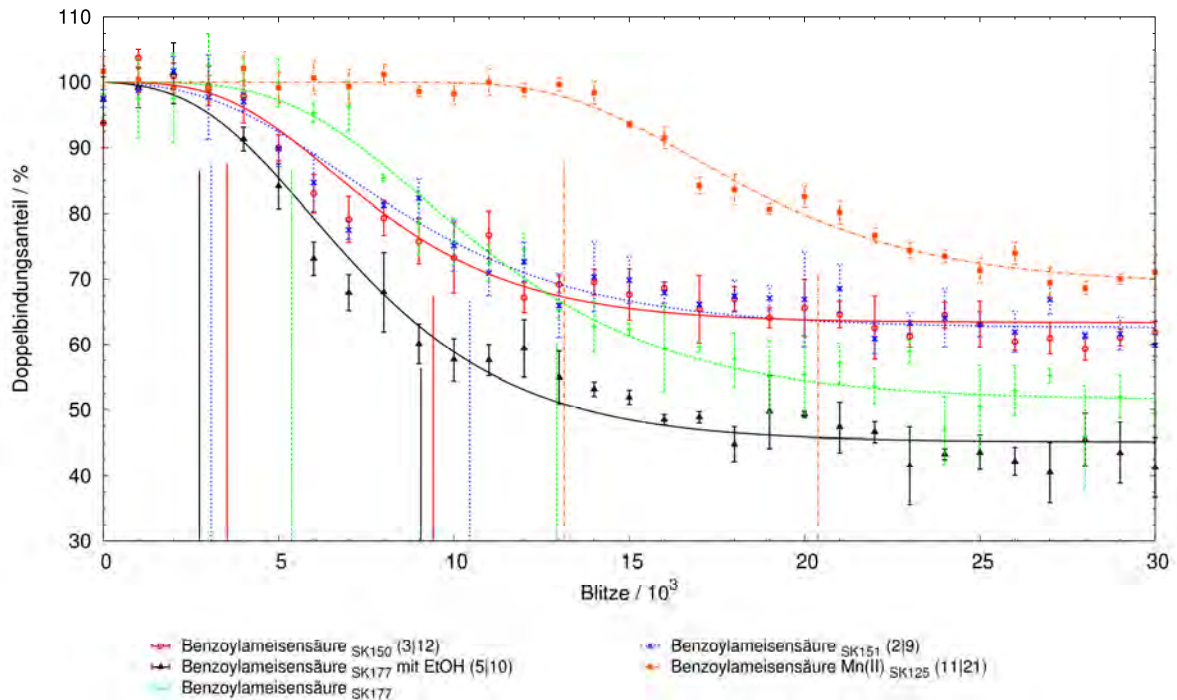


Abbildung 8.3: Raman- UV-Vis- Härtungen einer Auswahl der mit Benzoylameisensäure modifizierten Proben. Die, aufgrund der niedrigen Viskosität, erhöhte Doppelbindungsreduktion ist klar zu erkennen. Die Impulse entsprechen den berechneten  $t_i / t_f$  Werten. In Klammern sind gegebenenfalls die  $t_i / t_f$  Werte der UV-Vis- Messungen aufgezeigt.

So zeigt die Probe SK127, die mit einem Anteil von 2/10 an Benzoylameisensäure zu ZnO hergestellt wurde, mit 0,61 einen klar kleineren Anteil als alle anderen Proben. Dieser geringe Anteil ist wahrscheinlich auch die Ursache für die eingeschränkte Lagerfähigkeit, die folglich aus einer schlechten Modifizierung resultiert. Wie die Proben SK129 und SK128 belegen, ist es möglich, durch ein Optimum des  $pH$ 's beim Adsorptionsschritt den Verbrauch an eingesetzter Modifizierung zu minimieren.

### 8.3. Dispersions-, Gehalts- und Abschattungseffekte

Im Rahmen der systematischen Bestrahlungsuntersuchungen wurden auch Untersuchungen mit ansteigendem Gehalt durchgeführt. Unzureichend dispergierte Proben zeigen bei Gehaltserhöhung nach kurzer Zeit, d.h. nach Dispersionsmittelverdampfung, näherungsweise gleich hohe Aushärtungsgeschwindigkeiten. Für alle Systeme ist aber ein maximaler Gehalt zu erwarten. Eine Optimierung des Anteils an sehr schnell härtender Modifizierung, Benzoylameisensäure, und sehr gut dispergierender, Levulinsäure, findet im Rahmen des Upscaling- Prozesses zur Zeit der Nieder-

schrift statt. Ebenso soll die 3- Benzoylpropionsäure bzw. gemischt modifizierte Proben in größerem Maßstab hergestellt werden, und auf der Probedruckmaschine getestet werden. Durch Messungen kann ebenfalls bestätigt werden, dass die Vergrößerung der Partikel-/ Aggregatgröße sich ungünstig auf die Härtung auswirkt, eventuell aufgrund von Abschattungseffekten. Das Einbringen der Zinkoxidpaste mit einem Ultratorax- Homogenisierer im kleinen Maßstab scheint grundsätzlich schlechter als das unter Nutzung einer Tellerreibe oder einer Dreiwalze. Ein hoher Anteil an Dispersionsmittel ist anhand der reduzierten Viskosität leicht zu erkennen und durch offenes Lagern zu umgehen. Dann zeigen die Bindemittel wieder ihre notwendige Zügigkeit und grundsätzlich die gleiche Endaushärtung, die im Bereich von ca. 60 % liegt. Die aus einem Masterbatch hergestellte Probe, Kapitel 8.4, zeigt die beste Verteilung und mit der Modifizierungskomponente die höchste Härtungssteigerung.

### **8.4. Raman- UV-Vis- Härtung zur Frequenzabhängigkeit**

Die Bestrahlungsfrequenz der Blitzlichtlampe ist nicht direkt zu modifizieren. Das System bestrahlt, wenn die Blitzlichtlampe emittiert, alle 15 ms einen 8  $\mu$ s Blitz. Aufgrund der Raman- Messungen ergeben sich aber von der Messzeit des Spektrometers bedingte Pausenblöcke. Die drei Raman- Messungen benötigen ca. 74 s. Üblicherweise wird in Blöcken zu 200 Blitzen bestrahlt, die inklusive Speicherung des UV-Vis- Spektrums 3,05 s an Zeit benötigen. Die Proben mit ausreichender Härtung zeigen mit einem Abstand von 1000 Blitzen zwischen den Raman- Messungen, d.h. ca. 92 s pro Bestrahlungszyklus, auswertbare Kurvenverläufe für die Doppelbindungsabnahmen. Der zeitliche Abstand eines Zyklus bei 2000 Blitze beträgt 108 s und bei 4000 Blitze 142 s. Für diese Untersuchungen wird eine optimal dispergierte, lösungsmittelfreie Probe, die mit Levulinsäure modifiziert ist, hergestellt. Diesbezüglich wird nicht wie üblich eine alkoholische Dispersion in die Bindemittelmischung eingearbeitet, sondern sie wird zu 50 wt.-% in dem chemisch relativ inerten und bekannten Verdünner Ditrimehylolpropantertraacrylat, Bi\_DTMPTA, eingebracht und der flüchtige Alkohol entfernt. Dieses Masterbatch wird mit einem Anteil von 25 wt.-% dem oligomeren Epoxyacrylat, Bi\_EpAOI, zugesetzt. Die vollständig transparente Dispersion entspricht in ihrer Zusammensetzung folglich nicht zu 100 % dem der Bindemittelmischung 1, da aufgrund der höheren Dichte des Zinkoxides die Verdünnerdispersion relativ schwerer ist. Dies wirkt sich vor allem auf das Maximum der Doppelbindungsschwingungsintensität aus, daher ist die Aushärtung nicht mit den

üblichen Messungen vergleichbar. Der Gehalt an Nanoinitiator liegt mit ca. 7 wt.-% im Bereich der systematischen Untersuchungen, vgl. Tabelle 8.3. Bei der Bestrahlung wird darauf geachtet, dass alle Messungen annähernd mit der gleichen Zahl an Blitzen bestrahlt werden. Aus diesen Untersuchungen, Abbildung 8.4, kann geschlossen werden, dass der Aushärtungsgrad selbst, wie auch der Inhibitorverbrauch nur wenig von der Pausenzahl abhängig ist. Die Krümmung der Kurve nimmt aber mit zunehmender Anzahl an Raman- Messungen leicht zu. Dieser Effekt zeigt sich auch mit dem klassischen Initiator Darocur<sup>®</sup> 1173.

Tabelle 8.3: Übersicht der Zinkoxidanteile in der Bindemittelmischung 1.

Art der Untersuchung	Anteil in der alkoholischen Dispersion	Ansatz in	Anteil nach der Entgasung in Bindemittel 1
Masterbatch, Frequenzuntersuchung	ca. 40 wt.-%	Verdünner, Bi_DTMPTA 50 wt.-%	ca. 7 wt.-%
Systematische Untersuchungen	30 wt.-% bis 50 wt.-%	Bindemittelmischung 1 20 wt.-%	7 wt.-% bis 11 wt.-%

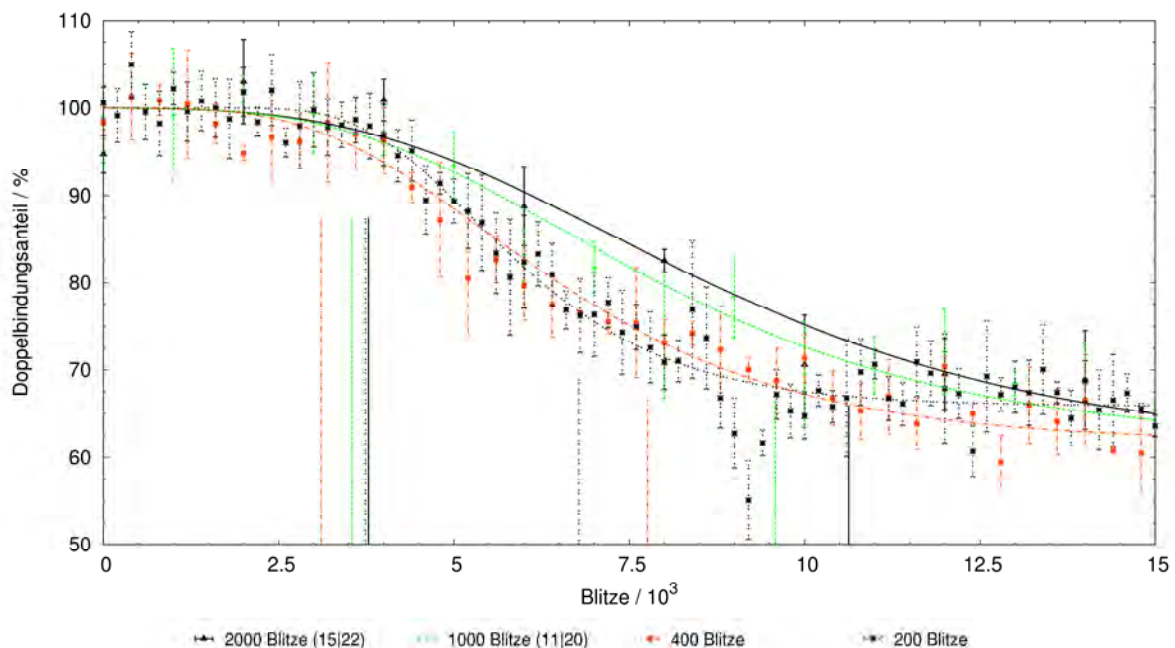


Abbildung 8.4: Detaillierte Untersuchung zur Frequenzabhängigkeit der Raman- UV-Vis-Härtungen bei einer optimal dispergierten mit Levulinsäure modifizierten Probe. Die Impulse entsprechen den berechneten  $t_i/t_f$ - Werten. In Klammern sind gegebenenfalls die  $t_i/t_f$ - Werte der UV-Vis- Messungen aufgezeigt.

Ursächlich dafür ist zum einen eine Nachhärtung der Probe noch vor, bzw. während der Raman- Messung. Zum anderen ist durch eine erhöhte Anzahl an Messpunkten die Kurve besser erfasst. Die dargestellten Anpassungen belegen ebenfalls, dass die selbst limitierende Wachstumsfunktion, Gleichung 11.13, in der Lage ist, die Verläufe mit hinreichender Genauigkeit über einen weiten  $k$ - Bereich zu beschreiben. Da die Messungen signifikant schnellere Härtungen zeigen, als die auf übliche Weise



gemischte Probe, Abbildung 8.1 Levulinsäure, kann davon ausgegangen werden, dass das Einbringen als Masterbatch zu einer klar verbesserten Verteilung der Partikel führt.

### 8.5. Raman-/ UV-Vis- Härtung mit klassischen Initiatoren

Aufgrund ihrer hohen Aktivität und der hohen Anzahldichte, die sich aus einem Gewichtsgehalt von 2 wt.-% ergibt, erwartet man, dass die klassischen Initiatoren alle näherungsweise gleich schnell und früh reagieren. Vor allem Messungen mit der vertikalen Raman- Flachzelle, FZ, belegen gravierende Inhibitorverbrauchs- und Härtungsunterschiede zwischen den untersuchten Initiatoren, vgl. Tabelle 8.4, Abbildung 8.5. Dies ist bei den Aushärtungen beim klassischen Radikalstarter Irgacure<sup>®</sup> 2959 besonders klar erkennbar. Die Unterschiede beruhen auf der Filterwirkung, die nur eine UV-A Absorption zulässt, Abbildung 3.11, wodurch primär der Inhibitorverbrauch durch die Reduktion der Anzahl der freien Radikale verzögert wird, der Initiator benötigt UV-B Strahlung zum effektiven Arbeiten. Eventuell ist der Effekt an einer Position höherer Lichtintensität weniger stark ausgeprägt (Die Raman-Messungen finden daher auch immer an der gleichen Position statt.).

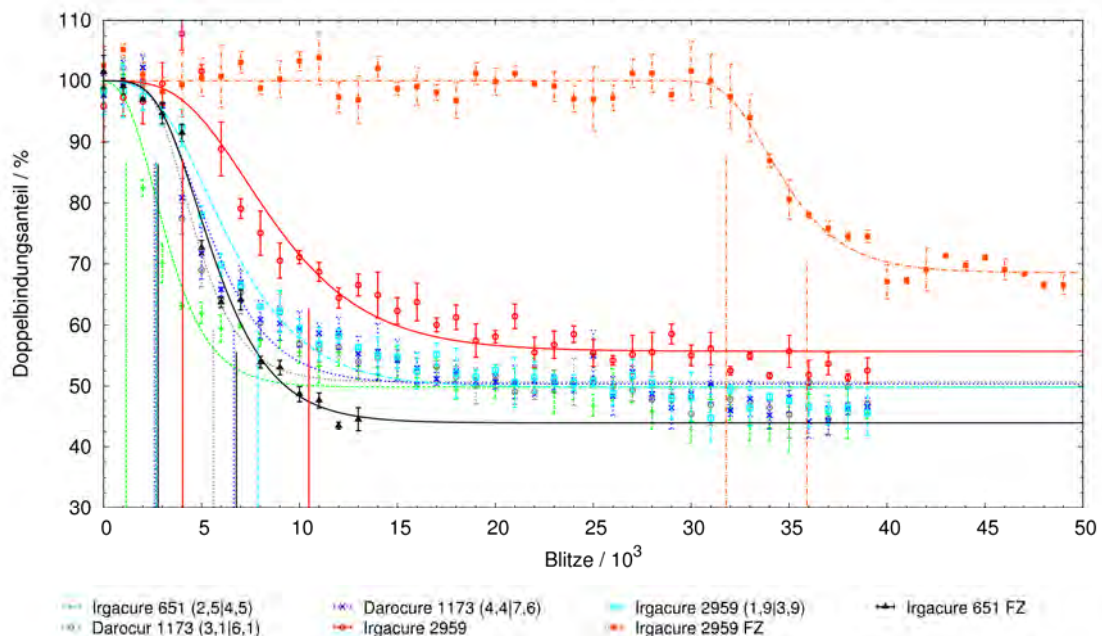


Abbildung 8.5: Aushärtungsuntersuchung der BM1 Proben mit unterschiedlichen klassischen Radikalstartern. Die Impulse entsprechen den berechneten  $t_i / t_f$  Werten. In Klammern sind gegebenenfalls die  $t_i / t_f$  Werte der UV-Vis- Messungen aufzeigt.



Tabelle 8.4: Härtungsübersicht der 2 wt.-% klassischen Initiatoren in der Bindemittelmischung 1.

Radikalstarter	Raman- Härtung (FZ)		Raman- UV-Vis- Härtung	
	Startzeitpunkt / $10^3$ Blitze	Endzeitpunkt / $10^3$ Blitze	Startzeitpunkt / $10^3$ Blitze	Endzeitpunkt / $10^3$ Blitze
Darocur <sup>®</sup> 1173	/		2,5 (3,1) 2,7 (4,4)	5,5 (6,3) 6,7 (7,6)
Irgacure <sup>®</sup> 651	2,5	6,5	1,2 (2,5)	4,0 (4,5)
Irgacure <sup>®</sup> 2959	31,5	35,7	4,0 2,7 (1,9)	10,3 7,9 (3,9)

Ganz offensichtlich existieren aber auch noch andere Aspekte, wie die Radikalübertragung, da die Starter auch mit dem Raman- UV-Vis- System, das keine Filterwirkung zeigt, klar erkennbare Unterschiede in der Härtungsgeschwindigkeit haben. Dass ein solch gravierender Unterschied bei den modifizierten Zinkoxiden, Tabelle 8.2 und Kapitel 8.2, nicht besteht, liegt daran, dass das ZnO vor allem durch die besser verfügbare Strahlung zwischen 300 und 370 nm, da selbige nicht vom Binder absorbiert wird, Abbildung 6.3, zur Reaktion angeregt wird. Ein Vergleich der auf Zinkoxid beruhenden Initiatoren mit den klassischen Startern ist nur begrenzt möglich, vgl. Kapitel 6.1. Dennoch soll eine kurze Überschlagsrechnung erfolgen. Der schnellste Initiator Irgacure 651<sup>®</sup> härtet nach ca.  $4 \cdot 10^3$  Blitzen, die schnellste Modifikation Benzoylameisensäure bei um die  $9 \cdot 10^3$  Blitze. Der Gewichtsgehalt an modifiziertem Zinkoxid ist mit ca. 8 wt.-% in etwa 4-mal größer. Aufgrund des anzahlbedingten Nachteils, Abbildung 6.1, härtet das Oxid mit Mediator mindestens um den Faktor 70 bis 1000 schneller als die klassischen Initiatoren. Es ist jedoch zu erwarten, dass der Nanoinitiator noch nicht so schnell genug reagiert, dass beim Druckprozess kein Unterschied zu einem klassischen Starter zu erkennen sein wird. Weitere Optimierungen sind notwendig und werden im Rahmen des Up-scaling Prozesses durchgeführt.

### 8.6. Flächen- und Tiefenaushärtung

Die Raman- Messung gibt aufgrund der 45°- Einstrahlung, vgl. Abbildung 7.21, Abbildung 8.6, die Tiefenaushärtung der effektiv 70  $\mu\text{m}$  dicken Filme wieder. Die Änderung der reflektierten Intensität macht dagegen Aussagen über die Flächenaushärtung des Systems. In allen vorhergehenden Abbildungen und Tabellen sind, falls möglich, die Start-  $t_i$  und Endzeiten  $t_f$  der Flächenaushärtungen in runden Klammern angegeben. Es wird angenommen, dass bei getrübbten Filmen die simultanen Raman- Messung der gesamten Schicht nicht möglich ist. Das Raman- Signal zeigt bei weißen Proben, Abbildung 7.22, aufgrund der erhöhten Streuung des NIR-

Lasers signifikant stärkere Signale. Bei der UV-Vis- Detektion dienen in etwa 0,2 % der Primärstrahlung zur Erfassung der Flächenaushärtung in der Nähe der unteren Grenzfläche, diese ergibt sich aus der Fresnel'schen Formel, Gleichung 2.40. Die Streuungen innerhalb der Störzone, Abbildung 8.6, können die Messung signifikant beeinflussen. Der UV- Anteil bleibt zumeist unbeeinflusst, da der Binder bzw. das Zinkoxid durch seine eigene Absorption die Ein-/Ausdringtiefe begrenzt. Nur mögliche Streuung innerhalb der primären Einflusszone können nicht durch Verkleinerung der Wellenlängenbereiches kompensiert werden. Daher ist in der Folge der Vergleich der Flächen- zu Tiefenaushärtung auf die transparent erscheinenden Schichten beschränkt. Definitiv transparent und frei von Streuern sind die Bindemittelmischungen, die klassische Initiatoren enthalten, Tabelle 8.4. Es sind klar erkennbare Unterschiede zwischen den UV-Vis- Intensitätsänderungen und den durchgeführten Raman- Doppelbindungsverläufen zu erkennen. Die schnell härtenden Starter zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen der Flächen- und der Tiefenaushärtung, wobei die Flächenhärtung grundsätzlich später einsetzt. Im Gegensatz dazu zeigt der Initiator Irgacure<sup>®</sup> 2959 wiederum interessante Unterschiede. Dieser bewirkt eine vergleichsweise sehr frühe Flächenaushärtung, die vor der Tiefenaushärtung beendet ist, Tabelle 8.4 in Klammern. In Kombination mit den in Kapitel 8.5 belegten Abhängigkeiten, kann daher festgestellt werden, dass dieser Starter vor allem mit dem Bestrahlungslicht der Wellenlänge kleiner als 310 nm effektiv reagiert. Die Flächenaushärtung ist ergo zusätzlich zur Intensitätsverteilung des Anregungslichtes, Abbildung 7.11, auch von dem UV- Beitrag bestimmt, der bei tieferen Schichten schon vom Binder selbst absorbiert wurde, vgl. Abbildung 7.18 rechts.

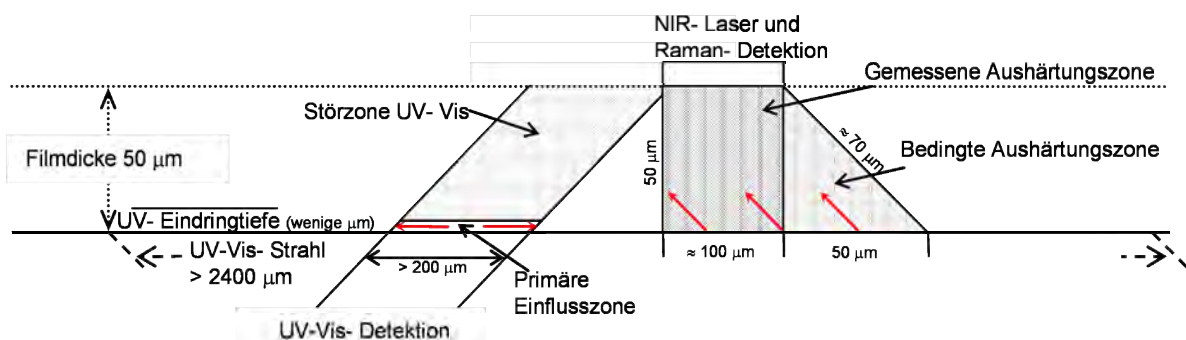


Abbildung 8.6: Schematische Darstellung der Detektion der Flächen- (UV-Vis) und der Tiefenaushärtung (Raman). Mittels der roten, Pfeile sind die erfassten Aushärtungsrichtungen gekennzeichnet. Der Übersicht ist nicht maßstabsgetreu, evtl. Überlagerungen und Beugungseffekte sind unberücksichtigt.

Da das ZnO langwelliger absorbiert, ist zu erwarten, dass alle nicht klassisch initiierten Proben keine UV-Vis-Flächenhärtung zeigen, die vor der Raman-Tiefenhärtung startet. Alle Messungen, z.B. Tabelle 8.2, bestätigen dieses Fakt. Die mit Benzoylameisensäure modifizierten Proben zeigen quasi identische Flächen- zu Tiefenaushärtung. Setzt man der Modifizierung 5-Nitrophthalsäure oder gar Mn(II) und Dinitrobenzesäure zusätzlich zu, scheint dies die Flächenaushärtung negativ zu beeinflussen. Wohingegen der Zusatz der Dodecanyl-Bernsteinsäureanhydrid, DoBer, die Aushärtung reduziert, aber die Flächenaushärtung im Vergleich zur Tiefenaushärtung beschleunigt ist. Wahrscheinlich bildet sich ein Primärradikal aus der photoaktiven, gebundenen Benzoylameisensäure, welches aufgrund der räumlichen Nähe schnell mit der gebundenen Dodecanyl-Bernsteinsäure reagiert. Die schlechtere Dispergierung und die veränderte Polarität der daraus folgenden Radikale bedingt wahrscheinlich die schlechtere Tiefenaushärtung des Systems. Eine derartige Modifizierung könnte in einem späteren Schritt die Flächenaushärtungstendenz des Systems optimieren. Die Modifizierungen, die definitiv keinen synergetischen Effekt mit den ZnO haben, vor allem die optisch inaktive Levulinsäure, zeigen erwartungsgemäß eine signifikant spätere Flächenhärtung, Abbildung 8.1 und Abbildung 8.4, da für sie eine Erhöhung der Bestrahlungsenergie nicht von Vorteil ist. Einzig die sehr steile Intensitätsverteilung der Blitzlichtlampe, Abbildung 7.11, bedingt die Aushärtung, die ergo nicht von den erhöhten UV-Anteil verstärkt ist.

Der im Rahmen dieser Arbeit gefundene Effekt der Transmissions- und Reflexionsbestrahlungshärtung zeigt einige Vorteile und wird auch weiterhin untersucht. Dabei soll vor allem auf die Ortsabhängigkeit der Messsysteme eingegangen werden. Insbesondere die Echtzeitmessung und die vergleichsweise geringen Anschaffungskosten machen dieses System als ein Untersuchungssystem für eine breite Anwendung interessant.

## 9. ESR- Bestrahlungshärtungen

In diesem Teil der ESR- Untersuchungen werden im Gegensatz zu Kapitel 5.3 nur hochviskose Bindemittel mit und ohne Initiator untersucht. Dazu wird eine Flachzelle aus 1 mm starken Suprasil- Quarz- Plättchen gefertigt, die zusätzlich aus einen 0,5 mm Abstandshalter und zwei Klemmstäben aus PTFE besteht, vgl. Abbildung 9.1. Dieses System zeigt selbst unter direkter Bestrahlung der Klemmhalter nur minimale Untergrundstörungen. Die Zelle ist so dimensioniert, dass sie in die Kavität des Spektrometers passt. Die 500 W Xenon- Bogenlampe bietet die Möglichkeit, die Binder auch ohne Initiator zu härten.

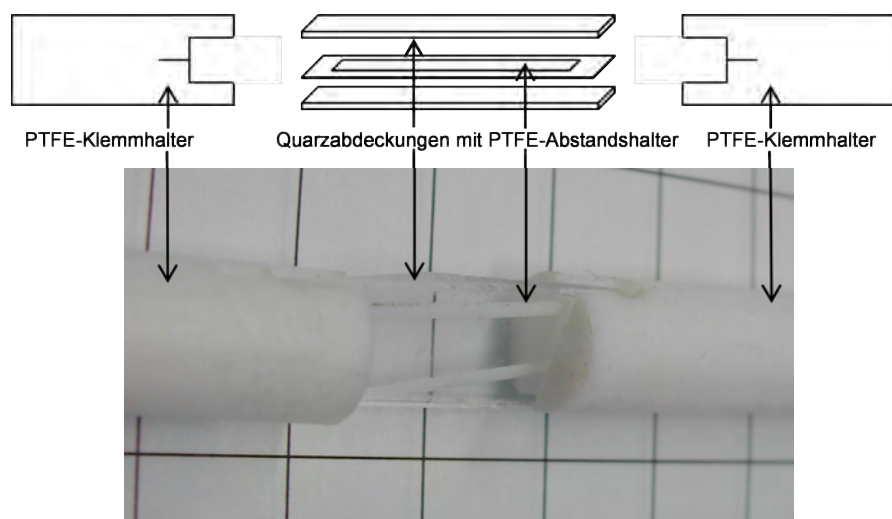


Abbildung 9.1: Schematische Zeichnung und Bild der vollständig demontierbaren ESR-Härtungsflachzelle.

Durch Einsatz des ESR- Filter 1 und 2, vgl. Abbildung 3.11, ist es möglich die Selbsthärtung soweit zu reduzieren, dass Härtungsmessungen von initiator-enthaltenden Systemen möglich sind. Die 1 mm starken ESR- Filter 1 schwächen die Energie der Strahlung soweit ab, dass die Erfassung der Änderung des ESR- Signals mit dem gegebenen Spektrometer möglich ist. Der 3 mm starke ESR- Filter 2 schirmt die Probe gegen sämtliche durch den Binder selbst absorbierbare Strahlung ab. Schon bei den ersten Messungen mit der konstruierten Flachzelle zeigt sich, dass die Messung etwaiger primärer Startradikale nicht möglich ist. Aus der Arbeit von Kaiser, 1976<sup>[165]</sup>, geht ebenfalls hervor, dass die Erfassung solch kurzlebiger Radikale anderer Mess- wie auch Probenbedingungen bedarf, d.h. unter anderem eine vielfach höhere Verdünnung und ein komplizierterer Messaufbau. Die Decarboxylierung wurde schon in den Kapiteln 5.1, 5.2 und 5.3 bewiesen. Trotz der zeitlichen und messtechnischen Beschränkungen ist dieses einfache System in der Lage, einige

signifikanten Informationen, sogar kinetische Aushärtungskurven, zu erfassen. Bei allen Messungen wird die in Kapitel 5.3 bestimmte Feldkorrektur von 0,78 benutzt. Außerdem sind die Spektren mittels der internen Marker  $g = 2,0022$  und der Frequenz 9,47 GHz magnetfeldkorrigiert.

### 9.1. Ergebnis der Bindemittelhärtung ohne Initiator, Radikalidentifizierung

Bezüglich der Reaktion von einfachen<sup>[72, 75, 169-171]</sup>, aber auch zum Teil multifunktionalen Acryl-/ Methacrylsäuren<sup>[4, 59, 69, 76]</sup> existieren einige Arbeiten. Eine Untersuchung von solch komplexen Bindemittelsystemen, wie sie folgend beschrieben wird, ist bis dato nicht bekannt. Die Untersuchungen beschränken sich auf die kohlenstoffzentrierten Radikale, zum Teil können nach langer Bestrahlung andere beobachtet werden, die ihre Ursache in der komplexen Struktur der Binder haben. Die untersuchten zehn Bindemittel, bzw. -mischungen zeigen nach der Härtung analoge Signale.

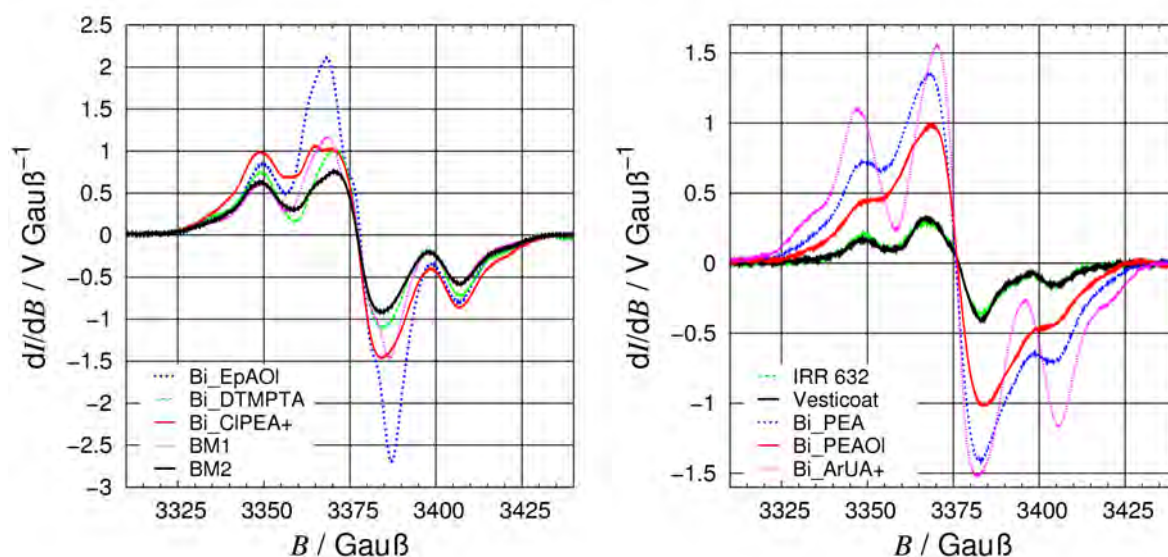


Abbildung 9.2: ESR- Messung der gehärteten Bindemittel. Das Auftreten sich gleichenden Radikale ist zu erkennen. Die Daten sind durch den Marker feldkorrigiert und auf die Frequenz 9,47 GHz skaliert.

In Abbildung 9.2 ist zu erkennen, dass die beiden Hauptsignale aufgrund der Intensitätsverhältnisse aus einem Singulett und einen Triplett bestehen müssen. In der Folge soll deren Existenz gezeigt und überprüft werden. Beide Signale können von dem gleichen Radikal stammen. Ursache dafür ist, dass stark koppelnde Systeme einen Austausch, bzw. Wechselwirkung der Radikale bewirken, wodurch die Hyperfeinkopplung aufgehoben wird. Dieser Bereich des Singulett- Signals entspricht ergo der maximalen Härtung, die sich nah an der vorderen Quarzabdeckung im intensivsten Bestrahlungsbereich befindet. Bei dem Triplett- Signal kann es sich um gefange-

ne Fortpflanzungs- oder gefangene Mittelkettenradikale handeln, Abbildung 9.5 und Abbildung 9.6. Das Fortpflanzungsradikal ist das Übertragungsradikal der Kette, vgl. Abbildung 2.5 „Kettenwachstum“. Das Mittelkettenradikal hingegen entsteht durch die Kettentransferreaktion an der zur Carbonylgruppe benachbarten CH- Gruppe. Die mesomere Resonanzstabilisierung mit der Estergruppe bedingt die Schwäche dieser CH- Bindung, und die reduzierte Reaktivität im Vergleich zum Fortpflanzungsradikal. Gefangen bedeutet, dass aufgrund ihrer Mobilität, die durch den Käfig der Nachbarn bedingt ist, in Kombination mit der Reaktivität keine Reaktion innerhalb der Messzeit stattfindet. Die freien Fortpflanzungs-, bzw. Propagationsradikale, können kein aufgespaltenes Signal haben, da bei jedem Anlagern an eine Monomereinheit, vgl. Abbildung 2.5, die Richtung der Kernspins der alpha und beta Wasserstoffe statistisch verteilt ist und die Aufspaltung sich herausmittelt. Das Mittelkettenradikal hat nach Selli *et al.*, 1993<sup>[76]</sup>, die Aufspaltung von  $a_{2H} \approx 26$  G. Best *et al.*, 1989<sup>[69]</sup>, gehen davon aus, dass das Signal von dem Mittelkettenradikal ohne ein weiteres Singulett stammt. Nach Abbildung 5 der Quelle<sup>[69]</sup> hat dieses Radikal eine dem System 1 Konformer 1 und 4 analoge Konformation aber mit exakten  $60^\circ$  Winkeln, vgl. Abbildung 9.6.

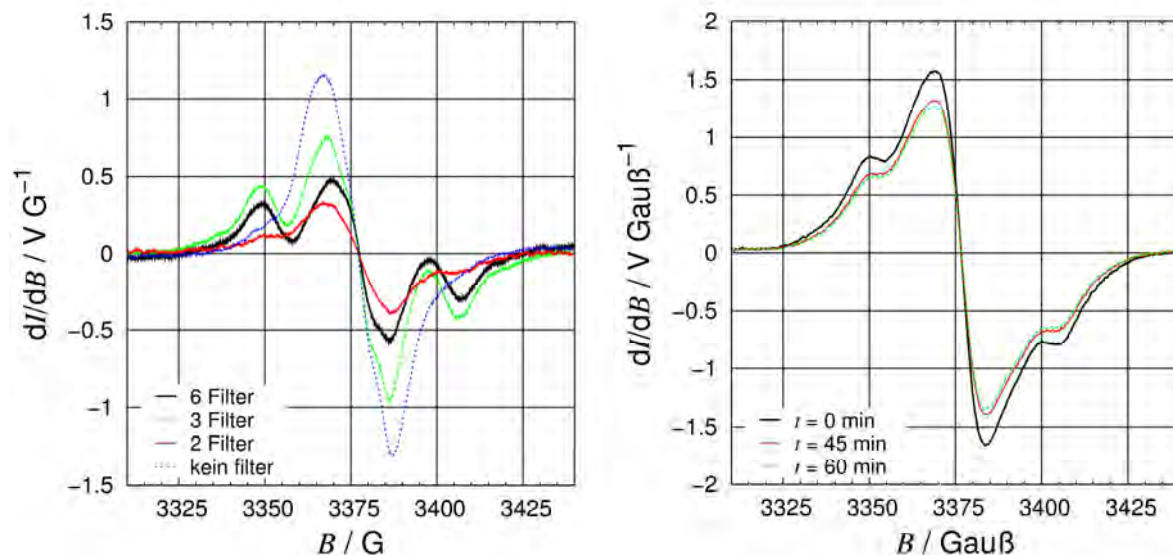


Abbildung 9.3 links: ESR- Messung des reinen Bindemittels, BM1, bestrahlt mit ansteigender Intensität des Lichtes der Xenon- Bogenlampe.; rechts: ESR- Messung des gehärteten reinen Binders, Bi\_PEA, nach längeren Abklingzeiten.

Vor der Berechnung der Radikale mittels der Dichtefunktionaltheorie in Kapitel 9.2 werden erst die empirisch aus den Signalen gewinnbaren Informationen ausgewertet. Als erstes ist festzustellen, dass die Lebenszeit der in der gehärteten Schicht gefangenen Radikale groß ist. Dies ist unter anderem in Abbildung 9.3 rechts, bei einer Messung nach 60 min ohne weitere Bestrahlung, zu erkennen. Es existieren



Messungen bei Lacksystemen, die durch einen Initiator gehärtet sind, welche nach noch größeren Zeitabständen, im Bereich von Tagen, eine Signalremanenz zeigen. Von daher ist es möglich, trotz der Messzeit von ca. 8 min Messungen mit unterschiedlichen Mikrowellenleistungen an einem gehärteten System durchzuführen, ohne dass gravierende Signaländerungen durch das Verschwinden der Radikale zu erwarten sind. Mit Hilfe dieser Messungen ist es möglich, Radikale anhand ihrer longitudinalen Relaxationzeit  $T_2$  zu unterscheiden, vgl. Kapitel 2.5.3. Das Singulett-Signal, dem das stärker wechselwirkenden und damit kurzlebigeren Radikal zugeordnet wurde, zeigt wie erwartet ein geringeres Absättigungsverhalten mit steigender Mikrowellenleistung, als das Triplett-Signal, vgl. Abbildung 9.4.

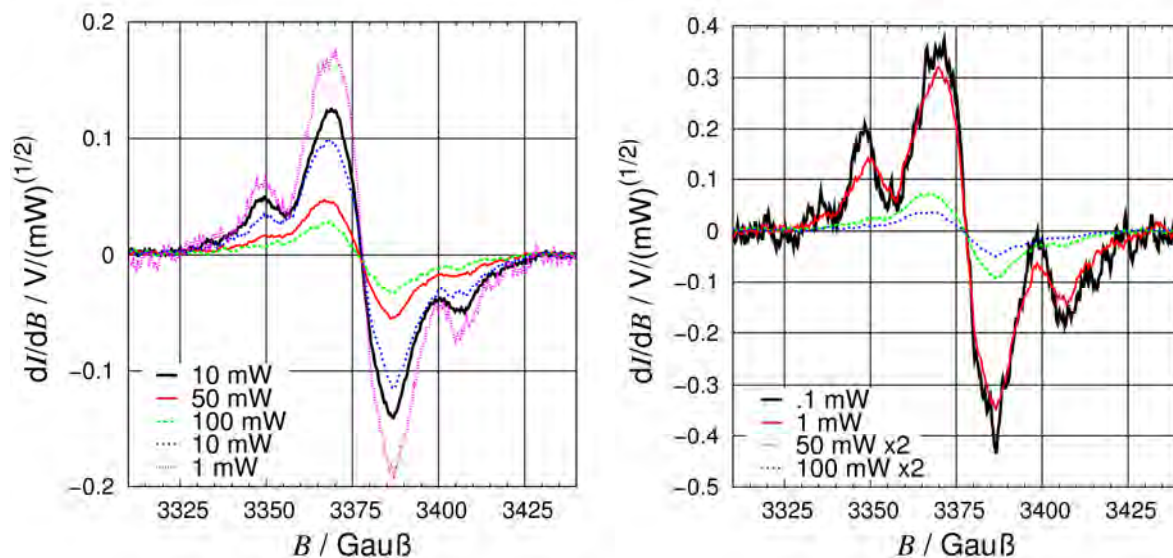


Abbildung 9.4: ESR- Messung des gehärteten reinen Binders, BM1, mit unterschiedlicher Mikrowellenleistung. links: Nach einer Bestrahlung von 20 s mit 200 W.; rechts: Nach einer zusätzlichen Bestrahlung von 40 s mit 200 W.

Die Abhängigkeit des Singulett- Signals von der Feldstärke des Bestrahlungslichtes wird anhand von Bestrahlungen der Bindemittelmischung 1 mit einer unterschiedlichen Anzahl an ERS- Filtern 1 bei gleicher Bestrahlungszeit analysiert. Die Messungen, Abbildung 9.3 links, beweisen, dass das zentrale Signal nicht direkt mit den beiden seitlichen Signalen korreliert ist. Die Zunahme des Anteils des Triplett- relativ zu dem des Singulett- Signals mit zunehmender Anzahl an Filtern, respektive Schichtdicke, ist klar zu erkennen. Der Zusatz des Cointiators N- Methyl-diethanolamin kann sowohl die Ausbildung von zwei Härtungszonen mit unterschiedlicher Mobilität, als auch die Existenz des Singulett- Signals beweisen. Das Amin reagiert bei ausreichender Beweglichkeit über eine der Kettentranferreaktion analogen Reaktion, Abbildung 2.5, mit dem Mittelkettenradikal. Da das detektierbare Singulett-Signal im Bereich maximaler Härtung lokalisiert ist, ist folglich der Radikaltransfer-



schritt in diesem Bereich signifikant reduziert. Kein aufgespaltetes Mittelkettenradikal ist messbar.

## 9.2. Berechnungen der Hyperfeinkopplungskonstanten mittels DFT

Zusätzlich zum Vergleich mit den Literaturdaten und den empirischen Interpretationen, werden die Geometrien der vermuteten Radikale mittels der Dichtefunktionaltheorie, vgl. Punkt 2.5.5, optimiert und die Hyperfeinaufspaltungswerte berechnet. Die System-1-Radikale entsprechen dabei, wie in Abbildung 9.5 und Abbildung 9.6 zu erkennen ist, dem kleinsten Ausschnitt aus der Radikalkette. Um eine Monomereinheit erweitert sind die System-2-Radikale. Die Reste sind durch Methylgruppen oder, um zusätzliche Aufspaltungen bei dem System-1-Mittelkettenradikal zu vermeiden, durch Ethylgruppen ersetzt. Bei den System-1-Radikalen werden alle nicht planaren Konformationen geometrieoptimiert, wohingegen bei den System-2-Radikalen nur eine begrenzte Anzahl an Konformationen berechnet wird. Dabei ist zu beachten, dass sich bei einer ausreichend langen Kette sich die Mittelkettenradikale 1 und 4, sowie 2 und 3 entsprechen, da sie bis auf die Enden symmetrisch sind. Dies ist auch der Fall für die beiden Stereoisomere des Fortpflanzungsradikals. Die Mittelkettenradikalisomere 1 und 4 stammten von ataktischen Vorstufen, erkennbar ist dies daran, dass die Drehrichtung der äußeren, verbliebenen Stereozentren voneinander verschieden ist, also z.B. links- zu rechtsdrehend. Bei syndiotaktischen und isotaktischen Vorstufen müssen diese Stereozentren die gleiche Drehrichtung aufweisen.

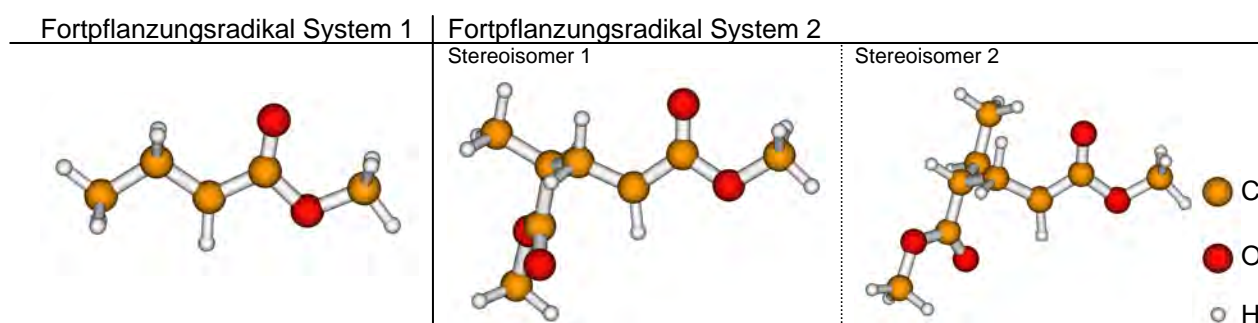


Abbildung 9.5: Optimierte Molekülkonfigurationen, bzw. Stereoisomere der Fortpflanzungsradikale System 1 und System 2.

Tabelle 9.1:  $a$ -Werte und Energien der Fortpflanzungsradikale.

System (Stereoisomer)	Energie / a.u.	$H_\alpha$ / G	$H_{\beta'}$ / G	$H_{\beta''}$ / G	$\Sigma H_\beta$ / G
1	-346,5206519	-20,1	37,9	37,6	75,5
2 (1)	-653,1556184	-19,5	36,6	1,1	37,7
2 (2)	-653,1572236	-19,6	27,9	1,9	29,8

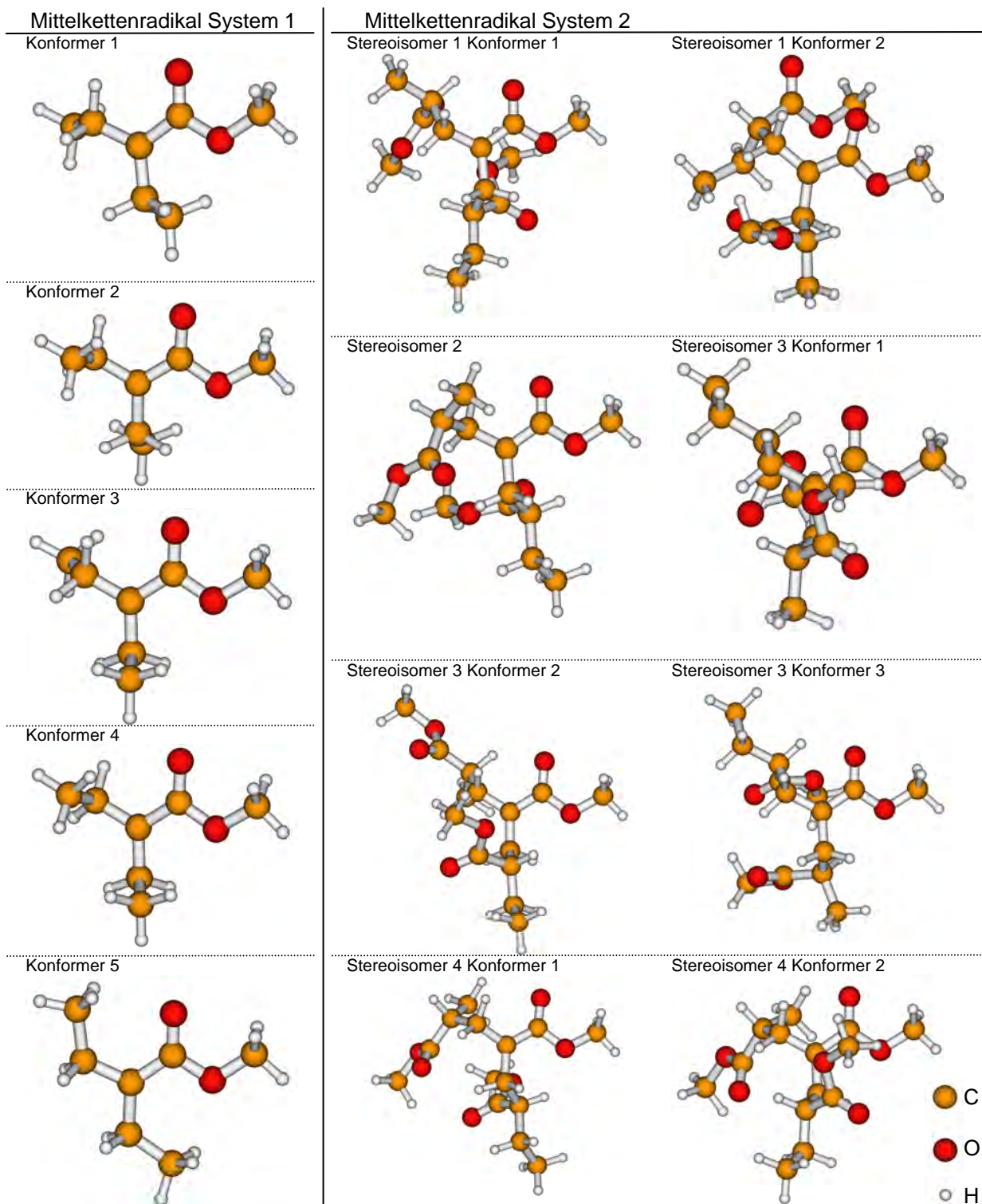


Abbildung 9.6: Optimierte Molekülkonfigurationen, bzw. Stereoisomere der Mittelkettenradikale System 1 und System 2.

Da die durchgeführten Optimierungen immer in Richtung lokaler Minima optimieren, müssen auch bei System 1 Optimierungen verschiedene Ausgangskonformationen gewählt werden, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Planare, d.h. 2 dimensionale, Molekülstrukturen sind zu vermeiden. Anhand der Konformation 5 des System 1 Radikals, Abbildung 9.6, die schon aus chemischem Sachverstand kein globales

Minimum ist, bestätigt sich das Optimieren zu einem lokalen Minimum, vgl. die Energie in Tabelle 9.2. Die Abbildung 9.6 zeigt die berechneten Mittelkettenradikale und die Abbildung 9.5 zeigt die Fortpflanzungsradikele. In Tabelle 9.1, Tabelle 9.2 und Tabelle 9.3 sind die finalen Daten der UB3LYP EPR-III Berechnungen zusammengefasst.

Tabelle 9.2:  $\alpha$ -Werte, Energien und Diederwinkel der Mittelkettenradikale, System 1.

Konformer	Energie / a.u.	$H_{\beta 1'}$ / G ( $l^\circ$ )	$H_{\beta 2'}$ / G ( $l^\circ$ )	$H_{\beta 1''}$ / G ( $l^\circ$ )	$H_{\beta 2''}$ / G ( $l^\circ$ )	$\Sigma H_{\beta 1}$ / G	$\Sigma H_{\beta 2}$ / G
1	-425,1849159	1,6 (-10,4)	21,0 (-47,1)	24,3 (-127,3)	2,5 (-163,8)	25,9	23,5
2	-425,1859162	11,6 (29,0)	11,8 (-34,7)	8,5 (147,1)	8,0 (-152,5)	20,0	19,8
3	-425,1859161	11,6 (-29,0)	11,8 (34,7)	8,5 (-147,1)	8,0 (-152,5)	20,1	19,8
4	-425,1847684	11,4 (33,0)	19,3 (44,9)	8,9 (150,8)	3,5 (-161,9)	20,3	22,8
5	-425,1734941	30,3 (-124,9)	30,3 (-125,1)	30,3 (124,9)	30,3 (-125,1)	60,6	60,6

„-“ Wasserstoff linksseitig zur Carbonylgruppe. „+“ Wasserstoff rechtsseitig zur Carbonylgruppe.  $\beta 1$  C näher an Carbonylgruppe.

Die senkrecht zum p-Orbital, in Abbildung 9.6 parallel zur Papierebene, des Radikals stehenden Wasserstoffe haben die kleineren Aufspaltungswerte. Dies sind die Protonen, deren Bindung zum  $\beta$ -Kohlenstoff einen absoluten Diederwinkel von nahe  $0^\circ$  bzw. nahe  $180^\circ$  relativ zur Bindung zwischen dem Radikalzentrum,  $\alpha$ -Kohlenstoff, und der Estergruppe aufweisen, vgl. Tabelle 9.3. Bei negativen Diederwinkeln zeigt der Wasserstoff per Definition in den Abbildungen aus der Bildebene heraus.

Tabelle 9.3:  $\alpha$ -Werte, Energien und Diederwinkel der Mittelkettenradikale, System 2.

Stereoisomer Konformer ( )	Energie / a.u.	$H_{\beta 1'}$ / G ( $l^\circ$ )	$H_{\beta 2'}$ / G ( $l^\circ$ )	$H_{\beta 1''}$ / G ( $l^\circ$ )	$H_{\beta 2''}$ / G ( $l^\circ$ )	$\Sigma H_{\beta 1}$ / G	$\Sigma H_{\beta 2}$ / G
1 (1)	-999,1249470	35,3 (-62,6)	4,1 (-15,5)	0,8 (-178,4)	19 (-133,1)	36,1	23,1
1 (2)	-999,1238604	8,5 (26,0)	19,1 (-44,0)	14,7 (143,6)	3,7 (-162,4)	22,6	22,8
2	-999,1248120	8,0 (24,9)	22,8 (-49,1)	14,9 (143,5)	2,4 (-167,0)	22,9	25,2
3 (1)	-999,1286402	20,5 (-46,4)	3,7 (19,2)	2,7 (-164,8)	20,1 (137,9)	23,2	23,8
3 (2)	-999,1280525	24,5 (-48,6)	13,0 (35,5)	2,4 (-165,9)	8,0 (154,5)	26,9	21,0
3 (3)	-999,1260522	37,4 (-65,6)	8,2 (-23,6)	1,3 (-178,4)	13,1 (-141,9)	38,7	21,3
4 (1)	-999,1225206	6,4 (-18,7)	37,3 (-62,2)	17,6 (-136,6)	1,0 (-177,7)	24,0	38,3
4 (2)	-999,1225341	7,8 (23,8)	3,7 (19,4)	13,6 (141,1)	19,0 (138,8)	21,4	22,7

„-“ Wasserstoff linksseitig zur Carbonylgruppe. „+“ Wasserstoff rechtsseitig zur Carbonylgruppe.  $\beta 1$  C näher an Carbonylgruppe.

Vor allem die Carbonylgruppe, die mit dem Radikal in Mesomerie steht, ist nur minimal aus der Lotebende zum Radikalorbital herausgedreht und rotationsstabil.

Daher wird in den Tabellen zwischen carbonylnäheren  $\beta_1$ - und carbonylferneren  $\beta_2$ -Wasserstoffen unterschieden. Photoreduzierte Ester werden ebenfalls berechnet, zeigen aber maximal eine signifikante Dublett Aufspaltung. Ester- und Gamma-Wasserstoffe können durch kleine Aufspaltungen ebenfalls zur Verbreiterung beitragen, diese werden aber nicht aufgezeigt.

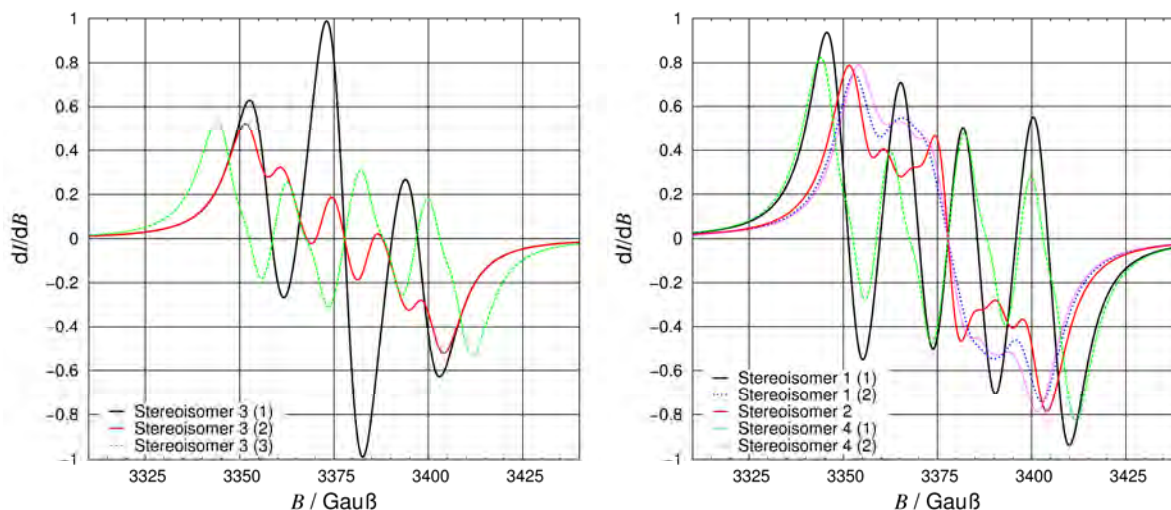


Abbildung 9.7: Auftragung der berechneten Kopplungen der Mittelkettenradikal System 2.

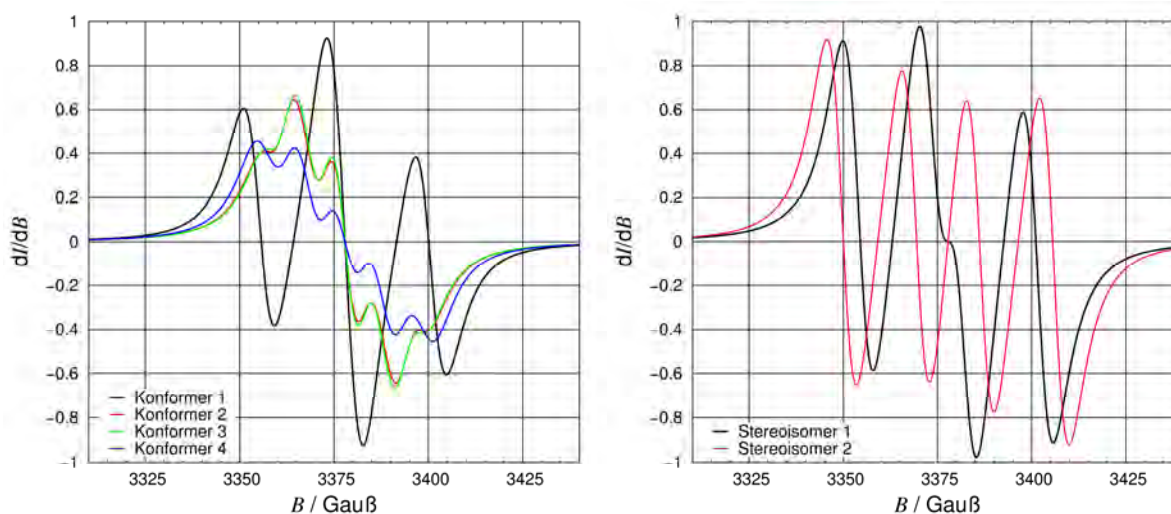


Abbildung 9.8: Auftragung der berechneten Kopplungen der Konformere der Mittelkettenradikal System 1, links, und die Isomere der Propagationsradikale System 2, rechts.

Beim Vergleich der berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten mit den gemessenen, Abbildung 9.2, ist die Drehbarkeit um die C-C- Bindung bei dem Propagationsradikal zu berücksichtigen, da sich das Radikal im p-Orbital eines sekundäres Kohlenstoffatoms befindet. Die Berechnung des Propagationsradikals kann zu einem triplettähnlichen Verlauf führen, Abbildung 9.8 rechts. Aufgrund der Analogie der Radikale, s.o., kann angenommen werden, dass das Sterioisomer 2 die energetisch günstigere Konformation des Sterioisomers 1 einnehmen kann. Die thermische

Energie ist mit 0,001 kleiner als die Energiedifferenz der Isomere, aber mit hoher Wahrscheinlichkeit größer als die Rotationsbarriere, so dass sich eine Quartettaufspaltung ergeben muss.

In der Folge werden daher grundsätzlich die Aufspaltungen durch das Mittelkettenradikal betrachtet, Abbildung 9.7, Abbildung 9.8 links. Beim Triplettsignal des System 2 Isomer 3(1) und System 1 Konformer 1 sind vom Verlauf hohe Übereinstimmungen mit den Messungen erkennbar, wie sie auch von Best *et al.*, 1989<sup>[69]</sup>, für ein gauche-gauche System erkannt wurden. Eine Drehung bringt eine Änderung innerhalb der gesamten Radikalkette mit sich, da beim Mittelkettenradikal das Radikalzentrum ein tertiäres Kohlenstoffatom ist, so dass mit sehr viel höheren Aktivierungsenergien zu rechnen ist. Energetisch am günstigsten sind den quantenmechanischen Berechnungen zufolge Konformationen, die aus einer gestreckten Kette resultieren. Die Stereoisomere 2 und 3, die aus einer taktischen Vorstufe stammen, zeigen triplet-tähnliche Signale. Vor allem die signifikante Schulter nahe dem Signalzentrum beim Stereoisomer 2 ist in Messungen mit Radikalstarter, Abbildung 9.16 rechts, klar zu identifizieren.

Die gefalteten Konformationen des Mittelkettenradikals zeigen eine größere Spreizung des Signals. Berechnet wurden diesbezüglich Stereoisomer 1(1), 4(1) und 3(3). Diese Spreizung lässt sich vor allem bei den Messungen der multifunktionellen Acrylate, wie Ditrिमethylolpropanteraacrylat, Bi\_DTMPTA, und Trimethylolpropantri-acrylat in Bi\_ArUA, anhand der Schulter, Abbildung 9.2, eindeutig erkennen. Man kann aufgrund der höheren Stabilisierung der Radikale, die aus einer ataktischen Stufe, d.h. Isomer 1 und 4, stammen, annehmen, dass diese Art der Radikalbildung ein Indiz für die Quervernetzung des Systems aufgrund von ataktischen Bereichen wiedergibt. Neben den Anpassungen möglicher Radikale mit dem Programm WinSIM v. 1.10, 2002, werden auch Simulationen mit dem Programm Gnuplot 4.1 durchgeführt. Als Anpassungsfunktion wird die Ableitung der Dichtefunktion einer Pseudo-Voigt- Funktion  $PV(B)$ , Gleichung 11.11, genutzt. Diese wird bei einer Aufspaltung um die Hyperfeinkopplungskonstanten gemäß Punkt 2.5.2 erweitert. Für ein Dublett  $D(B)$  mit einer Aufspaltungskonstanten  $a_1$  ergibt sich demzufolge,

$$D(B) = \frac{1}{2} PV(B + a_1) + \frac{1}{2} PV(B - a_1) \quad (9.1),$$

und für eine Doppeldublett  $DD(B)$  mit den Aufspaltungskonstanten  $a_1$  und  $a_2$ ,

$$DD(B) = \frac{1}{2} D(B + a_2) + \frac{1}{2} D(B - a_2) \quad (9.2).$$



Höhere Aufspaltungen errechnet man analog. Neben diesem aufgespalteten Signal wird bei allen Anpassungen ebenfalls ein zentrales Singulett berücksichtigt, vgl. Kapitel 9.1. Lässt man die Halbwertsbreiten und die  $g$ - Faktoren der Mittelkettenradikale unabhängig voneinander variieren, ist eine vollständige Anpassung aller Signale mit Korrelationskoeffizienten größer als 0,999 möglich. Geht man von einer reinen Doppeldublett Aufspaltung aus, wie sie aus zwei aufspaltende und zwei nicht wechselwirkenden Protonen resultieren würde, erhält man Werte von um die 23 und um die 18 Gauß als Kopplungskonstanten, vgl. Abbildung 9.9 links. Simuliert man zusätzliche eine Doppeldublettaufspaltung des Singulettsignals, erhält man den Mittelkettenradikal System 2 ähnlere Aufspaltungen mit 22 und 18 Gauß und für das zentrale Signal zweimal ca. 3,5 Gauß.

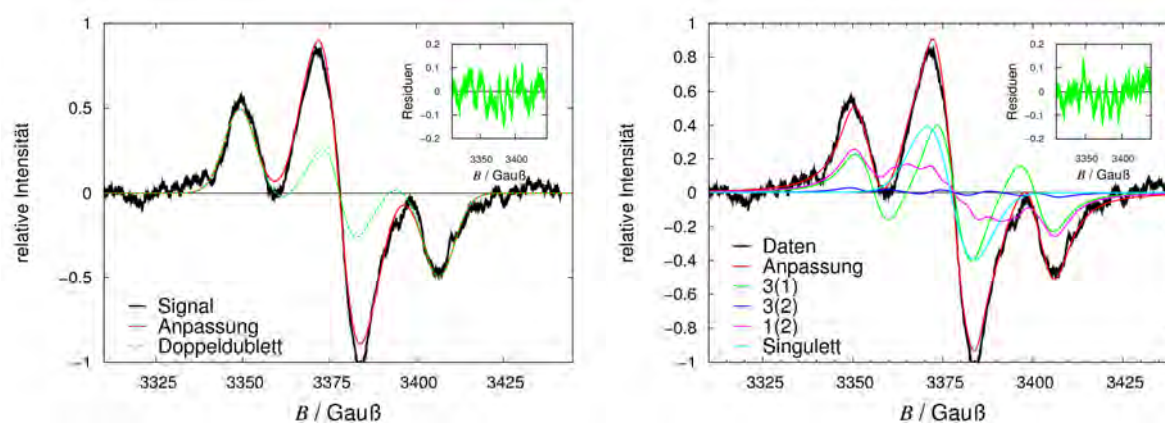


Abbildung 9.9 links: Simulation an Messdaten mit 4 aufspaltenden Wasserstoffen und einem Singulett; rechts: Simulation mit den berechneten Parametern des System 2 Mittelkettenradikals.

Die durchgeführten Anpassungen mit abhängigen Halbwertsbreiten und  $g$ - Faktoren belegen, dass die Übereinstimmung mit den berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten dennoch gut ist, Abbildung 9.9 rechts. Dabei zeigte sich, dass bei derart eingeschränkten Anpassungen die Hyperfeinkopplungskonstanten leicht, um den Faktor 1,03 bis 1,11, unterbestimmt sind.

Für die Bildung der Mittelkettenradikale spricht zuletzt die beobachtbare Aufspaltung selbiger in noch flüssigem, nicht gehärtetem System. In diesem Fall spalten die vier, aufgrund von freier Rotation, äquivalenten Protonen zu einem Quintett-Signal auf, vgl. Abbildung 9.10. Dieses ist bei sehr unpolaren oligomeren Acrylsäureestern, wie Vesticoat und IRR 638, zwar sehr schwach, aber dennoch zu erkennen. Möglich ist dies dadurch, dass diese Binder um unpolare Oligomere handelt, die einen geringen Anteil an Acrylsäure aufweisen, Tabelle 7.2.

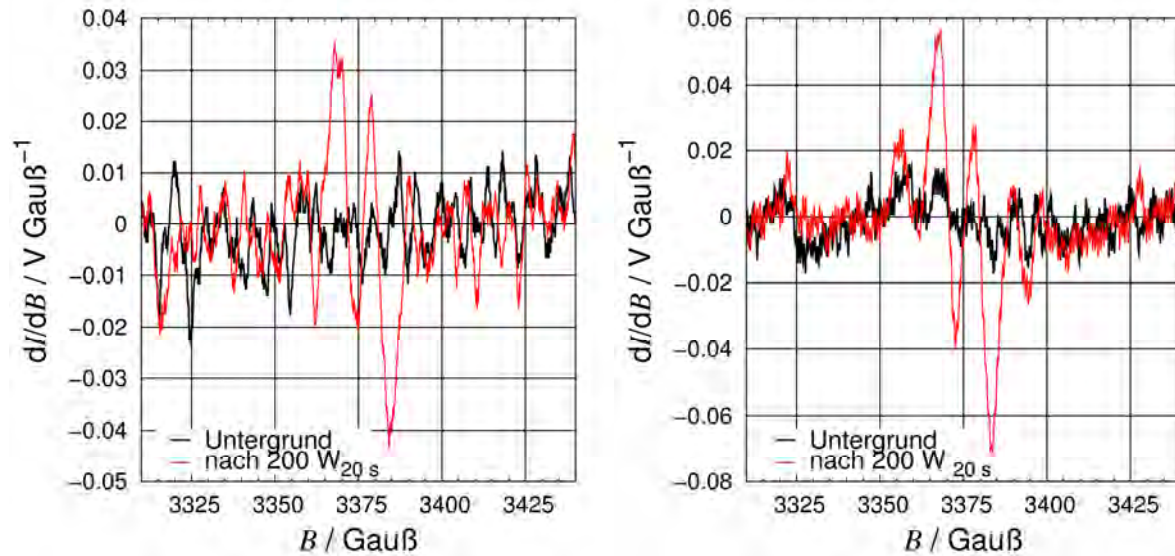


Abbildung 9.10: ESR- Spektrum eines Quintetradikals in Lösung, Vesticoat rechts, IRR 632 links.

### 9.3. Kinetische Untersuchungen der reinen Bindemittel

Die kinetischen Bindemitteluntersuchungen erfolgen durch sukzessive Bestrahlung der Probe während der Messzeit, Tabelle 9.4. Grundsätzlich werden zwei ESR- Filter 2 mit  $d = 1$  mm eingesetzt, und die Pausen zwischen den Bestrahlungen betragen je eine Minute. Das Magnetfeld ist dabei auf den Wert von 3375 Gauß fixiert, bei dem das Maximum des Radikalsignals zu erwarten ist. Da der Marker folglich nicht innerhalb des Messbereiches ist, ist eine exakte Feldkorrektur nicht möglich. Aus den korrigierten Spektren entspräche dieser dem realen Feldwert von ca. 3370 Gauß. Die Bindemittel zeigen die in Abbildung 9.11 abgebildeten Verläufe.

Tabelle 9.4: Übersicht über die bei den ESR- Härtingen verwandten Bestrahlungszyklen.

Leistung	BZI	BZII	BZIII
200 W	20 s	20 s	20 s
	40 s	40 s	40 s
	80 s	80 s	80 s
	140 s	160 s	160 s
500 W	20 s	20 s	20 s
	40 s	40 s	20 s
	80 s	80 s	80 s
	40 s	20 s	40 s

Zwischen den Bestrahlungen ist eine Dunkelphase von je 60 s.

Alle Systeme sind nach den Bestrahlungszyklen vollständig gehärtet, so dass sie mittels Raman- Spektroskopie vermessen werden können, vgl. Tabelle 9.5. Bei der Analyse der Restdoppelbindung darf die Abschwächung der Esterbande, aufgrund des Polarisierungseffektes, vgl. Abbildung 7.4, nicht unberücksichtigt bleiben.



Abbildung 9.11: Kinetische ESR- Messung einer Auswahl der reinen Binder unter Bestrahlung. Zusätzlich sind die Ausbeuten der gehärteten Schichten zu berücksichtigen. Zur Veranschaulichung sind die Dunkelphasen grau hinterlegt.

Tabelle 9.5: Ausbeute und Restdoppelbindungsanteile der gehärteten Binder.

Binder	Ausbeute / mg	Doppelbindung (Raman) / %	Binder	Ausbeute / mg	Doppelbindung (Raman) / %
Bi_DTMPA*	30	69	IRR 632*	65	5
Bi_EpAOI	57	48	Vesticoat*	50	23
Bi_CIPEA+	65	34	Bi_PEA*	59	42
BM1	60	45	Bi_PEAOI*	59	36
BM2	56	46	Bi_ArUA+*	43	75
BM1 (0xF)	63	19	BM1 (6xF)	64	51
BM1 (3xF)	42	49			

\*Sind relativ zu einer Esterbande (nxF) -Anzahl der abweichenden ESR- Filter 2, alle übrigen sind durch zwei bestrahlt.

Auffallend ist, dass der minimal erreichte Restdoppelbindungsanteil mit zunehmenden C=C/CH- Schwingungsanteil, vgl. Tabelle 6.1, gravierend zunimmt. Das heißt mit zunehmender Polarität, bzw. abnehmender Anzahl unpolarer Alkylanteile, steigt die Anzahl an nicht reagierten Acrylsäuregruppen. Bezüglich der ESR- Signale wird zuerst auf die erreichten absoluten Maxima, dann auf die Verläufe selbst, eingegangen. Die beiden Binder, IRR 638 und Vesticoat, bestätigen, anhand ihrer erreichten Maxima und der dennoch fast vollständigen Aushärtung, die getroffene Annahme, dass es sich bei beiden um sehr unpolare Lacke handelt. Nach Tabelle 6.1 haben sie einen geringen Anteil an Acrylsäuren im Vergleich zu unpolaren Alkylgruppen. Offensichtlich wird die Mobilität der Netzwerke durch die Härtung kaum eingeschränkt, d.h. die Glasübergangstemperatur ist kleiner als die Raumtemperatur, und es sind nur wenige gefangene Radikale detektierbar. Die polaren Binder zeigen trotz der erwarteten größeren Restdoppelbindungsanteile vielfach höhere Maxima des remanenten Signals, vgl. Tabelle 9.6. Hierbei differenziert die relative Signalthöhe der Binder mit größerem Anteil an polaren Gruppen nicht generell von denen mit geringerem Anteil. Einen signifikanteren Einfluss auf die Signalthöhe hat der Absorptionsbereich der Acrylatlacke, vgl. Abbildung 6.3. Die Tatsache, dass die Absorption der Bindemittel Bi\_PEA und Bi\_PEAOI besonders langwellig ist, steht in direkter Korrelation mit dem erreichten Signalmaximum. Untersucht man die Signaländerung während eines Bestrahlungszyklus, Abbildung 9.12, lassen sich vier Bereiche unter Bestrahlung identifizieren.

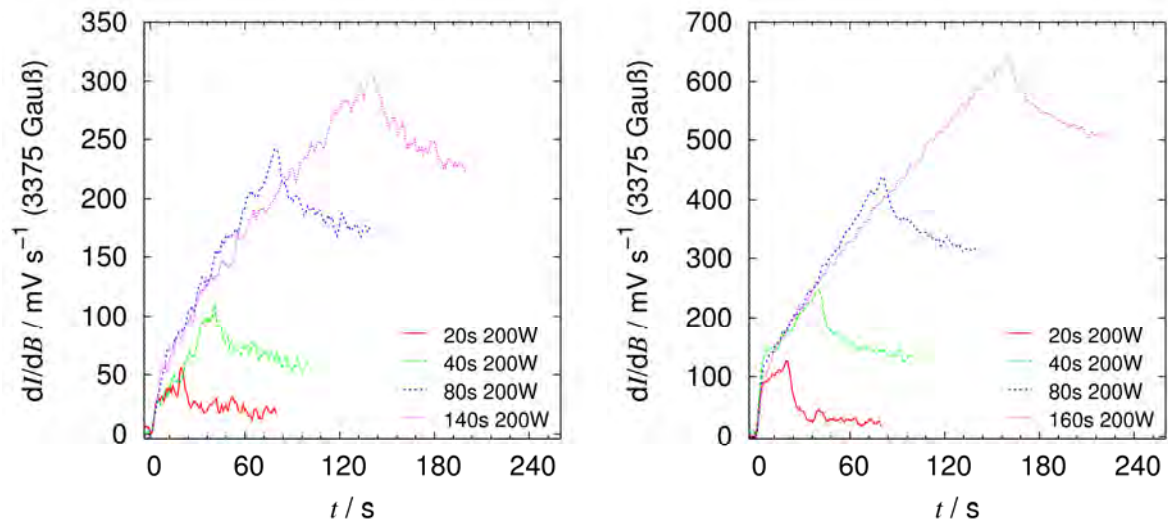


Abbildung 9.12: Überlagerung der kinetischen Bestrahlungskurven der Bindemittelmessungen Bi\_DTMPA, links, und Bi\_ArUA+, rechts. Die Bestrahlung erfolgt durch zwei ESR- Filter 1, vgl. Abbildung 3.11. Der Abfall der Intensität in der Dunkelphase ist klar zu erkennen.

Dies sind ein starker Anstieg, ein kurzer Anteil ohne Erhöhung, ein schwächerer Anstieg, der schließlich in einer Sättigung enden kann. Zur Erklärung wird eine Theorie entwickelt, die die molekulare Beweglichkeit, bzw. deren Abnahme durch die Härtung, betrachtet. Die mobile radikale Spezies  $\bullet X_{\text{mobil}}$  zeigt aufgrund der schnellen Reaktion ein sehr breites und flaches Signal, welches sich nicht in einer signifikanten Intensitätserhöhung des Radikalmaximums auswirkt. Das Messsignal stammt daher von einem wie auch immer gearteten gefangenem Radikal  $\bullet X_{\text{gef}}$ , vgl. Kapitel 9.2. Innerhalb des ersten Anstieges ist die Bildungsgeschwindigkeit der gefangenen Radikalspezies  $R_{\text{gef}}$  sehr viel höher als die Zerfallsgeschwindigkeit  $R_{\text{ta}} + R_{\text{tb}}$ , Abbildung 9.13, da die Konzentration der Radikalspezies noch sehr gering ist.



Abbildung 9.13: Schematische Reaktionsgleichung, die zur Bildung und zum Verbrauch der durch die ESR- Spektroskopie detektierbaren Radikalspezies führt.

Der Bereich ohne Signalerhöhung, der systemabhängig sehr klein sein kann, entspricht einem Gleichgewicht der Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten. Abhängig von der Signalhöhe ist dieser, als ein Bereich sehr langsamer Härtung in Kombination mit einem strahlungsinduzierten Erhalt der Radikale zu interpretieren. Dies entspricht einer von der Signalstärke abhängigen Härtung durch das Probenvolumen. Im darauf folgenden Bereich ist die Bildungsgeschwindigkeit der gefangenen Radikale

wiederum höher als der Verbrauch. Dieser Anstieg, der bis zur Sättigung führen kann, gibt die tiefenabhängige Durchhärtung mit der Bildung von Bereichen überhöhter Radikaldichte wieder. Bei der intensitätsabhängigen Bestrahlung der Bindemittelmischung 1, Abbildung 9.14, sind die vier beschriebenen Bereiche klar zu erkennen. Die Zunahme des zweiten, des statischen Bereichs, ist mit Erhöhung der Anzahl an ESR- Filtern 1, besonders ausgeprägt. Die Aushärtung des Volumens und deren Einfluss vor allem auf Zerfallsgeschwindigkeiten, bzw. deren Konstanten, bedingen diesen komplizierten Kurvenverlauf. Zur Vereinfachung werden zwei Wege des Radikalverbrauches angenommen, die sich anhand der Geschwindigkeit  $R_{ta}$  und  $R_{tb}$  unterscheiden. Sie können innerhalb des bestrahlten Bereiches nicht erfasst werden, da die intensitätsabhängige Bildungsgeschwindigkeit  $R_{gef}$  sehr stark durch die Systemparameter und -änderungen beeinflusst ist. Ist die Lampe abgeschattet, findet keine signifikante Radikalneubildung  $\cdot X_{gef}$  statt, Abbildung 9.13, und die Zerfallsrate kann unabhängig gemessen werden. Um anhand der Detektion des Anteils an  $R_{ta}$  zu  $R_{tb}$  die Aushärtung zu untersuchen, müssen sie definiert werden. Die langsamere von beiden, die vor allem in vollständig gehärteten Bindern dominiert, wird einer, wie auch immer gearteten, Umlagerung zu nicht radikalischen Folgeprodukten zugeordnet, z.B. eine intramolekulare Umlagerung mit Wasserstoffeliminierung. In dem weniger gehärteten Netzwerk ist die Matrix mobiler, und dem Radikal stehen nach der klassischen Termination, vgl. Abbildung 2.5, schnellere, wahrscheinlichere Zerfallswege zur Verfügung. Da eine Reaktion mit einer kinetisch ebenso stark gehinderten Spezies ausgeschlossen werden kann, ist die Geschwindigkeit einzig von der Beweglichkeit eines kleineren Reaktionspartners abhängig. Dies kann beispielsweise der Inhibitor, Sauerstoff oder ein kürzeres, mobileres Oligomer sein. Für beide Geschwindigkeiten ist die Näherung eines exponentiellen Abfalls erster Ordnung folglich akzeptabel,

$$y(t) = A + B \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (9.3).$$

Berechnet man die Zerfallskonstanten für die bestrahlungslosen Bereiche, lässt sich die Aushärtung der Binder klar differenzieren, vgl. Tabelle 9.6. Der Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Bestrahlung ist dabei besonders ausgeprägt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die errechneten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten in erster Näherung, vgl. unten, von den erreichten Maxima unabhängig sind.

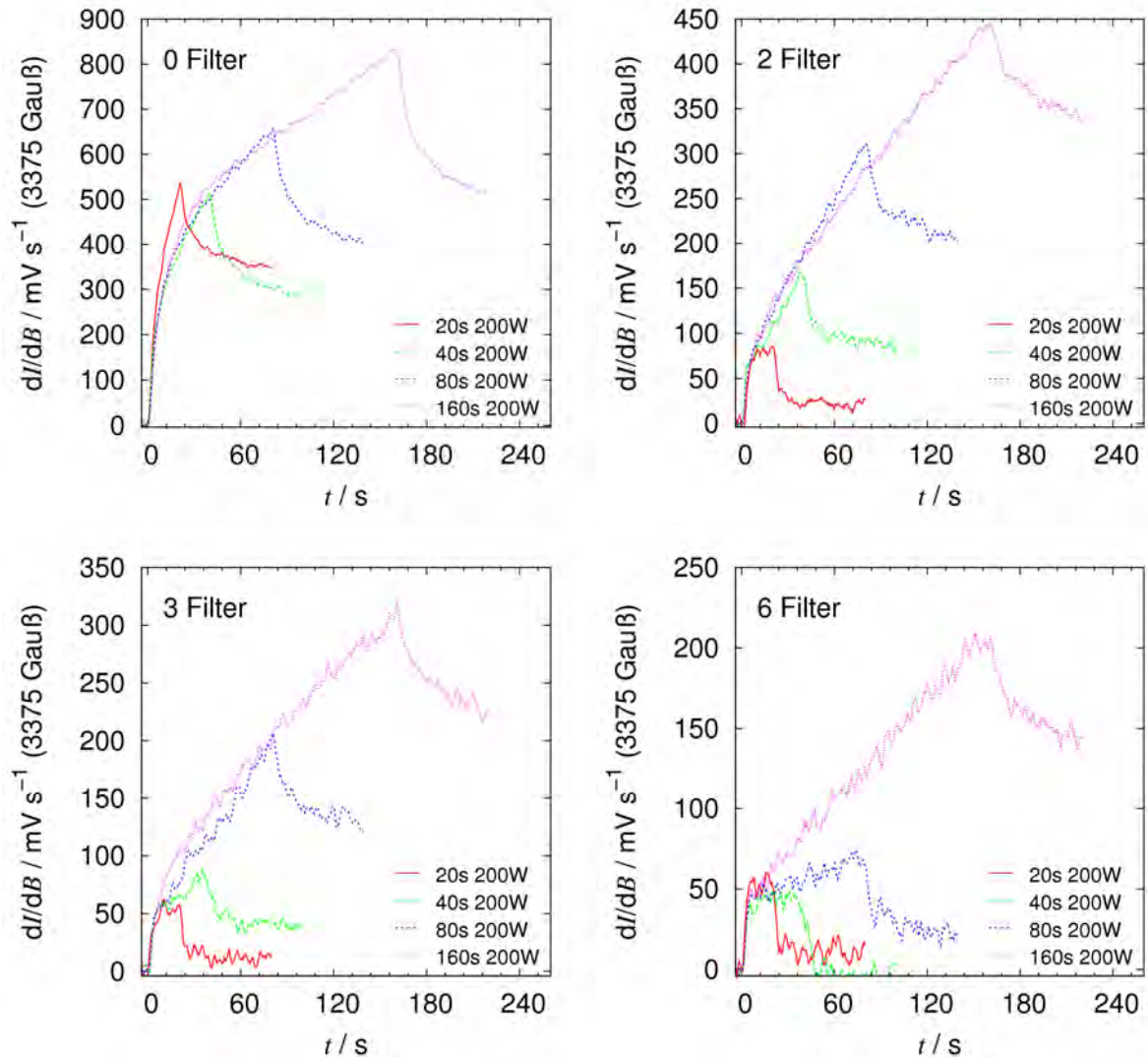


Abbildung 9.14: Vergleich der Überlagerung der kinetischen Bestrahlungskurven der Bin-demittelmischung 1, bestrahlt durch 0, 2, 3 und 6 ESR- Filter 1, vgl. Abbildung 3.11.

Der niederviskoseste Binder, Bi\_DTMPA, zeigt die größte Abnahme zwischen dem ungehärtetem und dem gehärtetem Zustand. Dies belegt die geschilderte Geschwindigkeitsabhängigkeit zusätzlich. Die erwarteten Einschränkungen der Methode sind messtechnischer und kinetischer Natur. Von der messtechnischen Seite kann sich das Signal verschieben. Nach Gleichung 2.26 ist die Resonanzfrequenz und das Feld direkt proportional, d.h. obwohl sich der  $g$ -Wert nicht ändert, kann bei einer Frequenzverschiebung ohne Feldkorrektur das Maximum des Signals der Radikal-spezies sich während der Härtung verschieben. Dies ist natürlich auch beim Vergleich verschiedener Messungen zu berücksichtigen, da die Frequenz je nach Position innerhalb der Kavität ebenfalls verschieden sein kann.

Tabelle 9.6: Bestrahlungen und Abklingrate  $k$  [ $V^{-1}$ ] der reinen Binder

Binder	Bestrahlung 200W				Bestrahlung 500W				Maximum / V
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
Bi_DTMPA Ditrimethylolpropanetraacrylat	362	51	56	54	64	68	67	57	1,12
Bi_EpAOI Epoxyacrylat Oligomer	331	105	79	63	85	77	66	65	1,91
BM1 0,75 Bi_EpAOI, 0,25 Bi_DTMPA	231	131	99	57	83	95	80	63	1,67
Bi_CIPEA+ Chloriter Polyester in TMPTA	159	114	65	39	54	53	53	70	1,2
Bi_PEA Polyester Acrylat	94	60	57	53	84	89	93	69	1,96
Bi_ArUA+ Aromat. Urethana. in PETIA	123	97	108	108	172	196	190	173	2,12
Bi_PEAOI Polyester Acrylat Oligomer	228	206	192	163	256	279	241	218	1,43
BM2 0,75 Bi_PEAOI, 0,25 Bi_DTMPA	59	53	66	79	102	102	104	98	1,27
IRR 632*	30	66	56	22	51	44	40	31	0,34
Vesticoat*	46	55	28	24	40	37	68	57	0,22
BM1 (0xF)	157	181	197	263	475	422	343	327	2,2
BM1 (3xF)	405	155	112	60	89	90	21	68	0,8
BM1 (6xF)	611	206	116	76	100	64	42	40	0,65

\* Die Signalintensität ist gering. (nxF) -Anzahl der abweichenden ESR- Filter 1, alle übrigen sind durch zwei bestrahlt.

Bei sehr intensiver und langer Bestrahlungen ändert sich die Form des Singulett, bzw. die Überlagerung mit dem Triplet, so dass es zu einer scheinbaren aber nicht wirklichen Abschwächung des Signals kommen kann. Dies ist vor allem bei den Bestrahlungen mit Initiator oder sehr geringer Intensitätsabschwächung der Fall. Zusätzlich ist zu erwarten, dass der Umlagerungsprozess, der den langsamern Zerfall bedingt, ebenfalls mit der Intensität, d.h. mit der Anzahl der Radikalspezies, korreliert ist. Wie die Bestrahlungen mit 500 W, bzw. die Bestrahlung ohne Filter, zeigen, Tabelle 9.6, findet sich häufig ein Anstieg der Zerfallskonstanten mit überhöhter Bestrahlungsdichte. Da das Netzwerk selbst zu diesem Zeitpunkt schon vollständig gehärtet und immobil ist, bestätigt dies die getroffenen Annahmen und Erwartungen zusätzlich.

#### 9.4. Ausgewählte Ergebnisse mit Initiator

Wie schon beschrieben, ist die Lampenleistung der Xenon- Bogenlampe sehr hoch, so dass nur bei den Messungen, die durch sechs ESR- Filter 1 bestrahlt werden, erkennbare kinetische Unterschiede in dem Härungsverhalten zu erwarten sind, vgl. Abbildung 9.15. Die gehärteten Schichten werden nach den ESR- Messungen ebenfalls mittels Raman- Spektroskopie untersucht, um den remanenten Anteil an Doppelbindungen zu identifizieren. Demnach zeigen die mit Malonsäure, als Beispiel einer polaren Doppelsäure, modifizierte Probe, SK086, und die mit Kupfer dotierte

Probe eine schlechte Aushärtung. Nur in etwa 50 % der Doppelbindungen sind nach vollständiger Bestrahlung abreagiert. Dieses lässt sich auch in den Abklingraten  $k$  der Bestrahlungsmessungen erkennen, vgl. Tabelle 9.7 und Abbildung 9.15.

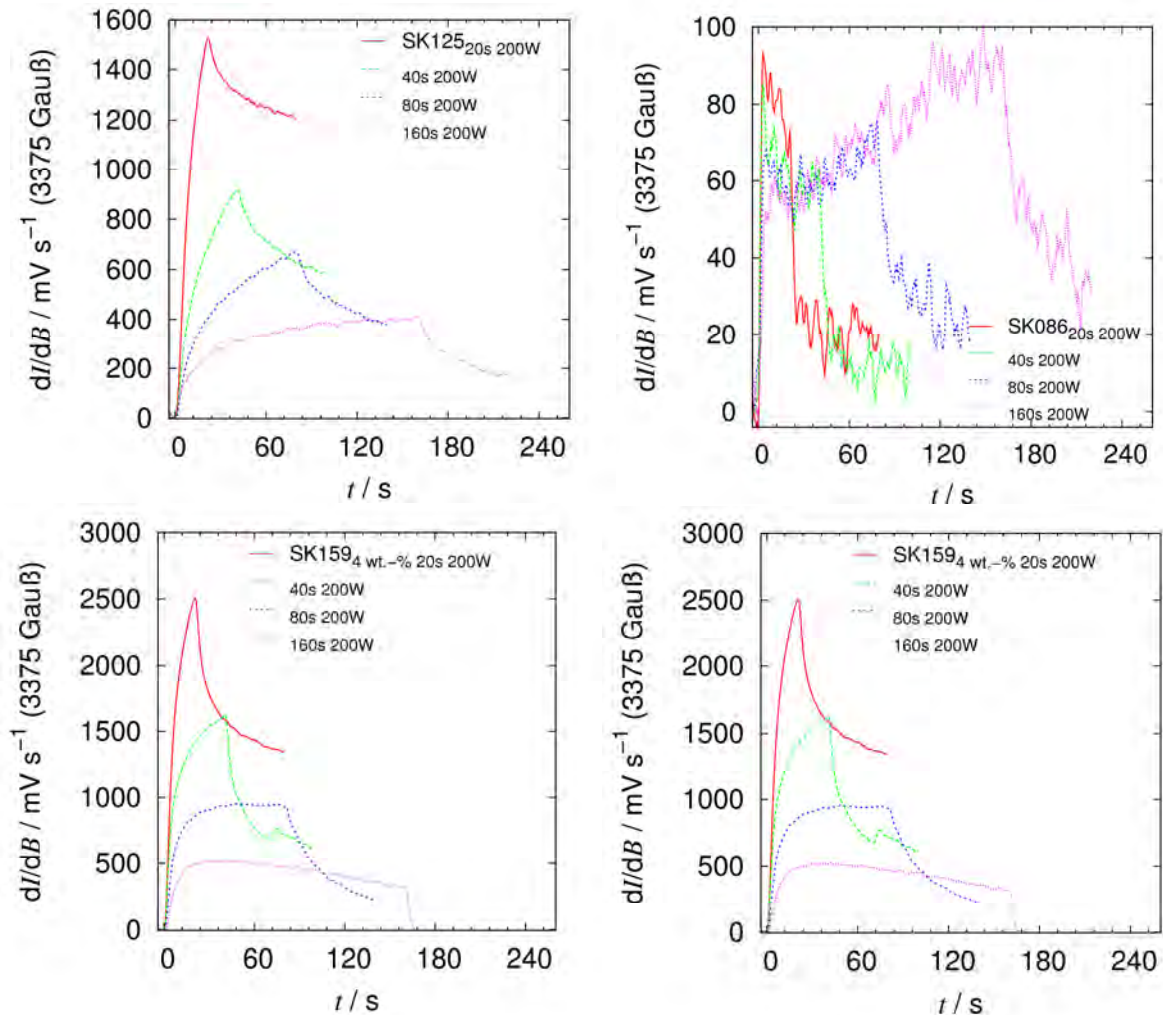


Abbildung 9.15: Auswahl der kinetischen Bestrahlungskurven verschiedener ZnO mit BM1, vgl. Tabelle 9.7.

Die Unterscheidung von schnell aushärtenden Proben untereinander ist bei der gegebenen Intensität nur äußerst wage möglich. So zeigt die mit Mangan dotierte (SK125), im Gegensatz zu den Raman- Messungen, Abbildung 8.3, keine ähnlich signifikanten Unterschiede, vgl. Abbildung 9.15. Alle anderen getesteten Bindemittelmischungen, inklusive derjenigen mit klassischen Radikalstartern, haben nach der vollständigen Härtung eine finale Doppelbindungsintensität von 20 % bis 30 % der Ausgangsintensität. Betrachtet man die ESR- Messungen der klassischen Initiatoren, zeigen diese um vielfach stärkere Signale, Abbildung 9.16, als alle durch Zinkoxid gehärteten Binder. Den Raman- Messungen zufolge, Tabelle 7.3, Tabelle 9.5, sind die nicht initiierten Binder nach einem Bestrahlungszyklus ebenfalls vollständig gehärtet. Diese zeigen ein noch vielfach niedriges Signal an gefangenen Radikalen.



Die Bildung der Radikale ist mit einer Wärmeentwicklung verbunden. Zur Überprüfung der Wärmebilanz wurden DSC- Messungen, engl. differential scanning calorimetry, im Rahmen des Projektes durchgeführt. Sie zeigen eine minimale Wärmeentwicklung bei der Verwendung der nanoskaligen Starter und eine immense Wärmeentwicklung bei der Verwendung klassischer Initiatoren. Die Wärmeentwicklung muss, da der Aushärtungsgrad gleich ist, aus der Reaktion der Initiatorradikale mit der Polymerkette selbst resultieren, die nicht direkt mit einer Steigerung der Aushärtung korreliert ist.

Tabelle 9.7: Bestrahlungen und Abklingrate  $k$  [ $V^{-1}$ ] der Bindemittelmischung 1 mit Initiator

Initiator (Anteil an Benzoylameisensäure)	Bestrahlung 200W				Bestrahlung 500W				Maximum / V
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
ZnO (2/10) 7 wt.-% (SK151)	0,092	0,069	0,057	0,066	0,090	0,082	0,077	0,072	2,8
ZnO (2/5) 4 wt.-% (SK159)	0,097	0,138	0,047	0,076	0,069	0,072	0,094	0,084	2,9
ZnO (2/5) 27 wt.-% (SK159)	0,065	0,061	0,059	0,059	0,097	0,130	0,095	0,076	3,9
ZnO(2/10) und Mn 0,005 10 wt.-% (SK125)	0,063	0,048	0,039	0,042	0,086	0,078	0,061	0,073	2,5
ZnO Malonsäure (1/10) (SK086) 8 wt.-%	0,451	0,270	0,112	0,062	0,143	0,086	0,170	0,083	0,2

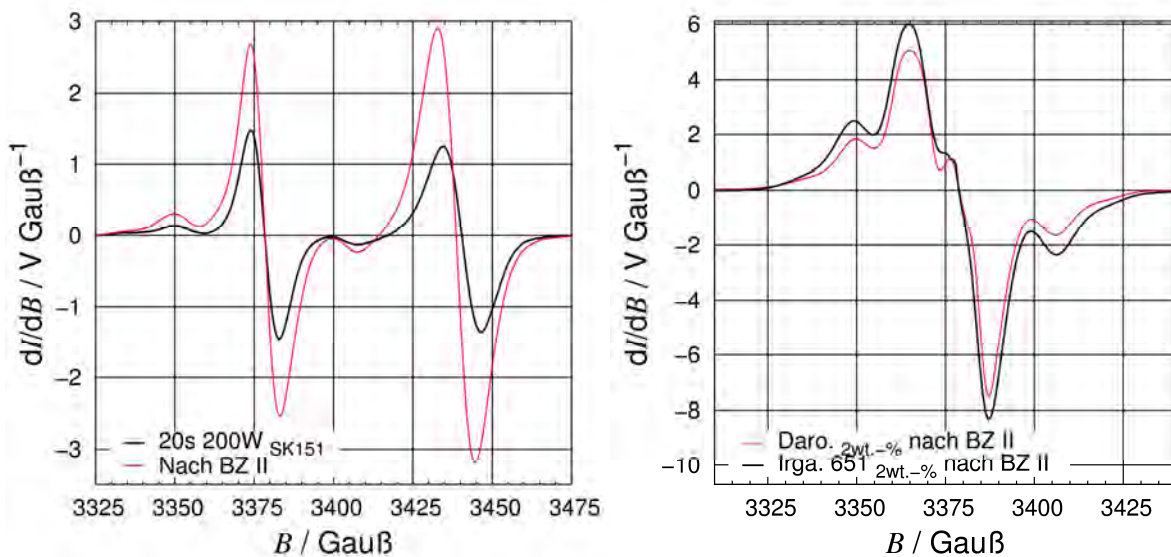


Abbildung 9.16: ESR- Signal eines durch ZnO(Benzoylameisensäure), links, und durch die Initiatoren Darocur® 1173 und Irgacure® 651, rechts, gehärteten Binders.

Interessant ist die starke Lokalisierung der Radikalbildung bei den durch ZnO gehärteten Proben. Sie ist anhand des hohen Anteils an Singulett- Signal zu erkennen, Abbildung 9.16 links. Folglich kann daraus geschlossen werden, dass die Radikalbildung von der Partikeloberfläche, bzw. von den an die Oberfläche gebundenen Mediatoren ausgeht und dass die Immobilisierung der Starter erfolgreich ist. In Abbildung 9.16 links ist ebenfalls das gefangene Elektron anhand des intensiven Signals um 3460 Gauß zu erkennen, da die Modifizierung einzig mit der Elektronenfehlstelle reagiert.



### 9.5. Diskussion der ESR- Untersuchungen

Die ESR- Untersuchungen mit und ohne Bindemittel zeigen, dass es in diesem Bereich noch eine Vielzahl von Messmöglichkeiten und -variationen gibt. Die in etwa 800 Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und für die Interpretationen herangezogen wurden, liefern sehr anschauliche Ergebnisse. Die direkte Decarboxylierung der Säuren durch Zinkoxid, Photo- Kolbe- Reaktion, konnte bestätigt werden, vgl. Kapitel 5.4. Die Aushärtung der Bindemittel innerhalb der Kavität der ESR- Spektrometers zeigte, dass bei allen Acrylsäureestern ähnliche, gefangene Radikale zu identifizieren sind. Es handelt sich dabei um eine Doppel-dublett, das in Kombination mit einem Singulett auftritt. Das zweite ist in den Bereichen maximaler Härtung anzutreffen, wohingegen das erste in einer Matrix zu finden ist, in der eine hinreichende Beweglichkeit vorliegt. Dieses Mittelkettenradikal ist ein unreaktives Produkt der Reaktion beispielsweise eines Fortpflanzungsradikals mit einer polymerisierten Ketteneinheit. Eine H- Abstraktion am Kohlenstoff, der benachbart zu Estergruppe ist, ist energetisch bevorzugt. Durch Bildung eines  $sp^2$ - Zustandes erfährt das Radikal eine Mesomeriestabilisierung mit der Estergruppe. Aus den durchgeführten Bestrahlungsuntersuchungen lassen sich insbesondere beim Zerfall des Radikalsignals innerhalb der Bestrahlungspausen interessante Schlüsse ziehen. Bewiesen werden konnte, dass eine Korrelation zwischen der Aushärtung und der Terminationsgeschwindigkeit der Radikalspezies besteht, so dass der Polymerisationsgrad anhand dieser bestimmt werden kann. Die ausschließliche Abhängigkeit der Aushärtung des Bindemittelsystems von der Signalstärke, d.h. dass diese ein Maß für die Aushärtung ist, konnte widerlegt werden. Messungen mit gravierenden Unterschieden an Radikalsignal zeigten quasi gleichen Doppelbindungsanteil. Umgekehrt konnte festgestellt werden, dass die Nanoinitiatoren die Polymerisation effektiver initiieren. Entscheidend dafür war wiederum, dass der Aushärtungsgrad der nonoinitierten und der klassisch gestarteten Proben, gleich hoch sind. Trotz gleichem Aushärtungsgrad zeigt der klassische Initiator ein viel stärkeres Mittelkettenradikalsignal und entwickelt auch deutlich mehr Reaktionswärme. Die Intensität des Mittelkettenradikalsignals ist primär mit dem Initiatorgehalt und dem Bindemittelsystem korreliert, nicht mit dem effektiven Anteil an verbrauchter Doppelbindung. Aus dem Verhältnis von Singulett- zu Doppeldublett- Signal ist ebenfalls keine direkte Aussage zur Härtung zu treffen, sondern diese Verhältnisse sind stark vom Binder, der Bestrahlungsintensität, den Initiator und dessen Gehalt abhängt.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Das Kernziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines neuartigen, auf nonokristallinen Zinkoxid basierenden Initiators, bei dem die Startreaktion der Radikalkette von der Oberfläche bzw. von oberflächengebundenen Gruppen ausgeht.

Die Entwicklung dieses Nanoinitiators stand in enger Korrelation mit der wissenschaftlichen Härtingsuntersuchung der Bindemittelsysteme. Diesbezüglich wurden vier Messsysteme entwickelt, bzw. weiterentwickelt.

Es wurde festgestellt dass, die Erfassung mittels ESR- Spektroskopie, aufgrund der Terminationsgeschwindigkeit des Mittelkettenradikals, Auskunft über Aushärtung des Binders geben kann. Dieses Messsystem könnte weiter optimiert werden, damit auch effektiver initialisierende Systeme definiert zu unterscheiden sind. Die Verwendung eines schnelleren Spektrometers, das beispielsweise einen kleinen Feldbereich um das Signalmaximum misst, würde die Störungen durch Überlappungsverschiebungen verhindern, und die zeitliche Auflösung wäre verbessert. Durch eine automatische, definierte Bestrahlung, z.B. durch eine Rotorblende, wäre eine größere Anzahl von Abklinggeschwindigkeiten messbar. Die ESR- Messungen beim Kettenstart durch das modifizierte Zinkoxid zeigen, dass es beim Vergleich mit gehärteten Proben, die durch klassische, homogen verteilte Radikalstartern initiiert wurden, höhere Anteile an Zentren großer Radikaldichte gibt. Die ESR- Untersuchungen belegen folglich die erwartete migrationsfreie Härtung, die von der Oberfläche des Partikels ausgeht. Klassische Initiatoren hingegen bewirken bei Bestrahlung einen immens höheren Anteil an gefangenen, d.h. unreaktiven Radikalen, welche sich bei der ESR- Messung in einem sehr intensiven Signal auswirkt.

Das eingesetzte Raman- Messsystem erfasst, wie es ein IR- Spektrometer von Prinzip her auch könnte, die bestrahlungsabhängige Abnahme der Doppelbindungsschwingung. Aufgrund der kurzen Messzeit des Interferometers ist eine quasi Echtzeiterfassung des Doppelbindungsanteils des Binders möglich. Die Vorteile gegenüber eine klassischen FT- IR- Spektrometer sind neben der Messzeit, dass die Doppelbindungsschwingungsbande besonders stark ausgeprägt und von der Carbonylschwingungsbande klar getrennt ist. Zusätzlich wird das nahinfrarote wie auch das ultraviolette Licht nicht von Quarzkomponenten absorbiert. Die Schichtdicke des zu polymerisierenden Bindemittels kann durch die Konstruktion einer

demontierbaren Zelle auf 50  $\mu\text{m}$  reduziert werden, so dass die Bestrahlung direkt innerhalb des Spektrometers erfolgt.

Ausgehend von dieser Entwicklung wurde ein Echtzeit- UV-Vis- Härtingssystem fertig gestellt, das die Änderung des transmittierten Lichtes detektiert. Diese wird durch die Streuungsänderung, die mit der Änderung des Brechungsindex verknüpft ist, bewirkt. Der Brechungsindex ergibt sich aus dem Anteil an polarisierbaren Gruppen, ist daher korreliert mit dem Doppelbindungsanteil und der Polymerisationsgrad des Bindemittels. Die Messung von transparenten Schichten mit minimalem technischem, apparativem Aufwand wird durch dieses System ermöglicht. Die ungehärteten Bindemittel müssen eine hinreichende Transparenz und keine bis minimale Streuung aufweisen. Mit dem hochempfindlichen CCD- Diodenzeilendetektor ist eine Zeiterfassung bis in den Bereich von 30 ms möglich. Aufgrund dessen ist dieses UV-Vis- System für einen Einsatz als Härtingreferenzierung und Testung der Lagerstabilität geeignet.

Da die im Rahmen der Synthesen zu untersuchenden Proben zum Teil nicht vollständig transparent sind, werden die beiden Systeme, d.h. die Raman- und die UV-Vis- Messung, zu einem neuen Härtinganalyse-system kombiniert. Diese Kombination vereint die Vorteile beider Verfahren. Während der Bestrahlungsphase wird die Änderung der 90°- Reflexion, die vom Brechungsindex abhängig ist, mittels des Diodenzeilendetektors erfasst. Anhand der Raman- Messungen werden die exakten Anteile an remanenter Doppelbindungsschwingung nach jedem Bestrahlungsschritt bestimmt. Durch den Einsatz massiver Quarzelemente konnte die Schichtdickenschwankung reduziert und die Signalstärke verbessert werden. Aufgrund der notwendigen Vergleiche mit den reinen Raman- Messungen wurden auf eine weitere Verringerung der Schichtdicken und der Mittlungszahl verzichtet. Problemlos sollte die Erfassungszeit des Raman- Spektrometers von derzeit 3 mal 24 s pro Bestrahlung auf mindestens 2 mal 10 s möglich sein, ohne eine gravierende Einbuße in der Auswertbarkeit der Kurven zu erfahren. Bezüglich des Vergleiches der beiden quasi simultan erfassten Härtingkurven sind signifikante Unterschiede erkennbar. Die Tiefenaushärtung wird vom Raman- Spektrometer erfasst, die einer Aushärtung der Messsäule in Laserstrahlrichtung entspricht, und der Flächenaushärtung vom UV-Vis- System, die der Änderung der Rückreflexion an der unteren Grenzfläche durch die Aushärtung wiedergibt. Aus den Unterschieden lassen sich Schlüsse auf die Strahlungsabsorption und die Übertragungsrate auf die Radikalkette ziehen. Folglich

können mit diesem System diverse weitere Messungen neben der reinen Härtungskontrolle durchgeführt werden. Eine Optimierung der Zusammensetzung der fertigen Druckfarben hinsichtlich einer Einstellung der notwendigen Bestrahlungszeit und Bestrahlungsintensität ist vorstellbar. Beispielsweise könnten verschiedene Binder durch Zusatz von Initiator oder Reduktion von Inhibitor so eingestellt werden, dass mit gleicher, möglichst geringer Leistung polymerisiert werden könnte. Systematische Untersuchungen bezüglich der Sauerstoff- und der Temperaturabhängigkeit sind ebenfalls leicht zu realisieren und sollen dieser Arbeit folgend durchgeführt werden. Das System benötigt keine andruckbare Mischungen von Bindemittel, wie es die klassische Härtungsanalyse mittels Tacktizitätsuntersuchung bedarf. Aufgrund der optischen Detektionsgeometrie, die im Gegensatz zur reinen UV-Vis- Bestrahlungshärtung nicht in Transmission misst, ist das System sogar in der Lage absolut intransparente, stark pigmentierte Lacke, die nur mit maximalen Schichtdicken von wenigen Mikrometern aushärten, störungsfrei zu vermessen. Ebenfalls kann das System Nachhärtungseffekte detektieren. Diese Untersuchungen sollen weiter forciert werden.

Primär mit den beiden Raman- Härtungssystemen wurde eine Vielzahl von Bestrahlungsuntersuchungen durchgeführt. Mit diesem Know-how konnte die Synthese und Modifizierung mehrere Nanoinitiatoren erfolgreich abgeschlossen werden. An den Zinkoxiden wurden ebenfalls diverse qualitätssichernde und grundsätzliche Untersuchungen durchgeführt. Zu den grundsätzlichen zählen Bestrahlungsuntersuchungen ohne Bindemittel, die die bekannte photokatalytische Aktivität der Leitungsbandelektronen und der Valenzbandfehlstellen belegen. Hervorzuheben ist dabei der Beweis der Photo- Kolbe- Reaktion, da es möglich war, die reduzierte Carbonsäure vor der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  sowohl mit Hilfe des GC- MS als auch anhand von ESR- Untersuchungen eindeutig zu identifizieren.

Zwei Typen von Oberflächenbelegungen des Zinkoxides, die beide unter Ausnutzung des Elektronenloches reagieren, wurden identifiziert. Die oberflächengebundene photoaktiven Mediatoren sind Chromophore, die einen definitiv synergetischen Effekt mit dem Zinkoxid zeigen. Das heißt, sowohl das Nanopartikel als auch die Modifizierung selbst absorbieren Strahlung. So bedingen sie eine Initialisierung durch Reaktion der Modifizierung, die an die Partikeloberfläche gebunden ist. Diese Stufe ist mit dem oberflächengebundenen Mediator Benzoylameisensäure am weitesten fortgeschritten. Zum anderen gibt es auch härtungsunterstützende Modifizierungen, die

selbst nicht oder kaum härtende Effekte zeigen, d.h. sie sind photostabil und unreaktiv. Angebunden an nanoskaliges Zinkoxid haben sie gute Initiatoreigenschaften. Vor allem die kostengünstige Levulinsäure und die 3- Benzoylpropionsäure, dessen Photofragment überragende Übertragungseigenschaften zeigt, sind darunter zu nennen. Die zweite Klasse zeigt eine stärkere Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der Dispergierung. Durch ihre Lagerstabilität beweisen sie die stabile Bindung an die Oberfläche und die folglich deutlich reduzierte Migration. Ebenfalls überprüft wurden Modifizierungen und Dotierungen, die mit dem Leitungsbandelektron reagieren. Der Einsatz von Platin(II) Salzen zeigt die beste Härtungsverbesserung, die in den Bereich der mit den Elektronenfehlstellen reagierenden nicht synergetischen Modifizierungen reicht. Die Kombination der beiden Typen könnte die Härtungseffekte weiter steigern.

Das Projektziel, das den Rahmen dieser Arbeit bildete, war ein auf nanoskaligen Zinkoxid basierendes System zu entwickeln, das eine genügende Härtung bei transparenten und pigmentierten Bindemittelschichten zeigt. Alles in allem erfüllen die Initiatorsysteme die Forderung einer höheren Immobilität des Starters nach der Härtung, d.h. ein migrationsfreies System, da es sich um einen fast 1000-fach schwereres Aggregat im Vergleich zum klassischen Initiator handelt. Es ist mit keinem Austritt der Nanopartikel oder der Modifizierung nach der Aushärtung des Systems zu rechnen. Die Vorgaben der Härtung an einem UV- Labortrockner mit angedruckten Probedrucksteifen konnten ebenfalls erzielt werden. Dies ist nicht nur bei transparenten, sondern auch bei pigmentierten Bindemittelmischungen, also bei vollständigen Lackmischungen möglich. Getestet wurden alle Skalenfarben, d.h. auch schwarz pigmentierte Systeme. Zurzeit sind die modifizierten Zinkoxide speziell auf die Polarität der off-set- Druckfarben entwickelt. Durch leichte Modifikationen kann davon ausgehend die Initiation von anderen Doppelbindungssystemen ermöglicht werden. Dadurch werden diverse Möglichkeiten zur Weiterentwicklung eröffnet. Abschließend sei festgestellt, dass erste Versuche des Nanoinitiatorsystems beim Andruck auf einer industriellen Druckmaschine der Firma Manroland keine signifikanten Änderungen der Eigenschaften des Bindemittels und der Bedruckbarkeit zeigen. Zur Zeit der Niederschrift finden diesbezüglich weitere Untersuchungen auch im Rahmen des Upscaling- Vorhabens statt.

## 11. Anhang

### 11.1. Übersicht der für Anpassungen genutzten Formeln

Alle folgenden Formeln werden ohne skalare oder lineare Anpassungsfaktoren aufgezeigt. Als Konstanten werden der Erwartungswert  $\mu$ , die Breite  $\sigma/k^{-1}$  und die Faktoren  $\eta, n$  genutzt. Zusätzlich ist eventuell noch die Abhängigkeit der Verteilungen von der Breite am halben Maximum, *FWHM*, engl. full width at half maximum, gezeigt, die bei den XRD- Auswertungen Anwendung findet.

#### 11.1.1. Normal- Verteilung (Gauß'sche)

Verteilung:

$$G(x) = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{FWHM/2} \cdot (x - \mu) \right) \quad (11.1)$$

Dichtefunktion, Gauß- Funktion:

$$g(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2 \right) \quad (11.2)$$

$$g(x) = \frac{2}{\left( \frac{FWHM}{2 \cdot \sqrt{\ln(2) \cdot 2}} \right) \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{x - \mu}{\left( \frac{FWHM}{2 \cdot \sqrt{\ln(2) \cdot 2}} \right)} \right)^2 \right) \quad (11.3)$$

Ableitung der Dichtefunktion:

$$g'(x) = -\frac{(x - \mu)}{\sigma^2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2\sigma\sqrt{\pi}} \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2 \right) \quad (11.4)$$

$$g'(x) = -\frac{(x - \mu)}{\left( \frac{FWHM}{2 \cdot \sqrt{\ln(2) \cdot 2}} \right)^3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{\pi}} \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{x - \mu}{\left( \frac{FWHM}{2 \cdot \sqrt{\ln(2) \cdot 2}} \right)} \right)^2 \right) \quad (11.5)$$

Halbwertsbreite:

$$FWHM = 2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{\ln(2) \cdot 2} \quad (11.6)$$

### 11.1.2. Lorentz'sche Verteilung

Verteilung:

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{2(x-\mu)}{FWHM/2}\right) \quad (11.7)$$

Dichtefunktion, Lorentz- Funktion:

$$l(x) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{FWHM/2}{(x-\mu)^2 + (FWHM/2)^2} \quad (11.8)$$

Ableitung der Dichtefunktion:

$$l'(x) = -\frac{2}{\pi} \cdot \frac{FWHM/2 \cdot (x-\mu)}{\left((x-\mu)^2 + (FWHM/2)^2\right)^2} \quad (11.9)$$

### 11.1.3. Pseudo- Voigt- Verteilung

Dichtefunktion der pseudo- Voigt- Funktion:

$$pV(x) = \eta \cdot l(x) + (1-\eta) \cdot g(x) \quad (11.10)$$

Ableitung der Dichtefunktion

$$pV'(x) = \eta \cdot l'(x) + (1-\eta) \cdot g'(x) \quad (11.11)$$

Zur automatischen Normierung wird folgende Hilfsfunktion verwand,

$$\eta_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (11.12).$$

### 11.1.4. Selbst limitierende Wachstumsfunktion

Bei der im Rahmen der Arbeit Anwendung findenden selbst limitierenden Wachstumsfunktion handelt es sich um eine Gompertz- Funktion, die üblicherweise zur Beschreibung von Wachstumsprozessen in biologischen Systemen genutzt wird.

Gompertz- (Gombel-) Verteilung<sup>[172]</sup>:

$$F(t) = \exp(-\exp(-k(t-t_{1/2}))) \quad (11.13)$$

Dichtefunktion:

$$f(t) = k \cdot \exp(-k(t-t_{1/2})) \cdot \exp(-\exp(-k(t-t_{1/2}))) \quad (11.14)$$

Die Nullstellen der dritten Ableitung der Verteilungsfunktion entsprechen den Wendepunkten der Krümmungsänderung der Verteilungsfunktion, vgl. Abbildung 7.6.

$$\ddot{f}(t) = k^2 \left( -1 + 3 \cdot \exp(-k(t-t_{1/2})) - (\exp(-k(t-t_{1/2})))^2 \right) \cdot f(x) \quad (11.15)$$



Formel zur Bestimmung von  $t_i$ :

$$t_i = \frac{k \cdot t_{1/2} - \ln\left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{5}\right)}{k} \quad (11.16)$$

Formel zur Bestimmung von  $t_f$ :

$$t_f = \frac{k \cdot t_{1/2} - \ln\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \cdot \sqrt{5}\right)}{k} \quad (11.17)$$

Eine zweite mögliche Funktion wäre die noch stärker durch  $k$  beeinflusste Peakfunktion, die sich durch eine Multiplikation mit  $1/k$  von der Gompertz-Verteilung unterscheidet. Ebenfalls denkbar ist die Logistische Funktion, ihre Anfangskrümmung ist jedoch tendenziell zu schwach.

### 11.1.5. Logarithmische Normalverteilung

Dichtefunktion:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot x \cdot \ln(\sigma)}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(\ln(x) - \ln(\mu))^2}{(\ln(\sigma))^2}\right) \quad (11.18)$$

Varianz:

$$Var(x) = \mu^2 \cdot \exp(\ln(\sigma)^2) \cdot (\exp(\ln(\sigma)^2) - 1) \quad (11.19)$$

### 11.1.6. Diskrete Zufallsgröße

„Quasi“- diskrete Zufallsgrößen, mit den Trägerpunkten  $x_i$ , finden im Rahmen dieser Arbeit unter anderem bei der Transformation der Kristallitgrößen aus den TEM-Aufnahmen in Histogramme Anwendung. Diese werden anschließend mit einer stetigen Verteilung angepasst, vgl. Abbildung 4.7. Ebenso werden die Ergebnisse der drei aufeinanderfolgenden Raman-Messungen pro Bestrahlung, vgl. Kapitel 7.1.3, als diskrete Zufallsvariablen betrachtet. Für beide Beispiele gilt, dass sie einer normalverteilten Zufallsgröße entsprechen, bei denen die Fehler zufällig um den wahren Wert verteilt sind. Bei bekannten Trägerpunktwahrscheinlichkeiten  $p_i$ , die sich aus Anzahl geteilt durch Gesamtzahl ergibt, lassen sich der Erwartungswert  $E(x)$ , der dann dem Mittelwert entspricht, die Varianz  $Var(x)$  und die Standardabweichung  $STABW(x)$  berechnen. Diese ist bei allen Raman-Messungen als Fehler angegeben.

Erwartungswert, 1. Moment:

$$E(x) = \sum x_i \cdot p_i \quad (11.20)$$

Standardabweichung und Varianz, 2. Moment:

$$STAWB(x) = \sqrt{Var(x)} = \sqrt{\sum (x_i \cdot p_i - E(x))^2} \quad (11.21)$$

## 11.2. Übersicht und Beispiel der genutzten Programme

Neben den klassischen und den schon beschriebenen Programmen wie MS Word, MS Excel, Origin und Maple11 werden einige andere Programme zur Steuerung und Datenauswertung genutzt. Das Freeware Programm Gnuplot 4.1 dient zur Datenanpassung und Erstellung von eps- Grafiken. Das Raman- Spektrometer wird durch das Anwendungsprogramm Opus5 angesteuert, das UV-Vis- Spektrometer über eine LabVIEW- Programmroutine. Neben dieser anwendungsorientierten Programmiersprache werden einige Datenkonvertierungsprogramme in c/c++ geschrieben, die beispielsweise die Auswertung der Raman- Daten koordinieren und die von Gnuplot ausgegebenen Daten sammeln. Nur das in LabVIEW programmierte Steuerungsprogramm für die Raman- und die Raman- UV-Vis- Härtingen und deren Auswertung soll kurz beschrieben werden. Die angesteuerte Hartware ist in Abbildung 11.1 gezeigt.

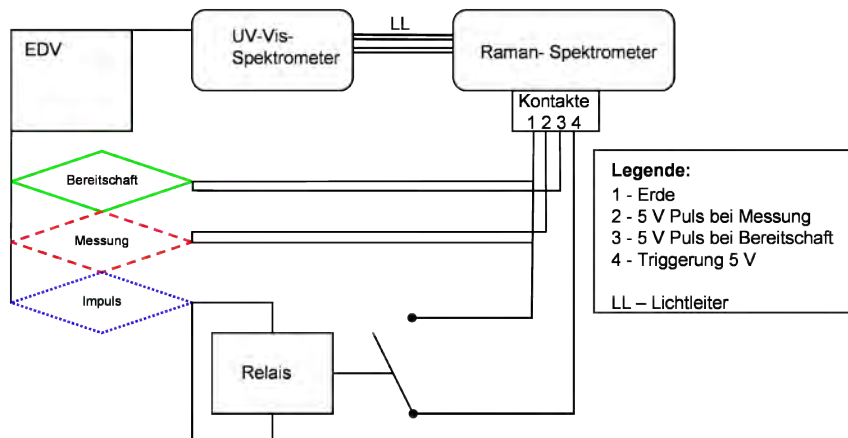


Abbildung 11.1: Übersicht über die Hardware der Ansteuerung des UV-Vis- und des Raman- Spektrometers. Die Erfassung des Bereitschaft- und des Messungsspannungssignals des Raman- Spektrometers, so wie der Spannungsimpuls zur Freischaltung des Relais erfolgen mit einem National Instruments USB 6009 Modul.

Der Kern ist die Auslese- und Impulseinheit von National Instruments, bei dem es sich um das 6009 USB- Modul handelt. Die erfassten Signale für die Bereitschaft des Raman- Spektrometers, grün, und dessen Nichtbereitschaft, rot, stellen die Kernroutine der externen Triggerung des Spektrometers dar, Abbildung 11.2. Neben der Ansteuerung der Geräte speichert das Programm Zeitdateien, mit deren Hilfe die Auswertung der Spektren erfolgt. Da die LabVIEW- Zeitausgabe nur exakte Zeitwerte

in Sekunden ausgibt, wird ein in c/c++ Zeitauswertungsprogramm geschrieben, das die Pausen und die UV-Vis- Messungen zählt und so die exakten mittleren Zeitabstände berechnet. Bei beispielsweise 40 Raman- Serienmessungen und 39 Bestrahlungen ergeben sich 38 Pausen  $N_{Pause}$  mit jeweils der Zeit  $t_P$  innerhalb der UV-Vis- Zeiterfassung der LabVIEW- Ausgabe. Der Zeitschritt der UV-Vis- Messungen  $\Delta t_{UV}$  ergibt sich zu,

$$\Delta t_{UV} = \frac{t_{gesamt} - \sum t_P}{N - N_{Pause} - 1} \quad (11.22),$$

wobei die Messanzahl  $N$  zusätzlich um eins reduziert ist, da am Ende der Messung gespeichert wird. Die Zeit für eine Raman- Serie  $\Delta t_{Raman}$  ergibt sich daher zu,

$$\Delta t_{Raman} = \frac{\sum t_P - N_{Pause} \cdot \Delta t_{UV}}{N_{Pause}} \quad (11.23).$$

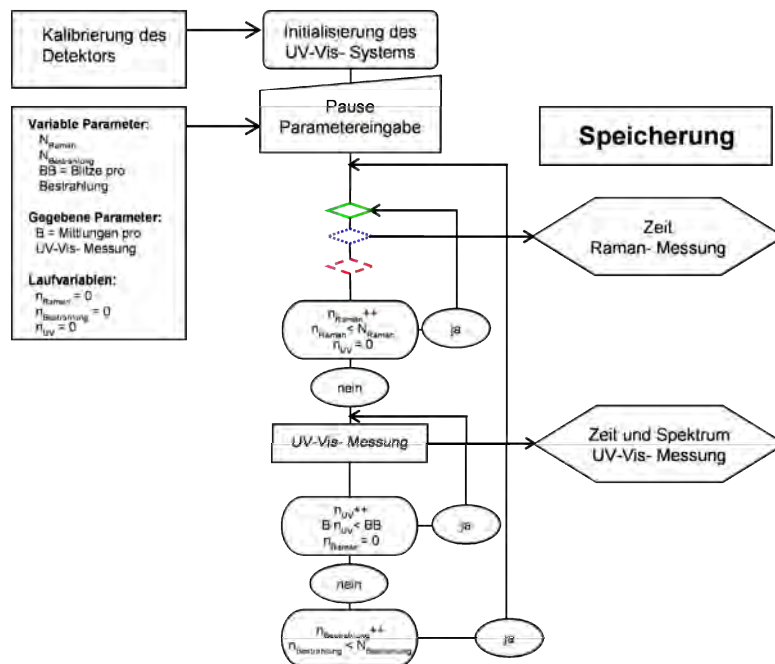


Abbildung 11.2: Programm- und Eingabeübersicht des LabVIEW- Steuerprogramms für die wechselseitige Bestrahlung, bzw. UV-Vis- Detektion und die Raman- Messung.

### 11.3. Übersicht über die zur Identifikation benutzten Schwingungsbanden

In der Tabelle 11.1 sind die hauptsächlich zur Identifikation der Schwingungen bei der IR- und Raman- Spektroskopie genutzten Literaturwerte verzeichnet. Die Signalstärken sind bei den Raman- Messungen prinzipiell invers zu denen der IR- Spektroskopie, d.h. tendenziell starke IR- Schwingungen sind schwächer, schwache Schwingungen sind tendenziell intensiver. Diese generalisierte Annahme gilt nur, falls kein Inversionszentrum vorhanden ist, d.h. für ein hinreichend unsymmetrisches

System, das für jede Schwingung eine ausreichend große Polarität und Polierbarkeit aufweisen.

Tabelle 11.1: Referenz- und Messdaten von IR- bzw. Raman- aktiven Schwingungen<sup>[120]</sup>.

Schwingende Gruppe	Lage / $\text{cm}^{-1}$	Art der Schwingung	IR- Stärke (Breite)
O-H brückend	3550-3230		s (b)
H-CH <sub>2</sub>	2975-2950	Asymmetrische Streckschwingung	s
H-CH	2930	Asymmetrische Streckschwingung	s
H-CH <sub>2</sub>	2885-2865	Symmetrische Streckschwingung	s
H-CH	2870-2840	Symmetrische Streckschwingung	s
CO <sub>2</sub>	2358		
CO <sub>2</sub>	2337		
COO <sup>-</sup>	1650-1550 <sup>[173]</sup>	Asymmetrische Streckschwingung	s
COO <sup>-</sup>	1440-1360 <sup>[173]</sup>	Symmetrische Streckschwingung	s
H-CH <sub>2</sub> , H-CH	1450-1420	Deformationsbanden	m
Carbonsäuredimer, primärer Alk.	1315	OH Deformationsbanden	m
C-O sec Alk., Ester	1116	Streckschwingung	w-m
C-O prim. Alk.	1032	Streckschwingung	s
(-CH <sub>2</sub> -) <sub>n</sub> n>3	720	Skelettschwingung	w
RN-O <sub>2</sub>	1550-1530	Asymmetrische Streckschwingung	m
RN-O <sub>2</sub>	1550-1530	Symmetrische Streckschwingung	m
C=O [C-Säure]	1725-1700	Streckschwingung	s
O-H [C-Säure]	3300-2500 <sup>[173]</sup>	Streckschwingung Obertöne und Kombinationsbanden	s (b)
C-O [C-Säure]	1320-1210 <sup>[173]</sup>	Gekoppelte Deformationsschwingung $\nu(\text{C-O})$ und $\delta(\text{O-H})$	m-s
C=O [Ester]	1750-1735 <sup>[173]</sup>	Streckschwingung	s
C-O [Ester, Acrylat]	1300-1200 <sup>[173]</sup>	Streckschwingung	m-s
C-O [Ester]	1200 <sup>[173]</sup>	Streckschwingung	m-s
H <sub>2</sub> O [adsorbiert]	3450-3300 <sup>[141]</sup> 1650-1625		s (b) s (b)
N <sub>2</sub>	2330 <sup>[143]</sup>	Streckschwingung	-
C=C-H	1410 <sup>[120]</sup>	Deformationsschwingung in der Ebene	w
ZnO	580 <sup>[174]</sup> 1156	Longitudinales optisches Phonon	k.a.

Stärken: vs (sehr stark), s (stark), m (mittelstark), w (schwach), v (sehr schwach), b (breit)  
, - nur Raman- aktiv

#### 11.4. Daten von TiO<sub>2</sub> und ZnO

Tabelle 11.2: Ausgewählte Eigenschaften von Zinkoxid und Titandioxid.

	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Stöchiometrie <sup>[175]</sup>	O- Defizit Anionenleerstellen n- Typ Halbleiter	Metallüberschuss möglich interstitielle Kationen n- Typ Halbleiter
Isoelektrischer Punkt	5,7 <sup>[146]</sup> , 3,5 <sup>[27]</sup>	9,4 <sup>[154]</sup>
Brechungsindex	2,55 <sup>[12]</sup> (Anatas)	2,0 <sup>[176]</sup>
Bandkante	3,2 eV <sup>[49]</sup>	3,2 eV <sup>[24]</sup>
Kristallstruktur	Anatas <sup>[177]</sup> , Rutil <sup>[177]</sup> , Brookit <sup>[177]</sup>	Hexagonale Wurzit Typ <sup>[178]</sup> P6 <sub>3</sub> mc <sup>[174]</sup>
Potential der Löcher und der Elektronen	-0,85 V vs. SCE <sup>[28]</sup> , -0,6 V vs. NHE (pH 7) <sup>[24]</sup> , bzw. -0,1 V vs. NHE <sup>[25, 27]</sup> +3,1 V vs. NHE <sup>[27]</sup> , bzw. +2,6V vs. NHE (pH 7) <sup>[24]</sup>	-0,33 V vs. NHE (pH 8) +2,87 V vs. NHE (pH 8) <sup>[17]</sup>
Dichte <sup>[179]</sup> / $\text{g cm}^{-3}$	3,9	5,61
Molmasse <sup>[179]</sup> / $\text{g mol}^{-1}$	79,87	81,39

## 11.5. Experimentelle Beschreibung der Hauptsynthese

### 11.5.1. Herstellung von Zinkoxid

Es werden 20,5 g, 0,15 mol, Zinkchlorid (136,29 g/mol), wasserfrei, in 180 mL Methanol gelöst. Ebenso werden 12 g, 0,3 mol, Natriumhydroxid in 120 mL Methanol gelöst. Nach Aufklaren und Abkühlung wird die Natriumhydroxidlösung rasch mit der stark gerührten  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung vereint. Sehr schnell ist eine Trübung zu erkennen. Bei Raumtemperatur wird ca. 12 Stunden weiter gerührt. Die Reaktionsmischung wird bei 3500 Umdrehungen pro Minuten zentrifugiert. Der Überstand wird komplett verworfen. Aufgrund der unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeit, Kapitel 4.1.1, ist der Bodensatz zweiphasig. Die obere feste Phase wird aufgrund ihrer unterschiedlichen Festigkeit von der unteren durch Abschaben getrennt. Nach zweimaligem Waschen mit Methanol oder Ethanol und Phasentrennung durch Zentrifugieren ist das restliche Natriumchlorid entfernt. Die weiße Zinkoxidpaste sollte anschließend zügig weiter verarbeitet werden, um ein zu starkes Aggregieren der Partikel zu vermeiden.

### 11.5.2. Modifizierung der Zinkoxide

Das gesamte in Punkt 11.5.1 hergestellte Zinkoxid, ca. 12,2 g, + LSM wird in 100 mL Methanol, bzw. Ethanol, redispergiert und auf 70°C erhitzt. Maximal 31 mmol Modifikator werden in 10 mL Lösungsmittel gelöst und mit der Dispersion vereint. Nach einer Stunde wird das modifizierte Zinkoxid durch Zentrifugation abgetrennt. Die Aufreinigung erfolgt durch Spülen des Präzipitates mit je 100 mL Lösungsmittel und erneute Zentrifugation. Dieser Schritt wird 2- bis 3-mal wiederholt. Die erhaltene, zumeist weiße Paste kann unter Lichtausschluss und in dichter Verpackung aufbewahrt werden. Ein Einarbeiten in die Binder ist ebenfalls möglich.

## 11.6. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematisches Energiediagramm, das anhand ihres Orbitalaufbaus die Position der Nanohalbleiterpartikel zwischen Molekül und Festkörper verdeutlicht. ....	5
Abbildung 2.2: Rotverschiebung der Bandkante des ZnO beim Wachstum aus einer 1 mM Lösung <sup>[40]</sup> . ....	6
Abbildung 2.3 grün: Auftragung des berechneten Onsets der Wellenlänge gegen den Partikeldurchmesser; rot: Auftragung der berechneten minimal notwendigen Anregungsenergie gegen den Partikeldurchmesser. ....	6
Abbildung 2.4: Berechnete spezifische Oberfläche $S$ von Titandioxid im Vergleich mit den BET - Daten von Kobayakawa <i>et al.</i> , 1990 <sup>[81]</sup> . ....	7

Abbildung 2.5: Initiation, Kettenwachstum, Abbruch und Radikaltransfer als wichtigste Schritte bei einer radikalischen Polymerisation. Die Initiation beinhaltet eine allgemeine Darstellung der Initialisierungsschritte. ....	10
Abbildung 2.6: Jablonski- Diagramm eines chromophoren Systems, das die Möglichkeiten, die die Photoanregung ermöglicht, zeigt <sup>[98]</sup> .....	11
Abbildung 2.7: Initialisierung über $\alpha$ - Spaltung, Protonen- und kombinierter Elektronen- und Protonentransfer. Radikalstarter der 2. Generation, wie ITX reagieren ausschließlich nach einer oder beiden der unteren Reaktionen.....	12
Abbildung 2.8: Beispielhafter Verlauf des Monomerverbrauches und der Monomerverbrauchsgeschwindigkeit bei einer inhibierten lösungsmittelfreien Polymerisation (mit linearer Nachhärtung) <sup>[2]</sup> .....	14
Abbildung 2.9: Abfangreaktion der Spinfalle 3,4,6- Tri- Tertbutylnitrosobenzol <sup>[98]</sup> . Sie reagiert vor allem mit Alkylradikalen zum Nitrosyl-, rechts, oder zum Anilinoradikal, links.....	16
Abbildung 2.10: Bildung von Alkoxyamin bei der Reaktion von AIBN mit Nitrobenzol.....	16
Abbildung 2.11: Energielevel eines zweiatomigen Moleküls. Die energetischen Abstände der elektronischen Zustände sind in Wirklichkeit sehr viel größer, die der Rotationszustände sehr viel kleiner als abgebildet. ....	17
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung und Bild eines 45°- ZnSe- ATR- Kristalls. Zu erkennen sind die roten Reflexionen des Kalibrierungslasers des Interferometers. ....	20
Abbildung 2.13: Schematische Energietermschema der IR- Absorption und der Streuprozesse.....	21
Abbildung 2.14: Übersicht und Größenordnung der Wechselwirkungen in der ESR- Spektroskopie <sup>[99]</sup> . ....	24
Abbildung 2.15: Auftragung der Elektronen- bzw. Kernspinaufspaltung in der ESR bzw. NMR-Spektroskopie gegen die Magnet- und die Radio- bzw. Mikrowellenfeldstärke <sup>[99]</sup> . Zu erkennen ist, dass die Kernspinaufspaltung eine größere Wellenlänge benötigt.....	26
Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des Snellius'schen Brechungs- und Reflexionsgesetzes. ....	31
Abbildung 3.1: Bild des 5890 SERIES II - GCMS.....	34
Abbildung 3.2: Bild in das und Strahlweg des Spectrum 1000 FT- IR- Spektrometers.....	35
Abbildung 3.3: Bild des Multiram- Spektrometers mit geöffneten Probenraumdeckel. ....	36
Abbildung 3.4: Schematische Aufbau des Raman- Spektrometers, mit Lichtweg des NIR- Lasers, rotbraun, und des Streulichtes, blau. ....	37
Abbildung 3.5: Mit der Wolframreferenzlampe gemessene Kennlinie des Ge- Detektors $I_R$ , links. Zusätzlich ist noch die Abschwächung durch 1 mm Wasser $I$ und die daraus folgenden Absorption von Wasser im Nah-IR- Bereich aufgetragen, rechts. ....	38
Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des MCS- CCD- Detektors <sup>[142]</sup> .....	39
Abbildung 3.7: Schematische Zeichnung eines cw- ESR- Spektrometers <sup>[126]</sup> . ....	40
Abbildung 3.8: Bild des Bruker- EMX-, links, und des Varian- E-Line Spektrometer, rechts, mit gekoppelter Xe- Bogenlampe (Rechte untere Ecke). ....	41
Abbildung 3.9: Bild zwischen die Polschuhe des Varian- E-Line Spektrometers. ....	41
Abbildung 3.10: Spektrum der Xenon- Blitzlampe, der Hg- Mitteldrucklampe (Photoreaktor), der Hg- Niederdruckhandlampe und der D <sub>2</sub> - W- Lampe im Vergleich. Die Messungen erfolgten durch eine 0,15 mm Lochblende oder sind von einen 0,05 mm Lochblendenmessung unter Berücksichtigung der	

Integrationszeiten hochgerechnet. Zur Veranschaulichung sind sie zum Teil um einen Faktor erhöht oder erniedrigt dargestellt. ....	42
Abbildung 3.11: ESR- Hochpass- 1 (Duranglas) und 2, UG11 Bandpass-, Raman- Flachzellenfilter und Spektrum eines Quarzglases im Vergleich. ....	44
Abbildung 3.12: Bild des betriebsbereiten 500 mL Photoreaktor, links, mit integrierter wassergekühlter Hg-Mitteldruckstrahlers, rechts, im Detail. ....	45
Abbildung 4.1: Reaktionsgleichungen der Fällungsreaktion von Zinkchlorid mit Natriumhydroxid als Beispiel für die durchgeführten Präzipitationen. ....	47
Abbildung 4.2: Verlauf der Extinktion bei der Ausfällung aus ca. 0,5 molarer $ZnCl_2$ Lösung mit 1,1 mol.-% $Mn^{2+}$ . Gemessen mit der $D_2$ - W- Lampe und 1 mm Schichtdicke. ....	49
Abbildung 4.3: UV-Vis- Spektrum der ersten Waschüberstände von Mn(II) dotierten Zinkoxiden, links, von undotierten mit Levulinsäure modifizierten Zinkoxid, rechts. Aufgrund des zu hohen Gehaltes ist die exakte Bandkante der modifizierten Probe aus diesen Messungen nicht erschließbar. ....	50
Abbildung 4.4: Übersicht der chemischen Struktur einiger Modifikatoren, -klassen, anhand ausgewählter Beispiele. ....	52
Abbildung 4.5: TEM- Messung von im Technikums- Maßstab in Ethanol gefällten und dispergierten mit Benzoylameisensäure modifizierten ZnO, links, und von in Methanol gefällten und in Ethanol dispergierten mit Levulinsäure modifizierten ZnO, rechts. ....	54
Abbildung 4.6: PCS- Messungen von in Toluol dispergierten modifizierten ZnO, links, und von in Ethanol dispergierten modifizierten ZnO, rechts. Die Dichtefunktionen $f_D(D)$ der zweiten sind von verschiedenen Berechnungen der Korrelationsdaten. ....	55
Abbildung 4.7 links: Histrogramm der TEM- Messung von im Technikums- Maßstab in Ethanol gefällten und dispergierten mit Benzoylameisensäure modifizierten ZnO; rechts: Histrogramm der TEM- Messung von in Methanol gefällten und in Ethanol dispergierten mit Levulinsäure modifizierten ZnO, vgl. Abbildung 4.5. ....	56
Abbildung 4.8: Säuredissoziationsgleichungen eines Zinkoxid- Partikels. Dargestellt sind die vollständige Deprotonierung der ersten Dissoziationsstufe zum amphoteren Nullladungspartikel und dessen partielle Deprotonierung. ....	58
Abbildung 4.9: $pH$ - abhängige Zetapotentialmessung einer unmodifizierten Zinkoxiddispersion in Wasser. ....	59
Abbildung 4.10: Beispielmessung einer stabil adsorbierten Modifizierung, oben, und einer desorbierbaren, unten. Dabei sind nur noch die Schwingungssignale des unmodifizierten Oxides, grün, zu detektieren. ....	60
Abbildung 4.11: IR- Spektrum der protonierten und deprotonierten 5- Nitroisophthalsäure. Die Reduktion der Säureschwingung, $1720\text{ cm}^{-1}$ , und der COH- Deformationsschwingungen, um $1250\text{ cm}^{-1}$ , sowie der Anstieg der Carboxylatschwingungen, $1500$ und $1570\text{ cm}^{-1}$ , sind erkennbar. ....	61
Abbildung 4.12: Berechnete realen Absorption von NPhth an einer $TiO_2$ - Schicht. ....	61
Abbildung 4.13: Adsorption von 5- Nitroisophthalsäure an eine $TiO_2$ - Schicht. Zwischen den Messungen erfolgen Spülschritte, vgl. Tabelle 4.3. ....	62
Abbildung 4.14: Adsorption von 5- Nitroisophthalsäure an eine ZnO- Schicht. Zwischen den Messungen erfolgen Adsorptions- A und Spülschritte B und C, vgl. Tabelle 4.4. ....	63



Abbildung 4.15: Beispielanpassung von sieben Pseudo- Voigt- Funktionen an das Diffraktogramm eines nanoskaligen Zinkoxides, in Methanol gefällt und mit Benzoylameisensäure modifiziert. Die relevanten streuenden hkl- Netzebenen sind ebenfalls markiert. ....	64
Abbildung 5.1: Optische Anregung des Zinkoxides und photokatalytische Reaktionsmöglichkeiten der des Elektronen- Loch- Paares. ....	68
Abbildung 5.2: Reaktionsgleichung der Radikalabfangreaktion des Lagerstabilisators Di-Tertbutylbrenzcatechin in Anwesenheit von Sauerstoff. ....	69
Abbildung 5.3 links: Ausgewählte GC- MS- Chromatogramme eines bestrahlten unpolar modifizierten Zinkoxids nach 3 Stunden Bestrahlung; rechts: Referenzmessung der Laurinsäure in Cyclohexan. ....	69
Abbildung 5.4: Beispiel der Fragmentierungsmöglichkeiten einer Fettsäure, sowohl die Alkyl- als auch die Säureanteile können als Radikalkationen detektiert werden. ....	70
Abbildung 5.5: GC- MS- Chromatogramme eines inhibierten, bestrahlten, unpolar modifizierten Zinkoxids; nach wenigen Minuten, links, und nach vier Stunden, rechts. ....	71
Abbildung 5.6: Massenspektrum des $t_R = 10,1$ min Signals des inhibierten, bestrahlten, unpolar modifizierten Zinkoxids. Zusätzlich sind die Signale des Inhibitors und der, um ein Wasserstoffatom reduzierten, Laurinsäure eingezeichnet. ....	72
Abbildung 5.7: Chromatogramm und Massensignale der Headspace Injektion eines bestrahlten polar modifizierten Zinkoxids. In der Kopfphase sind Ethanol, Ethanal und Ethylacetat enthalten. ....	73
Abbildung 5.8: IR- Messungen der Bestrahlung, Tabelle 5.2, einer mit Laurin-/ Stearinsäure modifizierten ZnO- Probe auf H- ATR Prisma. ....	74
Abbildung 5.9: IR- Messungen der Bestrahlung einer mit Laurin-/ Stearinsäure modifizierten TiO <sub>2</sub> - Probe auf H- ATR Prisma. ....	75
Abbildung 5.10: Suprasil- Flachzelle ( $l = 2$ cm) mit blau verfärbter ZnO- Dispersion nach Bestrahlung. ....	76
Abbildung 5.11: ESR- Spektren der bestrahlten Zink- und Titandioxid- Pulver. Die Messungen sind unter Stickstoffgaskühlung aufgenommen. ....	77
Abbildung 5.12: ESR- Spektren eines in Anwesenheit der Spinfalle 3,4,6- Triterbutylnitrosobenzol bestrahlten mit Laurin- und Stearinsäure modifizierten Zinkoxides. Das unterste Spektrum ist mit dem Bruker EMX- Spektrometer gemessen, vgl. Kapitel 3.5. ....	78
Abbildung 5.13: Optimierte Geometrie eines alkylichen Nitrosyl-, links, und eines Anilinoradikals, rechts. ....	79
Abbildung 5.14: Vollständige und aufgeschlüsselte Anpassungen von Radikalsignalen an die Messung mit der Spinfalle 3,4,6- Tri- Tertbutylnitrosobenzol. ....	80
Abbildung 6.1: Auftragung der rein anzahlbedingten Nachteile des Zinkoxid- und des Titandioxid- Nanoinitiators aufgrund ihrer Aggregatgröße gegenüber einem klassischen Initiators ( $M = 300$ g/mol). ..	83
Abbildung 6.2: Beispielstrukturformel der in dieser Arbeit verwendeten Acrylsäureklassen. ....	84
Abbildung 6.3: UV-Vis- Spektren der reinen Binder bei einer Schichtdicke $d = 0,05$ mm. ....	85
Abbildung 6.4: IR- Spektren verschiedener kommerziell erhältlicher Bindemittel normiert auf die Doppelbindungsschwingung der Acrylsäure $\approx 1635$ cm <sup>-1</sup> . ....	86
Abbildung 6.5: Raman- Spektren verschiedener kommerziell erhältlicher Bindemittel, normiert auf die Doppelbindungsschwingung der Acrylsäure $\approx 1635$ cm <sup>-1</sup> . ....	87

Abbildung 6.6: Anpassung an das Raman- Spektrum des Binders Vesticoat und an das der Bindemittelmischung 1. Die Unterschiede in der Anzahl der unpolaren Gruppen sind an der relativen Intensität der 1410 zur 1635 $\text{cm}^{-1}$ Bande klar erkennbar.....	88
Abbildung 6.7: Bild von Andruckstreifen, an denen Härtungsmessungen mittels eines Labortrockners durchgeführt wurden (Lampeneingangsleistung und Bandgeschwindigkeit angegeben). Zur Veranschaulichung wurde die Überprüfung der Härtung der Spektralfarben gewählt, um die stetige Abnahme der Abdruckqualität zu zeigen.....	90
Abbildung 7.1: Aufbau der ersten Bestrahlungsflachzellen. Mit der vertikalen Zelle wurden ca. 220 halbautomatisierte Bestrahlungshärtungen durchgeführt. ....	92
Abbildung 7.2: Schematische Zeichnung des Aufbaus einer Raman- Bestrahlungsflachzelle. Die Schichtdicke des Lackfilms ist im Vergleich zu der der Abdeckungen und dem Strahldurchmesser vergrößert dargestellt. Rot gibt die mögliche Positionsverrückung des Lasers wieder. Braun ist die wachsende Schicht dargestellt. Blau die mögliche Diffusion der Inhibitoren, etc. ....	93
Abbildung 7.3: Anpassung von Pseudo- Voigt- Funktionen, schwarz, und einer linearen Untergrundkorrektur, grün gestrichelt, an die Schwingungen der Raman- Messung des reinen Bindemittels, BM1, bei unterschiedlichen Parametern .....	93
Abbildung 7.4: Gemessene Raman- Emission zwischen 1850 $\text{cm}^{-1}$ und 1500 $\text{cm}^{-1}$ bei der Härtung der Bindemittelmischung 1. Die Abnahme der Doppelbindungsstretschwingungsbande 1635 $\text{cm}^{-1}$ , und die polarisationsbedingte, scheinbare Abnahme der Esterschwingungsbande bei 1725 $\text{cm}^{-1}$ sind klar zu erkennen. ....	95
Abbildung 7.5: Modellverläufe der Aushärtung von Schichten bis zum Erreichen eines minimalen Doppelbindungsanteils. ....	96
Abbildung 7.6: Auftragung zweier selbst limitierender Wachstumsfunktionen mit unterschiedlichen Wachstumskonstanten $k$ ( $t_{1/2}$ konstant = 5) und deren Ableitungen. Die $t$ -Werte der stärksten Krümmungsänderung der Zerfallsfunktion, die Nullstellen der dritten Ableitung $t_i$ , $t_f$ schließen der Bereich der stärksten Änderung, damit den Aushärtungsbereich ein. Zur Wahrung der Übersicht erfolgt die Darstellung dimensionslos.....	98
Abbildung 7.7: Auftragung der Doppelbindungswerte zu den berechneten Initialisierungs- und Endzeitpunkten in Abhängigkeit von dem final erreichten Doppelbindungsanteil. ....	99
Abbildung 7.8: Messung der relativen transmittierten Xenon- Blitzlichtlampenstrahlung während der Härtung der Bindemittelmischung 1. Alle erfassten Spektren sind aufgezeigt.....	100
Abbildung 7.9: Transmissionsänderung bei verschiedenen Wellenlängen einer Messung, links, und bei 500 nm verschiedener Messungen der gleichen Probe, rechts.....	100
Abbildung 7.10: Abbildung der Quarz- UV-Vis- Transmissionsflachzelle und schematische Zeichnung mit Strahlweg. Zur Veranschaulichung haben die beiden Linsen, respektive die Lichtleiter, zueinander ein leichter Versatz.....	101
Abbildung 7.11: Ortsaufgelöste Intensität der Xenon- Blitzlampe. Es sind die Mittlung der Energie des relevanten Wellenlängenbereiches zwischen 250 und 400 nm aufgetragen. Die Erfassung erfolgt durch eine 50 $\mu\text{m}$ Lochblende in je 0,5 mm x,y- Abstand.....	102
Abbildung 7.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer ohne Abdeckungen gehärteten Schicht. Die konkave Form, rechts, und die Schichtbildung in der Vergrößerung, links, ist zu erkennen. ....	103

Abbildung 7.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eine zwischen den Abdeckungen gehärteten Schicht, rechts, und das Raman- Raster einer gehärteten Schicht, links, vgl. Kapitel 7.3.2.....	104
Abbildung 7.14: Beispiel des Streumodells anhand der Verteilung von fünf Vektoren mit den Startintensitäten „9“ an 4 symmetrisch verteilten Streuern x. Zur Vereinfachung wird bei jedem Streuschritt die Intensität gleichmäßig auf den Vektor und die benachbarten Vektoren verteilt.....	104
Abbildung 7.15: Vier durchgeführte relative Streusimulationen mit dem einfachen Streumodell, vgl. Abbildung 7.14.....	105
Abbildung 7.16: Beispielanpassung einer Anstiegs- Abfall- Funktion an ausgewählte Wellenlängenverläufe, links, einer Transmissions- Bestrahlungs- Härtung von 6 wt.-% Irgacure® 651 in BM1. Rechts sind die wellenlängenabhängigen Konstanten $k$ und $t_{1/2}$ mehrerer Anpassungen aufgezeigt. ....	106
Abbildung 7.17: Beispielanpassung einer Abfall- Anstiegs- Funktion an ausgewählte Wellenlängenverläufe, links, einer Transmissions- Bestrahlungs- Härtung von 2 wt.-% Darocur® 1173 in BM1. Rechts sind die wellenlängenabhängigen Konstanten $k$ und $t_{1/2}$ mehrerer Anpassungen aufgezeigt. ....	107
Abbildung 7.18: Absorbierte Photonen der Probe Irgacure® 651 2 wt.-% , links, und der Bindemittelmischung 1, rechts.....	108
Abbildung 7.19: Bild und Strahlweg der 45°- Raman- Bestrahlungszelle. Ohne Probe wird der leicht konvergente Strahl vollständig reflektiert, mit Probe ist die Position der doppelt transmittierten Strahlung um etwa 1,4 mm relativ zur Detektionslochblende verschoben. ....	111
Abbildung 7.20 links: Spektrum der totalreflektierten Xenon- Blitzlichtlampe.; rechts: Spektrum der reflektierten Strahlung in Anwesenheit von zinkoxidhaltenden Proben. ....	112
Abbildung 7.21: Mikroskopische Aufnahme, links, und Auftragung der Reflexhöhen relativ zur Aromatenschwingung, rechts, der Bindemittelmischung 1 Schicht nach einer Raman- Härtung. ....	113
Abbildung 7.22: Raman- Emissionsspektren der Bindemittelmischung 1, die mit den unterschiedlichen Zellen mit verschiedener Mittlungszahl bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 2,2 kHz vermessen werden. ....	115
Abbildung 7.23: UV-Vis- Signalverlauf, links, bei der Härtung einer rot pigmentierten Bindemittelschicht durch mit Benzoylameisensäure modifiziertes Zinkoxid. Rechts sind die bestimmten $t_{1/2}$ - und $k$ - Werte, sowie eine Beispielanpassung gezeigt. ....	115
Abbildung 8.1: Raman- UV-Vis- Härtungen mit verschiedenen Oxosäuren modifizierter Zinkoxide in BM1. Die Impulse entsprechen den berechneten $t_i/ t_f$ Werten. In Klammern sind gegebenenfalls die $t_i/ t_f$ Werte der UV-Vis- Messungen aufgezeigt. ....	117
Abbildung 8.2: Auswahl der geometrieoptimierten Strukturen von Radikalfragmenten mit, oben, und ohne sättigenden Wasserstoff, unten. ....	119
Abbildung 8.3: Raman- UV-Vis- Härtungen einer Auswahl der mit Benzoylameisensäure modifizierten Proben. Die, aufgrund der niedrigen Viskosität, erhöhte Doppelbindungsreduktion ist klar zu erkennen. Die Impulse entsprechen den berechneten $t_i/ t_f$ Werten. In Klammern sind gegebenenfalls die $t_i/ t_f$ Werte der UV-Vis- Messungen aufgezeigt. ....	122
Abbildung 8.4: Detaillierte Untersuchung zur Frequenzabhängigkeit der Raman- UV-Vis- Härtungen bei einer optimal dispergierten mit Levulinsäure modifizierten Probe. Die Impulse entsprechen den berechneten $t_i/ t_f$ Werten. In Klammern sind gegebenenfalls die $t_i/ t_f$ Werte der UV-Vis- Messungen aufgezeigt. ....	124

Abbildung 8.5: Aushärtungsuntersuchung der BMI Proben mit unterschiedlichen klassischen Radikalstartern. Die Impulse entsprechen den berechneten $t_i/t_f$ Werten. In Klammern sind gegebenenfalls die $t_i/t_f$ Werte der UV-Vis- Messungen aufgezeigt. ....	125
Abbildung 8.6: Schematische Darstellung der Detektion der Flächen- (UV-Vis) und der Tiefenaushärtung (Raman). Mittels der roten, Pfeile sind die erfassten Aushärtungsrichtungen gekennzeichnet. Der Übersicht ist nicht maßstabsgetreu, evtl. Überlagerungen und Beugungseffekte sind unberücksichtigt. ....	127
Abbildung 9.1: Schematische Zeichnung und Bild der vollständig demontierbaren ESR- Härtingsflachzelle..	129
Abbildung 9.2: ESR- Messung der gehärteten Bindemittel. Das Auftreten sich gleichenden Radikale ist zu erkennen. Die Daten sind durch den Marker feldkorrigiert und auf die Frequenz 9,47 GHz skaliert. ....	130
Abbildung 9.3 links: ESR- Messung des reinen Bindemittels, BM1, bestrahlt mit ansteigender Intensität des Lichtes der Xenon- Bogenlampe.; rechts: ESR- Messung des gehärteten reinen Binders, Bi_PEA, nach längeren Abklingzeiten.....	131
Abbildung 9.4: ESR- Messung des gehärteten reinen Binders, BM1, mit unterschiedlicher Mikrowellenleistung. links: Nach einer Bestrahlung von 20 s mit 200 W.; rechts: Nach einer zusätzlichen Bestrahlung von 40 s mit 200 W.....	132
Abbildung 9.5: Optimierte Molekülkonfigurationen, bzw. Stereoisomere der Fortpflanzungsradikale System 1 und System 2. ....	133
Abbildung 9.6: Optimierte Molekülkonfigurationen, bzw. Stereoisomere der Mittelkettenradikale System 1 und System 2. ....	134
Abbildung 9.7: Auftragung der berechneten Kopplungen der Mittelkettenradikal System 2. ....	136
Abbildung 9.8: Auftragung der berechneten Kopplungen der Konformere der Mittelkettenradikal System 1, links, und die Isomere der Propagationsradikale System 2, rechts.....	136
Abbildung 9.9 links: Simulation an Messdaten mit 4 aufspaltenden Wasserstoffen und einem Singulett; rechts: Simulation mit den berechneten Parametern des System 2 Mittelkettenradikals. ....	138
Abbildung 9.10: ESR- Spektrum eines Quintettradikals in Lösung, Vesticoat rechts, IRR 632 links.....	139
Abbildung 9.11: Kinetische ESR- Messung einer Auswahl der reinen Binder unter Bestrahlung. Zusätzlich sind die Ausbeuten der gehärteten Schichten zu berücksichtigen. Zur Veranschaulichung sind die Dunkelphasen grau hinterlegt.....	140
Abbildung 9.12: Überlagerung der kinetischen Bestrahlungskurven der Bindemittelmessungen Bi_DTMPTA, links, und Bi_ArUA+, rechts. Die Bestrahlung erfolgt durch zwei ESR- Filter 1, vgl. Abbildung 3.11. Der Abfall der Intensität in der Dunkelphase ist klar zu erkennen.....	141
Abbildung 9.13: Schematische Reaktionsgleichung, die zur Bildung und zum Verbrauch der durch die ESR- Spektroskopie detektierbaren Radikalspezies führt. ....	141
Abbildung 9.14: Vergleich der Überlagerung der kinetischen Bestrahlungskurven der Bindemittelmischung 1, bestrahlt durch 0, 2, 3 und 6 ESR- Filter 1, vgl. Abbildung 3.11. ....	143
Abbildung 9.15: Auswahl der kinetischen Bestrahlungskurven verschiedener ZnO mit BM1, vgl. Tabelle 9.7. 145	
Abbildung 9.16: ESR- Signal eines durch ZnO(Benzoylameisensäure), links, und durch die Initiatoren Darocur® 1173 und Irgacure® 651, rechts, gehärteten Binders.....	146
Abbildung 11.1: Übersicht über die Hardware der Ansteuerung des UV-Vis- und des Raman- Spektrometers. Die Erfassung des Bereitschaft- und des Messungsspannungssignals des Raman- Spektrometers, so wie der	

Spannungsimpuls zur Freischaltung des Relais erfolgen mit einem National Instruments USB 6009 Modul. .....	155
Abbildung 11.2: Programm- und Eingabeübersicht des LabVIEW- Steuerprogramms für die wechselseitige Bestrahlung, bzw. UV-Vis- Detektion und die Raman- Messung. ....	156

## 11.7. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: GC- MS Gerätedaten und Messparameter.....	34
Tabelle 3.2: Daten des Perkin Elmer Spectrum 1000 FT- IR Spektrometers.....	35
Tabelle 3.3: Gerätespezifikationen des Multiram- Spektrometers. ....	37
Tabelle 3.4: Gerätespezifikationen des USB Multispec- Systems. ....	39
Tabelle 3.5: Grundsätzlich genutzte Messparameter des Varian- E-Line ESR- Spektrometers.....	41
Tabelle 3.6: Übersicht der im Rahmen der Arbeit genutzten Lichtquellen. ....	43
Tabelle 4.1: Bei der ZnO- Synthese eingesetzte Dotierungssalze. ....	50
Tabelle 4.2: Übersicht der Durchmesser der TEM- Messungen, vgl. Abbildung 4.7. ....	57
Tabelle 4.3: Spülschritte der Absorptionsmessungen von NPhth an TiO <sub>2</sub> - Schicht.....	62
Tabelle 4.4: Spülschritte bei der Absorption von 1·10 <sup>-x</sup> M NPhth an ZnO- Schicht. ....	63
Tabelle 4.5: Ausgewählte mittels Scherrer- Analyse bestimmter Kristallitdurchmesser. ....	65
Tabelle 5.1: Übersicht der GC- MS- Messung von bestrahltem unipolar modifiziertem Zinkoxid. ....	70
Tabelle 5.2: Bestrahlungsdaten zu Abbildung 5.8, ZnO mit Laurin-, Stearinsäure modifiziert.....	74
Tabelle 5.3: Bestrahlungsdaten zu TiO <sub>2</sub> mit Laurin- Stearinsäure modifiziert. ....	75
Tabelle 5.4: Daten der DFT- Berechnungen im Vergleich mit der Bruker EMX- Messung.....	79
Tabelle 6.1: Bindemittelübersicht und relative Flächenvergleiche der Raman- Messungen.....	87
Tabelle 6.2: IST- Härtungsmessungen von mit Benzoylameisensäure modifizierten ZnO in BM1. ....	90
Tabelle 7.1: Parameterübersicht der Anpassungsfunktion des Bindemittels BM1. ....	94
Tabelle 7.2: Aushärtungsmodell des Doppelbindungsanteils bei zwei Schichten.....	97
Tabelle 7.3: Brechungsindex und Doppelbindungsanteil der BM 1 bei unterschiedlicher Härtung. ....	102
Tabelle 7.4: Vergleich der UV-Vis- mit den Raman-, bzw. Raman- UV-Vis- Härtungen.....	107
Tabelle 8.1: Berechnete Energien der Oxosäurefragmente mit und ohne Wasserstoff. ....	119
Tabelle 8.2: Ausgewählte Ergebnisse der Härtungsmessungen, vgl. Kapitel 7.1.3. ....	121
Tabelle 8.3: Übersicht der Zinkoxidanteile in der Bindemittelmischung 1.....	124
Tabelle 8.4: Härtungsübersicht der 2 wt.-% klassischen Initiatoren in der Bindemittelmischung 1.....	126
Tabelle 9.1: <i>a</i> -Werte und Energien der Fortpflanzungsradikale. ....	133
Tabelle 9.2: <i>a</i> -Werte, Energien und Diederwinkel der Mittelkettenradikale, System 1.....	135
Tabelle 9.3: <i>a</i> -Werte, Energien und Diederwinkel der Mittelkettenradikale, System 2.....	135
Tabelle 9.4: Übersicht über die bei den ESR- Härtungen verwandten Bestrahlungszyklen. ....	139
Tabelle 9.5: Ausbeute und Restdoppelbindungsanteile der gehärteten Binder. ....	140
Tabelle 9.6: Bestrahlungen und Abklingrate <i>k</i> [V <sup>-1</sup> ] der reinen Binder .....	144
Tabelle 9.7: Bestrahlungen und Abklingrate <i>k</i> [V <sup>-1</sup> ] der Bindemittelmischung 1 mit Initiator.....	146
Tabelle 11.1: Referenz- und Messdaten von IR- bzw. Raman- aktiven Schwingungen <sup>[118]</sup> .....	157
Tabelle 11.2: Ausgewählte Eigenschaften von Zinkoxid und Titandioxid. ....	157

## 12. Literaturverzeichnis

- [1] Bundesinstitut für Risikobewertung, *Stellungnahme 028/2008 des BfR "Ersatz von Isopropylthioxanthon (ITX) in Druckfarben durch nicht bewertete Stoffe ist nicht sachgerecht"*, <http://www.bfr.bund.de/>, **2008**.
- [2] J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser Gardner Pubns, **1995**.
- [3] B. Müller, U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur, Vol. 2*, Vincentz, Coating Compendien, **2005**.
- [4] C. Decker, K. Moussa, *Photopolymerization of Multifunctional Monomers in Condensed Phase*, *Journal of Applied Polymer Science*, **34**, 1603-1618, **1987**.
- [5] G. Gozzelino, G. Malucelli, V. Lambertini, *Kinetics of acrylic films photopolymerization through analysis of the thermal curve*, *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 458-463, **2000**.
- [6] T. Göllner, H. Knapp, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, *Kontamination von Lebensmitteln mit Isopropylthioxanthon (ITX)*, [www.lgl.bayern.de/](http://www.lgl.bayern.de/), **2008**.
- [7] Bundesinstitut für Risikobewertung, *Stellungnahme Nr. 044/2005 des BfR "Bestandteile von Druckfarben in Getränken aus Kartonverpackungen"*, <http://www.bfr.bund.de/>, **2005**.
- [8] A. Gzásó, in *SIZE MATTERS "Facing the ethical challenges of nanotechnology"*, Castle of Saarbrücken, **2009**.
- [9] Z. L. S. Seow, A. S. W. Wong, V. Thavasi, R. Jose, S. Ramakrishna, G. W. Ho, *Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells*, *Nanotechnology*, **20**, **2009**.
- [10] S. Boisnic, M. C. Branchet-Gumila, C. Merial-Kieny, T. Nocera, *Efficacy of sunscreens containing pre-tocopheryl in a surviving human skin model submitted to UVA and B radiation*, *Skin Pharmacology and Physiology*, **18**, 201-208, **2005**.
- [11] C. P. Chen, P. H. Lin, L. Y. Chen, M. Y. Ke, Y. W. Cheng, J. J. Huang, *Nanoparticle-coated n-ZnO/p-Si photodiodes with improved photoresponsivities and acceptance angles for potential solar cell applications*, *Nanotechnology*, **20**, **2009**.
- [12] J. Winkler, U. Zorll, *Titandioxid*, Vincentz, **2003**.
- [13] SIGMA-ALDRICH Corporation, *SIGMA-ALDRICH Corporation, SICHERHEITSDATENBLATT ZnO*, [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), **2009**.
- [14] J. G. Wallenborn, J. K. Mcgee, M. C. Schladweiler, A. D. Ledbetter, U. P. Kodavanti, *Systemic translocation of particulate matter-associated metals following a single intratracheal instillation in rats*, *Toxicological Sciences*, **98**, 231-239, **2007**.
- [15] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, *Chemical Reviews*, **95**, 69-96, **1995**.
- [16] L. Amalric, C. Guillard, P. Pichat, *Use of Catalase and Superoxide-Dismutase to Assess the Roles of Hydrogen-Peroxide and Superoxide in the TiO<sub>2</sub> or ZnO Photocatalytic Destruction of 1,2-Dimethoxybenzene in Water*, *Research on Chemical Intermediates*, **20**, 579-594, **1994**.
- [17] E. R. Carraway, A. J. Hoffman, M. R. Hoffmann, *Photocatalytic Oxidation of Organic-Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids*, *Environmental Science & Technology*, **28**, 786-793, **1994**.

- [18] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi, M. Anpo, *Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*, Journal of Synchrotron Radiation, 6, 451-452, **1999**.
- [19] S. Amemiya, *Titanium-Oxide Photocatalyst*, Three Bond Technical News Issued Janu, 62, **2004**.
- [20] M. Anpo, *Utilization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in green chemistry*, Pure and Applied Chemistry, 72, 1265-1270, **2000**.
- [21] M. Anpo, N. Aikawa, S. Kodama, Y. Kubokawa, *Photocatalytic Hydrogenation of Alkynes and Alkenes with Water over TiO<sub>2</sub>. Hydrogenation Accompanied by Bond Fission*, Journal of Physical Chemistry, 88, 2569-2572, **1984**.
- [22] M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, *Photocatalytic Hydrogenation of Alkynes and Alkenes with Water over TiO<sub>2</sub> - Pt-Loading Effect on the Primary Processes*, Journal of Physical Chemistry, 88, 3998-4000, **1984**.
- [23] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *Photocatalytic Hydrogenation of CH<sub>3</sub>CCH with H<sub>2</sub>O on Small-Particle TiO<sub>2</sub> - Size Quantization Effects and Reaction Intermediates*, Journal of Physical Chemistry, 91, 4305-4310, **1987**.
- [24] O. I. Micic, Y. N. Zhang, K. R. Cromack, A. D. Trifunac, M. C. Thurnauer, *Trapped Holes on TiO<sub>2</sub> Colloids Studied by Electron-Paramagnetic-Resonance*, Journal of Physical Chemistry, 97, 7277-7283, **1993**.
- [25] A. J. Hoffman, G. Mills, H. Yee, M. R. Hoffmann, *Q-Sized CdS - Synthesis, Characterization, and Efficiency of Photoinitiation of Polymerization of Several Vinylic Monomers*, Journal of Physical Chemistry, 96, 5546-5552, **1992**.
- [26] D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *Charge Carrier Dynamics at TiO<sub>2</sub> Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes*, Journal of Physical Chemistry B, 101, 4265-4275, **1997**.
- [27] D. Bahnemann, A. Henglein, L. Spanhel, *Detection of the Intermediates of Colloidal TiO<sub>2</sub>-Catalyzed Photoreactions*, Faraday Discussions, 151-163, **1984**.
- [28] F. Mahdavi, T. C. Bruton, Y. Z. Li, *Photoinduced Reduction of Nitro-Compounds on Semiconductor Particles*, Journal of Organic Chemistry, 58, 744-746, **1993**.
- [29] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, *Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts*, Applied Catalysis a-General, 325, 1-14, **2007**.
- [30] W. Y. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO<sub>2</sub> Particles*, Angewandte Chemie-International Edition in English, 33, 1091-1092, **1994**.
- [31] X. B. Chen, Y. B. Lou, S. Dayal, X. F. Qiu, R. Krolicki, C. Burda, C. F. Zhao, J. Becker, *Doped semiconductor nanomaterials*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 1408-1420, **2005**.
- [32] M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi, M. Matsuoka, *The preparation and characterization of highly efficient titanium oxide-based photo-functional materials*, Annual Review of Materials Research, 35, 1-27, **2005**.
- [33] L. Q. Jing, D. J. Wang, B. Q. Wang, S. D. Li, B. F. Xin, H. G. Fu, J. Z. Sun, *Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles*, Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 244, 193-200, **2006**.
- [34] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *Catalysis with TiO<sub>2</sub>/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration*, Journal of the American Chemical Society, 126, 4943-4950, **2004**.



- [35] M. R. S. John, A. J. Furgala, A. F. Sammells, *Hydrogen Generation by Photocatalytic Oxidation of Glucose by Platinized N-TiO<sub>2</sub> Powder*, Journal of Physical Chemistry, 87, 801-805, **1983**.
- [36] M. Kawai, T. Kawai, S. Naito, K. Tamaru, *The Mechanism of Photocatalytic Reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> - Production of H<sub>2</sub> and Aldehyde from Gaseous Alcohol and Water*, Chemical Physics Letters, 110, 58-62, **1984**.
- [37] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution*, Journal of Applied Physics, 83, 2104-2111, **1998**.
- [38] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, 48, 53-229, **2003**.
- [39] M. Vallet-Regi, J. Pena, A. Martinez, J. M. Gonzalezcalbet, *Influence of the Synthetic Method on the TiO<sub>2</sub> Texture*, Solid State Ionics, 63-5, 201-206, **1993**.
- [40] D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann, *Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study*, Journal of Physical Chemistry, 91, 3789-3798, **1987**.
- [41] D. Kaneko, H. Shouji, T. Kawai, K. Kon-No, *Synthesis of ZnO particles by ammonia-catalyzed hydrolysis of zinc dibutoxide in nonionic reversed micelles*, Langmuir, 16, 4086-4089, **2000**.
- [42] T. Kawano, H. Imai, *Fabrication of ZnO nanoparticles with various aspect ratios through acidic and basic routes*, Crystal Growth & Design, 6, 1054-1056, **2006**.
- [43] P. Stefchev, V. Blaskov, M. Machkova, P. Vitanov, V. Kozhukharov, *Synthesis and characterization of high dispersed TiO<sub>2</sub>*, International Journal of Inorganic Materials, 3, 531-536, **2001**.
- [44] Y. Zhou, M. Antonietti, *Synthesis of very small TiO<sub>2</sub> nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates*, Journal of the American Chemical Society, 125, 14960-14961, **2003**.
- [45] D. Qian, J. Z. Jiang, P. L. Hansen, *Preparation of ZnO nanocrystals via ultrasonic irradiation*, Chemical Communications, 1078-1079, **2003**.
- [46] A. Mills, S. LeHunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 108, 1-35, **1997**.
- [47] M. T. Colomer, M. J. Velasco, J. R. Jurado, *Synthesis and thermal evolution of TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> xerogels*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 39, 211-222, **2006**.
- [48] A. B. Djurisic, Y. H. Leung, *Optical properties of ZnO nanostructures*, Small, 2, 944-961, **2006**.
- [49] X. Chen, S. S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications*, Chemical Reviews, 107, 2891-2959, **2007**.
- [50] A. J. Hoffman, H. Yee, G. Mills, M. R. Hoffmann, *Photoinitiated Polymerization of Methyl-Methacrylate Using Q-Sized ZnO Colloids*, Journal of Physical Chemistry, 96, 5540-5546, **1992**.
- [51] V. Khrenov, M. Klapper, M. Koch, K. Mullen, *Surface functionalized ZnO particles, designed for the use in the transparent nanocomposites*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 230, U3649-U3650, **2005**.
- [52] N. Lu, X. D. Lu, X. Jin, C. L. Lu, *Preparation and characterization of UV-curable ZnO/polymer nanocomposite films*, Polymer International, 56, 138-143, **2007**.

- [53] B. Kraeutler, C. D. Jaeger, A. J. Bard, *Direct Observation of Radical Intermediates in Photo-Kolbe Reaction - Heterogeneous Photocatalytic Radical Formation by Electron-Spin Resonance*, Journal of the American Chemical Society, *100*, 4903-4905, **1978**.
- [54] B. Kraeutler, H. Reiche, A. J. Bard, R. G. Hocker, *Initiation of Free-Radical Polymerization by Heterogeneous Photocatalysis at Semiconductor Powders*, Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, *17*, 535-538, **1979**.
- [55] D. Yang, X. Y. Ni, W. K. Chen, Z. Weng, *The observation of photo-Kolbe reaction as a novel pathway to initiate photocatalytic polymerization over oxide semiconductor nanoparticles*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, *195*, 323-329, **2008**.
- [56] C. Damm, *An acrylate polymerisation initiated by iron doped titanium dioxide*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, *181*, 297-305, **2006**.
- [57] C. Damm, D. Voltzke, H. P. Abicht, G. Israel, *Influence of the properties of TiO<sub>2</sub> particles on a photocatalytic acrylate polymerisation*, Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, *174*, 171-179, **2005**.
- [58] E. Geiter, H. Schmidt, in *DE000019726829A1* (Ed.: I. f. N. M. g. GmbH), Germany, **1999**.
- [59] C. Decker, *Light-induced crosslinking polymerization*, Polymer International, *51*, 1141-1150, **2002**.
- [60] M. M. Reis, M. Uliana, C. Sayer, P. H. H. Araujo, R. Giudici, *Monitoring emulsion homopolymerization reactions using FT-Raman spectroscopy*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, *22*, 61-74, **2005**.
- [61] T. Scherzer, S. Muller, R. Mehnert, A. Volland, H. Lucht, *Process control in UV curing: In-line, monitoring of the acrylate conversion by near-infrared spectroscopy*, Jct Coatingtech, *3*, 30-37, **2006**.
- [62] F. G. Benicio, M. T. Tavares Pacheco, M. R. Rodrigues, A. B. Villaverde, E. Munin, L. Silveira, R. A. Zangaro, *Near infrared Raman spectroscopy system for real time monitoring of fast processes: A resin composite photopolymerization application*, Instrumentation Science & Technology, *35*, 609-617, **2007**.
- [63] G. R. Powell, P. A. Crosby, D. N. Waters, C. M. France, R. C. Spooncer, G. F. Fernando, *In-situ cure monitoring using optical fibre sensors - a comparative study*, Smart Materials & Structures, *7*, 557-568, **1998**.
- [64] M. Skrifvars, P. Niemela, R. Koskinen, O. Hormi, *Process cure monitoring of unsaturated polyester resins, vinyl ester resins, and gel coats by Raman spectroscopy*, Journal of Applied Polymer Science, *93*, 1285-1292, **2004**.
- [65] G. Mailhot, J. L. Philippart, M. Bolte, *Raman-Spectroscopy - an Original and Nondestructive Method to Determine the Rate of Polymerization Photoinitiated by Laser-Beam*, Polymer Communications, *32*, 229-231, **1991**.
- [66] O. Elizalde, J. R. Leiza, J. M. Asua, *On-line monitoring of all-acrylic emulsion polymerization reactors by Raman spectroscopy*, Macromolecular Symposia, *206*, 135-148, **2004**.
- [67] S. Higuchi, T. Hamada, Y. Gohshi, *Examination of the photochemical curing and degradation of oil paints by laser Raman spectroscopy*, Applied Spectroscopy, *51*, 1218-1223, **1997**.
- [68] E. Selli, C. Oliva, *Electron paramagnetic resonance (EPR) and electron and nuclear double resonance (ENDOR) characterization of radicals produced during the photopolymerization of multifunctional (meth)acrylate monomers*, Macromolecular Chemistry and Physics, *196*, 4129-4138, **1995**.
- [69] M. E. Best, P. H. Kasai, *Electron spin resonance study of radicals in photopolymerized di(meth)acrylate network*, Macromolecules, *22*, 2622-2627, **1989**.

- [70] H. Yamazoe, P. B. Zetterlund, B. Yamada, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Free-radical bulk polymerization of styrene: ESR and near-infrared spectroscopic study of the entire conversion range*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **202**, 824-829, **2001**.
- [71] B. C. Gilbert, J. R. L. Smith, E. C. Milne, A. C. Whitwood, P. Taylor, *Kinetic and Structural EPR Studies of Radical Polymerization - Monomer, Dimer, Trimer and Midchain Radicals Formed Via the Initiation of Polymerization of Acrylic-Acid and Related-Compounds with Electrophilic Radicals (Center-Dot-OH, SO<sub>4</sub> Radical-Ion and Cl<sub>2</sub> Radical-Ion)*, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 1759-1769, **1994**.
- [72] H. R. Chang, H. Y. Parker, D. G. Westmoreland, *Continuous ESR Measurement of Propagating Free-Radical Concentrations for Batch Emulsion Polymerization of Methyl-Methacrylate*, *Macromolecules*, **25**, 5557-5558, **1992**.
- [73] E. Selli, C. Oliva, G. Termignone, *EPR/ENDOR Characterization of Radicals Produced in the Photopolymerization of a Dimethacrylate Monomer*, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **90**, 1967-1972, **1994**.
- [74] C. Oliva, I. R. Bellobono, R. Morelli, *Dynamic effects affecting the EPR spectra of radicals trapped in photopolymerized multifunctional acrylate monomers*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 215-217, **1999**.
- [75] S. Zhu, Y. Tian, A. E. Hamielec, D. R. Eaton, *Radical Trapping and Termination in Free-Radical Polymerization of MMA*, *Macromolecules*, **23**, 1144-1150, **1990**.
- [76] E. Selli, C. Oliva, A. Giussani, *Electron-Paramagnetic-Resonance Characterization and Thermal Decay of Radicals Trapped in a Photopolymerized Triacrylate Monomer*, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **89**, 4215-4219, **1993**.
- [77] S. E. Bresler, E. N. Kazbekov, V. N. Shadrin, *Study of Radical Polymerization by Means of ESR .2. Homogeneous Polymerization of Methyl-Methacrylate and Vinyl-Acetate*, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, **175**, 2875-2880, **1974**.
- [78] H. Weller, *Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül*, *Angewandte Chemie*, **105**, 43-55, **1993**.
- [79] F. Caruso, *Colloids and Colloid Assemblies*, Wiley-VCH, **2004**.
- [80] G. Schmid, *Nanoparticles, Vol. 4*, Wiley-VCH, **2006**.
- [81] L. E. Brus, *Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State*, *Journal of Chemical Physics*, **80**, 4403-4409, **1984**.
- [82] N. S. Pesika, Z. S. Hu, K. J. Stebe, P. C. Searson, *Quenching of growth of ZnO nanoparticles by adsorption of octanethiol*, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 6985-6990, **2002**.
- [83] K. Kobayakawa, Y. Nakazawa, M. Ikeda, Y. Sato, A. Fujishima, *Influence of the Density of Surface Hydroxyl-Groups on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Activities*, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, **94**, 1439-1443, **1990**.
- [84] B. Andress, *Über die Lumineszenz Und Absorption Von ZnO-Kristallen*, *Zeitschrift Fur Physik*, **70**, 1-21, **1962**.
- [85] D. Hahn, R. Nink, *Zur grünen Lumineszenz des Zinkoxyds .I. Thermolumineszenz*, *Physik der kondensierten Materie*, **3**, 311-322, **1965**.
- [86] C. Solbrig, *Dependence of Emission Spectrum of Bound Excitons in Zinc Oxide Crystals on Temperature and Uniaxial Stress*, *Zeitschrift Fur Physik*, **211**, 429-451, **1968**.

- [87] H. Priller, M. Decker, R. Hauschild, H. Kalt, C. Klingshirn, *Macroscopic energy transport in ZnO monitored by spatiotemporally resolved luminescence*, Applied Physics Letters, **86**, **2005**.
- [88] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis*, Journal of Applied Physics, **84**, 2287-2294, **1998**.
- [89] Z. G. Wang, X. T. Zu, H. J. Yu, X. He, S. Zhu, Q. M. Wei, L. M. Wang, *Blue luminescence from poly(methyl methacrylate) modified ZnO and anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared using gamma radiation*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, **250**, 196-200, **2006**.
- [90] H. M. Xiong, Z. D. Wang, D. P. Liu, J. S. Chen, Y. G. Wang, Y. Y. Xia, *Bonding polyether onto ZnO nanoparticles: An effective method for preparing polymer nanocomposites with tunable luminescence and stable conductivity*, Advanced Functional Materials, **15**, 1751-1756, **2005**.
- [91] A. B. Djuricic, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. G. Rao, W. K. Chan, H. T. Lui, C. Surya, *Photoluminescence and electron paramagnetic resonance of ZnO tetrapod structure*, Advanced Functional Materials, **14**, 856-864, **2004**.
- [92] J.-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, E. Bescher, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State*, Wiley, **2000**.
- [93] A. C. Dodd, A. J. McKinley, M. Saunders, T. Tsuzuki, *Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide*, Journal of Nanoparticle Research, **8**, 43-51, **2006**.
- [94] C. Gellermann, T. Ballweg, H. Wolter, *Herstellung von funktionalisierten oxidischen Nano- und Mikropartikeln und deren Verwendung* Chemie Ingenieur Technik, **79**, 233-240, **2007**.
- [95] J. Park, K.-J. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*, nature materials, **3**, 801-805, **2004**.
- [96] H. Erbring, *Wolfgang Ostwald*, Colloid & Polymer Science, **115**, **1949**.
- [97] F. H. Müller, *Wolfgang Ostwald zum Gedenken*, Colloid & Polymer Science, **201**, **1965**.
- [98] H. Kaden, *Symposium "100 Jahre Ostwaldsche Stufenregel"* Zeitschrift für Geschichte der Wissenschaften, Technik und Medizin, **6**, **1998**.
- [99] V. A. Yasir, P. N. MohanDas, K. K. M. Yusuff, *Preparation of high surface area TiO<sub>2</sub> (anatase) by thermal hydrolysis of titanyl sulphate solution*, International Journal of Inorganic Materials, **3**, 593-596, **2001**.
- [100] G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization, Vol. 2*, Elsevier B.V. , **2006**.
- [101] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Vol. 5*, Wiley-VCH, **2004**.
- [102] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen, Vol. 3*, Spektrum Akademischer Verlag, **2004**.
- [103] H.-G. Elias, *Makromoleküle 1. , Vol. 6*, Wiley-VCH, **1990**.
- [104] M. Schmitt, *Synthese und Charakterisierung von fluoreszenzmarkierten Kolloiden in flüssigkeitsähnlich geordneten Matrices*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2006**.
- [105] J. Sherman, W. J. Morrison, *Simplified Procedures for Fitting a Gompertz Curve and a Modified Exponential Curve*, Journal of the American Statistical Association, **45**, 87-97, **1950**.

- [106] D. C. Bardos, *Probabilistic Gompertz model of irreversible growth*, Bulletin of Mathematical Biology, 67, 529-545, **2005**.
- [107] P. P. Banada, Y. S. Liu, L. J. Yang, R. Bashir, A. K. Bhunia, *Performance evaluation of a low conductive growth medium (LCGM) for growth of healthy and stressed Listeria monocytogenes and other common bacterial species*, International Journal of Food Microbiology, 111, 12-20, **2006**.
- [108] J. W. Vaupel, Yashin A. I., *Some Surprising Effects of Selection on Population Dynamics*, The American Statistician, 39, 176-185, **1985**.
- [109] J. R. Carey, P. Liedo, D. Orozco, J. W. Vaupel, *Slowing of Mortality-Rates at Older Ages in Large Medfly Cohorts*, Science, 258, 457-461, **1992**.
- [110] S. Murabayashi, M. Shiotani, J. Sohma, *2,4,6-Tri-Tert-Butylnitrosobenzene as a Spin Trap and an Electron and Hole Scavenger in a 3-Methylpentane Matrix*, Journal of Physical Chemistry, 83, 844-849, **1979**.
- [111] S. Terabe, R. Konaka, *Spin Trapping by Use of Nitroso-Compounds .4. Electron-Spin Resonance Studies on Oxidation with Nickel Peroxide*, Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, 2163-2172, **1972**.
- [112] S. Terabe, R. Konaka, *Spin Trapping by Use of Nitroso-Compounds .7. Beta-Fluorine Splitting Constants in Nitroxides*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 46, 825-829, **1973**.
- [113] S. Terabe, R. Konaka, *Spin Trapping by Use of Nitroso-Compounds .5. "2,4,6-Tri-Tert-Butyl-Nitrosobenzene - New Type of Spin-Trapping Reagent"*, Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, 369-374, **1973**.
- [114] B. Yamada, E. Yoshikawa, T. Otsu, *Observation of Steric Effect in Radical Polymerization of Dialkyl Fumarates by Spin Trapping with 2,4,6-Tri-Tert-Butylnitrosobenzene*, Polymer, 33, 3245-3251, **1992**.
- [115] S. Terabe, R. Konaka, *Spin Trapping of Short-Lived Free Radicals by Use of 2,4,6-Tri-Tert-Butylnitrosobenzene*, Journal of the American Chemical Society, 93, 4306-8, **1971**.
- [116] B. Yamada, M. Fujity, K. Sakamoto, T. Otsu, *Spin-Trapping of Propagating Radicals with 2,4,6-Tri-Tert-Butyl-1-Nitrosobenzene in Radical Polymerization Initiated with Di-Tert-Butyl Hyponitrite*, Polymer Bulletin, 33, 309-316, **1994**.
- [117] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2 ed., Elsevier Inc., **2003**.
- [118] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, vieweg, **1995**.
- [119] H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*, Vol. 3, VCH, **1996**.
- [120] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies "Table and Charts"*, Vol. 2, Wiley, **1994**.
- [121] L. Lessinger, *Morse Oscillators, Birge Spomer Extrapolation, and the Electronic Absorption-Spectrum of I<sub>2</sub>*, Journal of Chemical Education, 71, 388-391, **1994**.
- [122] I. J. McNaught, *The Electronic-Spectrum of Iodine Revisited*, Journal of Chemical Education, 57, 101-105, **1980**.
- [123] P. C. Schmidt, K. G. Weil, *Atom- und Molekülbau*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, **1982**.
- [124] S. S. Lau, J. Right, K. Stavens, J. Whitaker, Z. Lui, L. J., *"Do-it-yourself" Attenuated Total Reflectance Cell Designed and Constructed in a Laboratory Course: A Versatile and Economical Alternative to Commercial Designs*, Chem. Edu, 2, 1-16, **1997**.
- [125] R. Lenk, W. Gellert, *Brockhaus abc Physik*, WEB F.A. Brockhaus Verlag Leipzig, **1973**.

- [126] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Vol. 3, de Gruyter, **2003**.
- [127] R. Krimse, J. J. Stauch, *ESR-Spektroskopie "Anwendung in der Chemie"*, Akad. Ver. Berlin WTB, **1985**.
- [128] G. Jeschke, H. W. Spiess, *Skript - Einführung in die ESR-Spektroskopie*, **1998**.
- [129] L. A. Blumenfeld, V. V. Voevodski, A. G. Semenov, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, Wiley, **1974**.
- [130] H. Blok, J. A. J. M. Disselhorst, H. van der Meer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, *CW and Pulsed EPR and ENDOR Spectroscopy at 275 GHz*, Bruker Biospin, **2006**.
- [131] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons, **1994**.
- [132] J. Pople, *The Official Gaussian Website*, <http://www.gaussian.com/>, **2009**.
- [133] N. L. Allinger, U. Burkert, S. Profeta, *Ab initio Calculations of the Rotational Potential Functions for Propylamine and Ethylmethanamine*, Journal of Computational Chemistry, *1*, 281-284, **1980**.
- [134] V. Barone, *In Recent Advances in Density Functional Methods*, Vol. 1, World Scientific Publ. Co., Singapore, **1996**.
- [135] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Vol. 3, Wiley-VCH, **2001**.
- [136] J. Wagner, *Particle-Sizing by Dynamic Light-Scattering*, Chemie Ingenieur Technik, *58*, 578-583, **1986**.
- [137] J. Wagner, W. Härtl, H. Walderhaug, *Long time self-diffusion in suspensions of highly charged colloids: A comparison between pulsed field gradient NMR and Brownian dynamics*, Journal of Chemical Physics, *114*, 975-983, **2001**.
- [138] J. Wagner, *Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Suspensionen hochgeladener und magentischer Kolloide*, Habilitationsschrift - Physikalische Chemie - Universität des Saarlandes, **2008**.
- [139] K. Urban, C. M. Schneider, T. Brückel, S. Blügel, K. Tillmann, W. Schweika, M. Lentzen, L. Baumgarten, *Probing the Nanoworld*, Forschungszentrum Jülich GmbH, **2007**.
- [140] H. Natter, M. Schmelzer, M. S. Löffler, R. Hempelmann, *In-situ X-ray crystallite growth study on nanocrystalline Fe*, Materials Science Forum, *343-346*, 683-688, **2000**.
- [141] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic, *Chemical and microstructural properties of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel procedure*, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, *47*, 33-40, **1997**.
- [142] L. Spiess, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Methoden der Röntgenbeugung Vol. 2*, Vieweg+Teubner, **2009**.
- [143] C. Lehner, *Workshop: Dispersive und FT- Raman- Spektroskopie*, Bruker optics, **2009**.
- [144] Tec5 AG, *Bedienungsanleitung und Dokumente - MultiSpec/USB*, **2008**.
- [145] Customer Service, Perkin Elmer, *GENERAL INFORMATION "1100 Series short arc flashlamps"*, <http://optoelectronics.perkinelmer.com/>, **2009**.
- [146] S. C. Liufu, H. N. Mao, Y. P. Li, *Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension*, Journal of Colloid and Interface Science, *281*, 155-163, **2005**.
- [147] G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, *Effect of particle size on the reactivity of quantum size ZnO nanoparticles and charge-transfer dynamics with adsorbed catechols*, Langmuir, *19*, 3006-3012, **2003**.

- [148] Z. Kasarevic-Popovic, D. Behar, J. Rabani, *Role of excess electrons in TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with Pt in reduction reactions studied in radiolysis of aqueous solutions*, Journal of Physical Chemistry B, 108, 20291-20295, **2004**.
- [149] A. A. Vinokurov, L. E. Derlyukova, V. V. Ganin, *The Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dopants on Electrophysical and Sorption Properties of ZnO*, Russian Chemical Bulletin, 42, 1137-1140, **1993**.
- [150] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Atom transfer radical polymerization*, Chemical Reviews, 101, 2921-2990, **2001**.
- [151] C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *Atom transfer radical polymerization synthesis and magnetic characterization of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polystyrene core/shell nanoparticles*, Journal of the American Chemical Society, 124, 14312-14313, **2002**.
- [152] O. V. Makarova, T. Rajh, M. C. Thurnauer, A. Martin, P. A. Kemme, D. Cropek, *Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene*, Environmental Science & Technology, 34, 4797-4803, **2000**.
- [153] A. D. Roddick-Lanzilotta, A. J. McQuillan, *An in situ infrared spectroscopic study of glutamic acid and of aspartic acid adsorbed on TiO<sub>2</sub>: Implications for the biocompatibility of titanium*, Journal of Colloid and Interface Science, 227, 48-54, **2000**.
- [154] S. C. Liufu, H. N. Xiao, Y. P. Li, *Effect of MA-Na copolymer adsorption on the colloidal stability of nano-sized ZnO suspension*, Materials Letters, 59, 3494-3497, **2005**.
- [155] M. D. L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira, *Chemical stability of doped ZnO thin films*, Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 11, 1-5, **2000**.
- [156] K. D. Dobson, P. A. Connor, A. J. McQuillan, *Monitoring hydrous metal oxide surface charge and adsorption by STIRS*, Langmuir, 13, 2614-2616, **1997**.
- [157] H.-J. Hübschmann, *Handbuch der GC/MS*, VCH, **1996**.
- [158] H. Budzikiewicz, *"Massenspektroskopie" Vol. 2*, Taschentext **1980**.
- [159] S. Moribe, T. Ikoma, K. Akiyama, Q. W. Zhang, F. Saito, S. Tero-Kubota, *EPR study on paramagnetic species in nitrogen-doped ZnO powders prepared by a mechanochemical method*, Chemical Physics Letters, 436, 373-377, **2007**.
- [160] T. Matsumoto, Y. Murakami, Y. Takasu, *Photochromism of titanium oxide gels prepared by the salt-catalytic sol-gel process*, Chemistry Letters, 348-349, **2000**.
- [161] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders*, Journal of Applied Physics, 79, 7983-7990, **1996**.
- [162] J. M. Coronado, A. J. Maira, J. C. Conesa, K. L. Yeung, V. Augugliaro, J. Sorie, *EPR Study of the Surface Characteristic of Nanostructured TiO<sub>2</sub> under UV Irradiation*, Langmuir, 17, 5368-5374, **2001**.
- [163] C. P. Kumar, N. O. Gopal, T. C. Wang, M. S. Wong, S. C. Ke, *EPR investigation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with temperature-dependent properties*, Journal of Physical Chemistry B, 110, 5223-5229, **2006**.
- [164] W. C. Weast, S. M. Selby, I. S. Sunshine, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **1973-1974**.
- [165] T. Kaiser, *Zur Photochemie aliphatischer Carbonsäuren und Ester in Lösung*, **1979**.
- [166] A. Hallén, *Gompertz law and aging as exclusion effects*, Biogerontology, 8, 605-612, **2007**.

- [167] S. K. Hu, X. S. Wu, D. C. Neckers, *Methyl phenylglyoxylate as a photoinitiator*, *Macromolecules*, 33, 4030-4033, **2000**.
- [168] C. Chatgililoglu, D. Crich, M. Komatsu, I. Ryu, *Chemistry of acyl radicals*, *Chemical Reviews*, 99, 1991-2069, **1999**.
- [169] Y. Tian, S. Zhu, A. E. Hamielec, D. B. Fulton, D. R. Eaton, *Conformation, Environment and Reactivity of Radicals in Copolymerization of Methyl-Methacrylate Ethylene-Glycol Dimethacrylate*, *Polymer*, 33, 384-390, **1992**.
- [170] S. Kobatake, B. Yamada, *Severely Hindered Propagation and Termination Allowing Radical Polymerization of  $\alpha$ -Substituted Acrylate Bearing a Bis(carbomethoxy)ethyl Group*, *Macromolecules*, 28, 4047-4054, **1995**.
- [171] J. Barton, V. Juranicova, *Partitioned Polymerization .5. Emulsion Polymerization of Methyl-Methacrylate and Styrene Initiated by Ammonium Peroxodisulfate and Dibenzoyl Peroxide in the Presence and or Absence of Fremys Salt*, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 12, 669-673, **1991**.
- [172] OriginLab Corporation, Origin 6.1G v6.1057 ed., **2000**.
- [173] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung, Vol. 2*, taschentext, **1983**.
- [174] L. Bergman, X. B. Chen, J. Huso, J. L. Morrison, H. Hoeck, *Raman scattering of polar modes of ZnO crystallites*, *Journal of Applied Physics*, 98, 4, **2005**.
- [175] R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur Werkstofftechnik*, 3 ed., Vieweg+Teubner Verlag, **2006**.
- [176] R. G. Heideman, P. V. Lambeck, J. G. E. Gardeniers, *High quality ZnO layers with adjustable refractive indices for integrated optics applications*, *Optical Materials*, 4, 741-755, **1995**.
- [177] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3 ed., deGruyter, **1994**.
- [178] R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. G. Wang, M. J. Callahan, *Temperature dependence of raman scattering in ZnO*, *Physical Review B*, 75, 11, **2007**.
- [179] Sigma-Aldrich Corporation, <http://www.sigmaaldrich.com>, **2009**.