

Stefan Pieke

**Experimentelle
Untersuchungen zur
effizienten Vernetzung
von Oberflächen-
beschichtungen mit
UV-Strahlung**



Scientific
Publishing

Stefan Pieke

**Experimentelle Untersuchungen zur effizienten Vernetzung
von Oberflächenbeschichtungen mit UV-Strahlung**

Experimentelle Untersuchungen zur effizienten Vernetzung von Oberflächenbeschichtungen mit UV-Strahlung

von
Stefan Pieke

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH),
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2009

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2010
Print on Demand

ISBN 978-3-86644-452-2

Experimentelle Untersuchungen zur effizienten Vernetzung von Oberflächenbeschichtungen mit UV-Strahlung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS
von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Stefan Pieke
geb. in Ludwigshafen am Rhein

| | |
|-----------------------------|---------------------------|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 19.10.2009 |
| Hauptreferent: | Prof. Dr.-Ing. W. Heering |
| Korreferent: | Prof. Dr.-Ing. M. Kind |

Karlsruhe 2009

Dank

Diese Arbeit entstand am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in der Arbeitsgruppe Plasma- und UV-Technologien unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Heering.

Große Teile der Arbeit wurden durch die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung im Rahmen des Verbundprojektes "Dekorative und kratzfeste UV-Lackschichten mit reduzierter Schichtdicke" - Förderkennzeichen 01RC0406 - ermöglicht.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Heering, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die wissenschaftlichen Freiheiten bei der Ausgestaltung dieser Arbeit.

Einen beachtlichen Anteil an der Arbeit trägt Dr. rer. nat. Rainer Bornemann, der mich in die Tiefen der Ramanspektroskopie einführte und auch bei allen chemischen Fragestellungen immer ein offenes Ohr hatte.

Philipp Rabel und Sebastian Seelmann danke ich für die Unterstützung bei der Präparation und der zeitaufwendigen Vermessung einer nicht zählbaren Anzahl von Proben.

Mit meinen Kollegen und speziell mit der "Kaffeerunde" konnte ich jederzeit die abstrusesten Ideen kontrovers diskutieren, wodurch einige interessante Ideen geboren oder auch verworfen wurden - auch hierfür vielen Dank.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau für die endlosen Korrekturen, wodurch die sprachliche Erstfassung dieser Arbeit in eine lesbare Version überführt werden konnte.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abbildungsverzeichnis | vii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Grundlagen der Photopolymerisation | 5 |
| 2.1 Kationische Polymerisation | 9 |
| 2.2 Radikalische Polymerisation | 9 |
| 2.2.1 Zusammensetzung von UV-Lacken | 10 |
| 2.2.1.1 Bindemittel | 10 |
| 2.2.1.2 Reaktivverdünner | 12 |
| 2.2.1.3 Pigmente und Additive | 13 |
| 2.2.1.4 Photoinitiatoren | 14 |
| 2.2.2 Polymerisationsverlauf | 17 |
| 2.2.2.1 Radikalbildung | 18 |
| 2.2.2.2 Konkurrenzprozesse der Radikalbildung | 21 |
| 2.3 Diffusion von Sauerstoff | 23 |
| 3 Prüfmethoden zur Bestimmung der Qualität von Oberflächen | 29 |
| 3.1 Standardisierte Prüfmethoden | 30 |
| 3.1.1 Pendelhärte | 30 |
| 3.1.2 Gitterschnitt | 32 |
| 3.1.3 Salznebelprüfung | 33 |
| 3.1.4 Universalhärte | 34 |
| 3.2 Optische Prüfmethoden | 35 |
| 3.2.1 UV-VIS-Spektroskopie | 36 |
| 3.2.2 Infrarotspektroskopie | 40 |
| 3.2.3 ATR-Spektroskopie | 44 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.3 | Ramanspektroskopie | 47 |
| 3.3.1 | Ramanstreuung | 48 |
| 3.3.2 | Ramanstreuung an TPGDA | 51 |
| 3.3.3 | Konfokales Mikroskop | 53 |
| 3.3.3.1 | Tiefenauflösung | 55 |
| 3.3.3.2 | Fokusverschiebung | 58 |
| 3.3.3.3 | Fokuspunktaufweitung | 59 |
| 4 | Experimentelle Untersuchungen | 63 |
| 4.1 | Applikationstechnik | 63 |
| 4.1.1 | Lackauftrag | 63 |
| 4.1.1.1 | Tauchlackierung | 64 |
| 4.1.1.2 | Pulverbeschichtung | 64 |
| 4.1.1.3 | Spritzbeschichtung | 65 |
| 4.1.1.4 | Rakelauftrag | 66 |
| 4.1.2 | Bestrahlungseinrichtungen | 67 |
| 4.1.2.1 | Laborbestrahlungseinrichtung | 69 |
| 4.1.3 | Bestrahlungskammer | 71 |
| 4.2 | Messaufbau | 72 |
| 4.3 | Datenauswertung | 76 |
| 5 | Ergebnisse | 83 |
| 5.1 | Nachweis von Sauerstoff | 83 |
| 5.2 | Reduktion der Bestrahlungsstärke unter inerten Bedingungen | 86 |
| 5.3 | Wellenlängenabhängige Umsetzung | 88 |
| 5.3.1 | Kurzwellige UV-Strahlung | 89 |
| 5.3.2 | Langwellige UV-Strahlung | 91 |
| 5.4 | Einfluss der Formulierung | 93 |
| 5.4.1 | Photoinitiatormenge | 94 |
| 5.4.2 | Variation des Photoinitiators | 96 |
| 5.5 | Einfluss der Temperatur | 101 |
| 5.6 | Einfluss der Dosis | 106 |
| 5.6.1 | Inert | 107 |
| 5.6.2 | An Luft | 108 |
| 5.7 | Einfluss der Bestrahlungsstärke | 110 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.7.1 | An Luft | 111 |
| 5.7.2 | Inert | 113 |
| 5.8 | Einfluss der Sauerstoffkonzentration | 115 |
| 5.9 | Pulsinertisierung | 120 |
| 5.9.1 | Applikationstechnik | 120 |
| 5.9.2 | Einfluss des Spüldrucks | 122 |
| 5.9.3 | Einfluss der Spüldauer | 123 |
| 5.9.4 | Einfluss des Spülzeitpunktes | 125 |
| 5.9.5 | Vergleich der Pulsinertisierung mit konventionel- ler Inertisierung | 127 |
| 6 | Diskussion | 129 |
| 7 | Zusammenfassung | 137 |
| 8 | Ausblick | 143 |
| | Literaturverzeichnis | 145 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Strukturformel von Tripropylenglykoldiacrylat | 11 |
| 2.2 | Strukturformel von Irgacure 184 | 16 |
| 2.3 | Strukturformel von Irgacure 819 | 17 |
| 2.4 | Reaktionsstufen der radikalischen Polymerisation | 18 |
| 2.5 | Anregungs- und Relaxationsprozesse eines Photoinitiators | 19 |
| 2.6 | Auswirkungen von Sauerstoff auf die Polymerisation . . . | 22 |
| 2.7 | Sauerstoffeinfluss auf Bildung von Radikalen | 23 |
| 2.8 | Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Position . . . | 25 |
| 3.1 | Absorptionsspektrum einer 12 μm Klarlackschicht, nass und trocken | 38 |
| 3.2 | Verteilung der Partialladungen bei Wasser (H_2O , links) und Kohlendioxid (CO_2 , rechts) | 41 |
| 3.3 | Absorptionsspektrum einer nassen TPGDA-Probe mit der $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung bei 1410 cm^{-1} und der $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Drehschwingung bei 810 cm^{-1} | 43 |
| 3.4 | Strahlverlauf bei Totalreflexion | 45 |
| 3.5 | Energie-Diagramm (oben) und Streulichtspektrum (un- ten) der Raman- und Rayleigh-Streuung; S_x - elektroni- sche Zustände; N_x - Schwingungsniveaus | 49 |
| 3.6 | Raman-Emission (Stokes-Bereich) von TPGDA im nas- sen und polymerisierten Zustand | 52 |
| 3.7 | Unterschied zwischen einem idealen und einem realen Fokuspunkt | 54 |
| 3.8 | Schematischer Aufbau eines konfokalen Mikroskops . . . | 56 |
| 3.9 | Experimentell bestimmte maximale Tiefenauflösung des verwendeten konfokalen Messaufbaus | 57 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.10 | Verschiebung des Fokus durch den Brechungsindexsprung an der Grenzfläche Luft/Polymer | 58 |
| 4.1 | Schematischer Aufbau eines Profilrakels | 66 |
| 4.2 | Schematischer Aufbau (Querschnitt) der Bestrahlungseinrichtung mit einem Mitteldruckstrahler | 68 |
| 4.3 | Schematischer Aufbau der Laborbestrahlungseinrichtung mit einer quecksilberdotierten Xenon-Höchstdrucklampe | 69 |
| 4.4 | Spektrale Verteilung der gefilterten quecksilberdotierten Xenon-Höchstdrucklampe | 71 |
| 4.5 | Vereinfachter schematischer Messaufbau, mit dem ein konfokales Ramanspektrometer realisiert wurde | 72 |
| 4.6 | Bestimmung der Lackschicht mit Hilfe der Reflexionen des Laserstrahls an den Grenzschichten in den tiefenaufgelösten Ramanspektren | 79 |
| 4.7 | Detektion und Auswertung der Referenzbande bei 1480 cm^{-1} | |
| | a) Originaldaten, die mit dem Savitzky-Golay-Filter geglättet werden | |
| | b) Dynamische Untergrundkorrektur und Begrenzung der Bande | |
| | c) Integration der Bande bis zu ihren Wendepunkten . . . | 80 |
| 4.8 | Tiefenaufgelöstes Profil des Umsetzungsgrades einer nicht vollständig polymerisierten TPGDA-Probe | 81 |
| 5.1 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad einer modellhaften Klarlackformulierung, die in verschiedenen Atmosphären bestrahlt wurde | 85 |
| 5.2 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad einer modellhaften Klarlackformulierung - bestrahlt an Luft und unter inerter Atmosphäre | 87 |
| 5.3 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 2 % Irgacure 184 und 1 % Irgacure 819, bestrahlt mit kurzwelliger Strahlung unter verschiedenen Atmosphären . . | 90 |
| 5.4 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 2 % Irgacure 184 und 1 % Irgacure 819, bestrahlt mit langwelliger Strahlung unter verschiedenen Atmosphären . . | 92 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.5 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 2 % Irgacure 184 und 1 % Irgacure 819, bestrahlt mit langwelliger und kurzwelliger Strahlung in inerter Atmosphäre | 93 |
| 5.6 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit unterschiedlichen Konzentrationen an Photoinitiator; drei Sekunden in inerter Atmosphäre mit kurzwellig gefilterter Strahlung bestrahlt | 95 |
| 5.7 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 2 % Irgacure 184 und 1 % Irgacure 819 bei unterschiedlichen Bestrahlungsdauern; an Luft bestrahlt | 97 |
| 5.8 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 3 % Irgacure 184 (kurzwelliger Photoinitiator) bei unterschiedlichen Bestrahlungsdauern; an Luft bestrahlt | 98 |
| 5.9 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 3 % Irgacure 819 (langwelliger Photoinitiator) bei unterschiedlichen Bestrahlungsdauern; an Luft bestrahlt | 100 |
| 5.10 | Temperaturverlauf eines Stahltestblechs während der Bestrahlung mit verschiedenen Lampen und Leistungen | 102 |
| 5.11 | Temperaturverlauf eines mit Klarlack lackierten Stahltestblechs während der Bestrahlung mit verschiedenen Lampen und Leistungen | 103 |
| 5.12 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Proben­temperatur während der Bestrahlung; Bestrahlungszeit: drei Sekunden | 105 |
| 5.13 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Dosis, bei einer UV-Bestrahlungsstärke von 350 mW/cm ² ; unter inerten Bedingungen | 108 |
| 5.14 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Dosis, bei einer konstanten UV-Bestrahlungsstärke von 3220 mW/cm ² ; an Luft bestrahlt. | 109 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.15 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke, bei einer konstanten Dosis von 1204 mJ/cm ² ; an Luft bestrahlt | 112 |
| 5.16 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke, bei einer konstanten Dosis von 1204 mJ/cm ² ; inert bestrahlt | 114 |
| 5.17 | Restsauerstoffkonzentration in der Bestrahlungskammer in Abhängigkeit der Zeit bei der Spülung mit Stickstoff . | 116 |
| 5.18 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Restsauerstoffkonzentration in der Bestrahlungskammer | 118 |
| 5.19 | Umsetzungsgrad an der Oberfläche der Lackschicht in Abhängigkeit des Restsauerstoffgehalts während der Bestrahlung | 119 |
| 5.20 | Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Pulsinertisierung | 121 |
| 5.21 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit des Spüldrucks während der Pulsinertisierung | 122 |
| 5.22 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Spüldauer während der Pulsinertisierung | 124 |
| 5.23 | Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit des Spülzeitpunktes bei einer Spüldauer von 0,5 Sekunden . | 127 |

1 Einleitung

Die Veredelung von Oberflächen mit Hilfe von Beschichtungen ist seit vielen Jahrtausenden üblich. Bereits um 2000 v. Chr. war die Lackkunst in China bekannt. Im 16. Jahrhundert gelangten über die Seidenstraße erste lackierten Gegenstände nach Europa [1]. Damals dienten die Lack-schichten ausschließlich dekorativen Zwecken.

Heute ist die Lacktechnik aus dem täglichen Umfeld nicht weg zu denken. Zusätzlich zu der optischen Aufwertung der beschichteten Güter erfüllen moderne Lacke eine Vielzahl von Funktionen. So werden speziell in der metallverarbeitenden Industrie Beschichtungssysteme eingesetzt, die primär korrosionsschützende Eigenschaften aufweisen. In der Automobilindustrie werden Lacke verwendet, die sowohl die Haltbarkeit der Fahrzeuge erhöhen sollen, als auch durch eine ansprechende Oberflächengestaltung die Wertigkeit des Produktes steigern.

Auch im Bereich der Massenkongumgüter, wie zum Beispiel der Handys, wird immer mehr Wert auf eine edel anmutende Optik gelegt, die durch entsprechende Lacke hervorgerufen werden kann.

Beschichtungen von Oberflächen müssen speziell auf die jeweilige Anwendung angepasste Eigenschaften erfüllen. Zur Prüfung und Qualitätssicherung der verschiedenen Gütemerkmale von Beschichtungsstoffen existieren eine Vielzahl von Prüfmethode, die teilweise in DIN-Normen festgelegt sind. Speziell in der Automobilindustrie gibt es auch hauseigene Prüfvorschriften, die ein Beschichtungsstoff erfüllen muss, bevor er eingesetzt werden darf.

Der größte Teil dieser Prüfungen beschäftigt sich mit Merkmalen, die ein fertig ausgehärtetes Objekt haben soll. Um die gewünschten Vorgaben im Produktionsbetrieb zu erfüllen, werden die Prüfmethode bereits bei der Entwicklung von Lacken eingesetzt. Die meisten Prüfmethode ermöglichen es nicht, nur einen einzigen physikalischen Parameter zu beschreiben. Stattdessen werden von den verschiedenen Prüfmethode oftmals

mehrere unterschiedliche physikalische Parameter pauschal erfasst. Unter Umständen können die Ergebnisse verschiedener Prüfmethoden zur Bestimmung eines physikalischen Parameters (z.B. der Härte) zu gegenläufigen Ergebnissen führen.

Analytisch kann die chemische Struktur eines Lackes auf atomarer Ebene untersucht werden. Mit Hilfe der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) oder der Ramanspektroskopie kann die Anzahl der bereits vernetzten Moleküle anhand der Änderung des Absorptionsverhaltens in speziellen spektralen Bereichen bestimmt werden. Diese Änderungen dienen als Maß für die Umsetzung eines Lackes und werden durch C=C-Doppelbindungen verursacht die während der Polymerisation aufgebrochen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, dass mit Hilfe der tiefenaufgelösten Ramanspektroskopie eine zuverlässige Beschreibung des Umsetzungsgrades möglich ist. Im Gegensatz zu der FTIR-Spektroskopie liefert die konfokale Ramanspektroskopie nicht nur Informationen über die Oberfläche oder das Volumen einer Probe, sondern es können Daten über ein beliebiges orts aufgelöstes Volumenelement gesammelt werden. Durch die Ortsauflösung der Informationen wird es erstmals möglich, äußere Einflüsse auf die Umsetzung zu beschreiben und zu bewerten.

Im Falle der UV-Photopolymerisation, das heißt der Aushärtung eines Polymers mit Hilfe von UV-Strahlung, kann über den Umsetzungsgrad der C=C-Doppelbindungen bestimmt werden, ob für eine vollständige Vernetzung eine weitere Bestrahlung notwendig ist. Sobald der Umsetzungsgrad sein Maximum erreicht hat, wird eine längere Bestrahlungszeit keinen Einfluss mehr auf die Vernetzung haben.

Am Lichttechnischen Institut wurden bereits einige Arbeiten zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von UV-Lackschichten angefertigt, die eine wichtige Grundlage für die vorliegende Arbeit bilden. Dazu zählen vor allem die Arbeiten von Gentner, Daub und Schröter [2–4].

Es gibt eine große Anzahl von äußeren Parametern, die während des Aushärtungsprozesses einen maßgebenden Einfluss auf das Endergebnis haben. Zu nennen sind zum einen die Bestrahlungsstärke und die Bestrahlungsdauer, jedoch spielt auch die spektrale Anpassung der Emissionsspektren der Lampen an das Absorptionsspektrum des im Lack verwendeten Photoinitiators eine bedeutende Rolle. Die Umgebungstemperatur

während der Polymerisation beeinflusst ebenfalls im besonderen Maß das Ergebnis der Härtung.

Nur in den seltensten Fällen wird über diese externen Parameter gezielt versucht, das gewünschte Ergebnis zu steuern und eine exakte Korrelation zwischen Parameterwahl und Ergebnis einzustellen.

Für jeden neuen UV-Lack wird vom Hersteller empirisch die Dosis ermittelt, ab der der Lack die gewünschten Prüfungen besteht. Werden Teile der Prüfungen nicht bestanden, so werden meist Änderungen an der Formulierung des Polymers vorgenommen, anstatt die äußeren Rahmenbedingungen anzupassen.

In der hier vorliegenden Arbeit sollen verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie ein Gesamtsystem, bestehend aus Lampe, Bestrahlungsbedingungen und Lack, optimiert werden kann, um den Aushärtungsprozess schneller und energieeffizienter zu gestalten.

Durch die getrennte Betrachtung der Einflussgrößen und ihrer Auswirkungen auf das Gesamtsystem soll eine Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit durch die Verringerung der Prozesszeit erzielt werden. Hiermit könnte eine Reduzierung der Betriebskosten durch Energieeinsparung einhergehen. Bei ideal ausgelegten Bestrahlungsanlagen könnten die Investitionskosten auf Grund der nicht mehr notwendigen Überdimensionierung reduziert werden und letztendlich könnte die Qualität des Endproduktes gesteigert werden.

Die Arbeiten in dieser Dissertation fanden in enger Zusammenarbeit mit den Firmen

- ROBERT BOSCH GmbH
- ILF Forschungs- und Entwicklungsgesellschaft Lacke und Farben mbH
- IST METZ GmbH
- LANKWITZER Lackfabrik GmbH & Co. KG

im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes, Förderkennzeichen 01RC0406, mit dem Titel "Decorative und kratzfeste UV-Lackschichten mit reduzierter Schichtdicke", Kurztitel "UV-Deko" statt.

2 Grundlagen der Photopolymerisation

Die Beschichtungsstoffe mit der größten Verbreitung sind lösemittelhaltige Lacke, wie sie in jedem Baumarkt erhältlich sind. Nach dem Auftrag diffundiert das Lösemittel Richtung Oberfläche und tritt aus dem Lack aus. Hierdurch härten diese Systeme relativ langsam aus. Um den Härtingsprozess zu beschleunigen, wird üblicherweise die Temperatur des Bestrahlungsgutes erhöht. Das geschieht im industriellen Maßstab mit Konvektionsöfen, die sich je nach Bauteilmaßeßen und Lackschichtdicke über eine Fläche von einigen hundert Quadratmetern erstrecken können. Auch der Energieverbrauch solcher Trocknungsanlagen ist beachtlich, da das komplette Bestrahlungsgut, mittels heißer Luft, auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt werden muss.

Erst nach der anschließenden Abkühlung kann das Bauteil weiterverarbeitet werden. Die heiße und lösemittelhaltige Abluft, die während der thermischen Trocknung entsteht, darf heutzutage nicht direkt in die Umwelt emittiert werden, sondern muss aufwendig gereinigt und gekühlt werden.

Eine Weiterentwicklung der thermisch trockenbaren Beschichtungen stellen Lacke dar, die mittels NIR-Strahlung, Strahlung im Spektralbereich von 780 nm bis 3 μm [5], gehärtet werden [6].

Bei diesen Beschichtungsstoffen wird nicht das komplette Bestrahlungsgut auf eine hohe Temperatur aufgeheizt, sondern es wird versucht, möglichst nur die Beschichtung selbst aufzuheizen. Durch die Einstrahlung auf die Beschichtung ist es möglich, diese innerhalb weniger Sekunden auf Temperaturen von teilweise über 200 °C zu erwärmen. Die hierbei verwendeten Trocknungssysteme haben jedoch immer noch elektrische Anschlussleistungen von bis zu einem Megawatt pro Quadratmeter [7]. Bei strahlenhärtenden Systemen beruht die Aushärtung darauf, dass hoch-

energetische elektromagnetische Strahlung auf die Beschichtung aufgebracht wird. Diese Strahlung hat ausreichend Energie, um Bindungen der Moleküle in dem Lack aufzubrechen und eine Polymerisation voranzutreiben [8].

Ein Aushärtungsverfahren, das ohne Zusatzstoffe auskommt, ist die Elektronenstrahlhärtung. Hier werden Elektronen mit Hilfe einer Spannung von 150 - 450 kV beschleunigt, bevor sie auf das Bestrahlungsgut auftreffen. Diese schnellen Elektronen besitzen genug Energie, um einzelne Molekülbindungen, z.B. direkt die Kohlenstoffdoppelbindung (C=C), aufzubrechen. Die auf diese Weise erzeugten Radikale reagieren ihrerseits mit anderen C=C-Doppelbindungen und treiben die Polymerisation voran.

Die Technik, Beschichtungen mit Elektronenstrahlen zu härten, wird bereits seit den späten sechziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts, vor allem in der Holzindustrie verwendet. Durch den Einsatz der hochenergetischen Strahlung gelang es lösemittelfreie Lacke herzustellen [9].

Der Nachteil der Elektronenstrahlhärtung besteht zum einen darin, dass die Investitionskosten für eine solche Anlage sehr hoch sind, zum anderen können als Substrat nur nichtleitende Materialien verwendet werden. Vorteilhaft bei dieser Technik ist, dass die Elektronen auf Grund ihrer hohen Geschwindigkeit bis zu 500 μm tief in das Bestrahlungsgut eindringen können [10]. Die Beschleunigung der Elektronen erfolgt im Vakuum, da sie sonst von den Luftmolekülen abgebremst werden würden. Nach dem Austritt aus dem Elektronenbeschleuniger, durch eine dünne Titanfolie, muss die Strecke zum Bestrahlungsgut so klein wie möglich sein, da auf diesem Weg durch die Absorption und Streuung der Elektronen an Luft hohe Verluste entstehen [11].

Die UV-Härtung ist eine Technologie, die die Vorteile aus den oben beschriebenen Technologien zu kombinieren versucht. Die Strahlung hat genug Energie, um eine direkte Reaktion im Lack zu bewirken, wodurch auf flüchtige Lösemittel verzichtet werden kann. Andererseits sind die Investitionskosten deutlich geringer als bei der Elektronenstrahlhärtung, da der apparative Aufwand kleiner ist.

Die laufenden Kosten einer UV-Härtungsanlage sind, verglichen mit denen einer konventionellen thermischen Trocknung, deutlich geringer, da der Polymerisationsvorgang bereits nach wenigen Sekunden abgeschlos-

sen ist und das Bestrahlungsgut ohne Abkühlung direkt weiter verarbeitet werden kann. Durch die geringe Zeit, die die UV-Härtung benötigt, lassen sich deutliche Produktivitätszuwächse erzielen.

UV-Strahlung ist kurzwellige Strahlung im Bereich von 100 nm - 380 nm. Sie teilt sich nach DIN 5031 Teil 7 [5] in folgende Bereiche auf:

- VUV : 100 nm - 200 nm
- UVC : 200 nm - 280 nm
- UVB : 280 nm - 315 nm
- UVA : 315 nm - 380 nm

Hierbei bezeichnet VUV den Teil der Strahlung, der sich an Luft nicht ausbreiten kann, da der Sauerstoff in diesem Wellenlängenbereich absorbiert.

UV-Strahlung kann je nach gewünschtem Wellenlängenbereich und nach notwendiger Bestrahlungsstärke mit verschiedenen Arten von Strahlungsquellen hergestellt werden.

Im industriellen Umfeld werden fast ausschließlich Plasmastrahlungsquellen eingesetzt. UV-LEDs sind zwar bereits auf dem Markt verfügbar, eignen sich jedoch auf Grund der geringen Leistung und der noch nicht verfügbaren Auswahl an Emissionswellenlängen nicht für produktionstechnische Anlagen.

Je nach benötigter Leistungsdichte können Gasentladungslampen als Niederdruckstrahler oder als Mitteldruckstrahler eingesetzt werden. Für geringe Leistungen werden oft Quecksilber-Niederdruckstrahler verwendet, da diese mit über 10.000 Stunden eine hohe Lebensdauer besitzen. Die Niederdruckentladung zeichnet sich dadurch aus, dass fast die komplette Energie, die die Lampe in Form von UV-Strahlung verlässt, durch Resonanzübergänge erzeugt wird. Im Fall von Quecksilber (Hg) liegt die Hauptemissionslinie bei 253,7 nm [12].

Wird ein anderes Gas als Leuchtgas in der Lampe verwendet, so kann das Spektrum der Lampe verändert werden, da jedes Gas, beziehungsweise jedes Gasgemisch, andere strahlende Übergänge besitzt. Bis heute ist jedoch noch kein Gas bekannt, das in Bezug auf Lebensdauer der

Lampe und auf Lampeneffizienz im UVC mit Quecksilber konkurrieren kann [13].

Die Erzeugung deutlich höherer Leistungsdichten ist mit Quecksilber-Mitteldruckstrahlern möglich. Bei solchen Strahlern ist die Menge an Quecksilber erhöht worden, wodurch sich im Betrieb ein höherer Dampfdruck aufbaut. Physikalisch handelt es sich bei diesen Entladungen um Plasmen, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Das bedeutet, die Elektronen und die Ionen besitzen die gleiche Temperatur [14].

Mitteldruckstrahler sind die heute am häufigsten eingesetzten Lampen in der UV-Lackierungs-Industrie. Durch die Dotierung der Lampen mit Eisen, Gallium, Indium oder Schwefel kann das Emissionsspektrum in gewissen Grenzen angepasst werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass dotierte Lampen im Allgemeinen ein kritischeres Betriebsverhalten aufweisen als reine Quecksilber-Strahler.

Werden noch höhere Leistungsdichten als bei den Mitteldrucklampen benötigt, so gibt es die Möglichkeit Quecksilber-Hochdruckstrahler zu verwenden. Diese Lampen besitzen einen Betriebsdruck von bis zu 300 bar. In ihnen wird die eingekoppelte Leistung in einem relativ kleinen Plasmapogen umgesetzt. Hierdurch entstehen sehr hohe Leistungsdichten, die gut fokussiert werden können. Eine großflächige Bestrahlung von Objekten ist mit solchen Lampen jedoch nicht möglich, beziehungsweise unwirtschaftlich.

Eine Besonderheit unter den Lampen, die zu Härtungszwecken eingesetzt werden, stellt der Excimer-Strahler dar. Ein Xenon-Excimerstrahler kann beispielsweise eingesetzt werden, wenn Strahlung unterhalb von 200 nm benötigt wird. Dieser Strahler hat sein Emissionsmaximum bei 172 nm. Die kurzwellige Strahlung dringt nur gering in die Oberfläche des Lackes ein, wodurch Oberflächeneffekte, wie zum Beispiel der Mattierungsgrad, direkt mittels Strahlung erzeugt werden können. Die erzielbare Leistungsdichte heute verfügbarer Excimer-Strahler liegt zwischen den Leistungsdichten der Niederdruck- und der Mitteldruckstrahler [15]. UV-Lacke können in zwei Gruppen eingeteilt werden, die sich durch den Aushärtemechanismus unterscheiden:

- Kationisch härtende Systeme
- Radikalisch härtende Systeme

2.1 Kationische Polymerisation

In kationischen Systemen werden durch den UV-induzierten Zerfall von Photosensibilisatoren starke Säuren gebildet, die als Startreagenzien dienen. Diese Art der Aushärtung kommt meist bei Epoxidharz-Kombinationen zum Einsatz.

Die Reaktionen laufen relativ langsam ab und können einige Minuten andauern. Da die Säuren so lange im Lack aktiv sind, bis sie neutralisiert werden, kann die Aushärtung voranschreiten, auch wenn keine Strahlung mehr auf das Polymer trifft. Dieser Post-Curing-Prozess kann sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen ausdehnen.

Ein Vorteil der kationischen Systeme liegt zweifelsfrei darin, dass auch solche Bereiche der Beschichtung ausgehärtet werden können, die nicht direkt der UV-Strahlung ausgesetzt waren, da die gebildeten Säuren sich relativ frei in dem gesamten Lacksystem bewegen können. Somit können auch komplexe dreidimensionale Objekte mit abgeschatteten Bereichen problemlos ausgehärtet werden.

Auf Grund des langsamen Aushärteverhaltens sind Untersuchungen an kationischen Systemen kompliziert und zeitaufwendig. Es muss erst die komplette Aushärtezeit abgewartet werden, bevor die Proben vermessen werden können und der Einfluss von Parametervariationen während der Bestrahlung auf das Ergebnis erkannt werden kann.

Kationische Lacksysteme sind nicht Bestandteil dieser Arbeit und werden nur der Vollständigkeit wegen hier erwähnt.

2.2 Radikalische Polymerisation

Der weitaus größte Teil der UV-Lacke lässt sich der Gruppe der radikalisch härtenden Systeme zuordnen. Bei diesem Prozess zerfallen die verwendeten Photoinitiatoren, unter Einfluss von UV-Strahlung, in mehrere Startradikale, die den Ausgangspunkt der Polymerisation darstellen. Die Polymerisation schreitet so lange fort, bis die radikalischen Polymerketten terminiert werden oder keine neuen Reaktionspartner finden. Da es sich bei der radikalischen Polymerisation um einen sehr schnellen

Prozess handelt, reichen Bestrahlungszeiten von wenigen Sekunden aus, um die Lackschicht vollständig zu härten [16]. Nach dieser Zeit kann das Beschichtungsgut sofort weiterverarbeitet werden, da die Aushärtung abgeschlossen ist.

Die in dieser Arbeit verwendeten Modelllacke gehören ebenfalls zu der Gruppe der radikalisch härtenden Polymere und werden im Folgenden detaillierter beschrieben.

2.2.1 Zusammensetzung von UV-Lacken

Moderne UV-Lacke bestehen meist aus mehr als 20 verschiedenen Bestandteilen. Jeder einzelne Stoff bewirkt spezielle Eigenschaften des nas- sen oder des ausgehärteten Lackes. Die Ausgangsstoffe lassen sich in folgende Gruppen unterteilen:

- Bindemittel
- Reaktivverdünner
- Pigmente und Additive
- Photoinitiatoren

Da jede der aufgeführten Gruppen spezielle Eigenschaften besitzt, beziehungsweise maßgebende Reaktionen auslöst, werden sie hier im Einzelnen vorgestellt.

2.2.1.1 Bindemittel

Bindemittel bilden das Grundgerüst des jeweiligen Polymers. In radikalisch härtenden Systemen werden meist Acrylate verwendet. Dabei handelt es sich um verschieden große Molekülketten mit einer oder mehreren chemisch stabilen C=C-Doppelbindungen.

Moleküle, bei denen die Doppelbindung aufgebrochen ist, sind als Radikal ebenfalls in der Lage, andere C=C-Doppelbindungen aufzubrechen und mit diesen eine stabile Bindung einzugehen.

Je mehr funktionelle Gruppen vorhanden sind, desto höher ist die Funktionalität des gesamten Lackes. Sie bestimmt neben der Viskosität des Bindemittels auch den Grad der möglichen Vernetzung und der Schrumpfung des Volumens während der Aushärtung.

Monofunktionelle Acrylate bilden eindimensionale Kettenmoleküle aus. Höherfunktionelle Systeme, in denen bis zu sechs funktionelle Gruppen vorkommen, vernetzen dreidimensional und können sehr starre Matrixstrukturen ausbilden. Mit der Funktionalität steigt auch der mögliche Vernetzungsgrad und damit die Härte der Beschichtung.

Auf Grund der hohen Schrumpfung des Volumens während der Polymerisation von höherfunktionellen Gruppen werden häufig Bindemittel aus vorvernetzten Molekülgruppen, sogenannte Prepolymere, eingesetzt.

Zur Realisierung der gewünschten Eigenschaften werden oft Bindemittelkombinationen verwendet, die verschiedene funktionelle Gruppen enthalten. Hierdurch können die Vor- beziehungsweise Nachteile der einzelnen Gruppen ausgeglichen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei einem Großteil der durchgeführten Versuche Tripropylenglykoldiacrylat Laromer[®]TPGDA¹ als Bindemittel verwendet. Seine Strukturformel ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

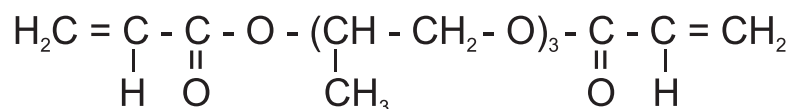


Abbildung 2.1: Strukturformel von Tripropylenglykoldiacrylat [17]

An den beiden Enden des Moleküls sind die funktionellen Acrylatgruppen (C=C-Doppelbindung) zu erkennen, die während der Polymerisation aufgebrochen werden und dadurch eine Verbindung mit anderen Molekülen eingehen können.

¹Laromer[®] ist eine eingetragene Marke der BASF Gruppe

2.2.1.2 Reaktivverdünner

Verdünner sind Stoffe, die der Einstellung der Rheologie² dienen. In thermisch härtenden Systemen sind es meist flüchtige Stoffe, die aus dem Lack verdampfen und so zu einer Trocknung führen.

Da bei strahlenhärtenden Systemen auf flüchtige Lösungsmittel verzichtet werden soll, werden in UV-Lacken Reaktivverdünner verwendet. Hierbei handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen, die nur eine oder wenige funktionelle Gruppen aufweisen, und zur Gruppe der Monomere zählen.

Reaktivverdünner werden bei der Polymerisation in die Matrix eingebunden und beeinflussen dadurch die Eigenschaften des gesamten Lacksystems. Da es keinen universell einsetzbaren Reaktivverdünner gibt, muss abgewogen werden, in welchem Maß einzelne Eigenschaften durch die Zugabe von Monomeren beeinflusst werden sollen.

Folgende Lackeigenschaften sind dabei hauptsächlich zu berücksichtigen:

- Haftung auf dem Substrat
- Verträglichkeit mit dem Bindemittel
- Flexibilität der ausgehärteten Schicht
- geringe Flüchtigkeit
- Umweltverträglichkeit

Üblicherweise werden Monomere nicht als Einzelprodukt verwendet, sondern es kommen Kombinationen aus verschiedenen Monomeren zum Einsatz, um die eventuell negativen Effekte des einen Monomers durch die gegenläufigen Effekte eines anderen Monomers zu kompensieren.

Die Unterteilung der Monomere in mono-, bi- und polyfunktionell, erfolgt nach der Anzahl der reaktiven Gruppen innerhalb des Moleküls. Monofunktionale Moleküle haben eine geringe Viskosität, neigen jedoch

²Rheologie - Wissenschaft, die sich mit dem Verformungs- und Fließverhalten von Materie beschäftigt

zu Geruchsbildung und sind relativ flüchtig. Mit der Funktionalität der Moleküle steigt ihre Viskosität und der mögliche Vernetzungsgrad nimmt zu.

Welcher Verdünner in einem Lacksystem verwendet wird, wird durch die jeweilige Applikationstechnik bestimmt. Zur Gewährleistung einer guten Haftung des flüssigen Lackes an senkrechten Flächen darf der Lack nicht zu niederviskos sein, da er sonst herunter fließen würde. Wird die Viskosität zu hoch eingestellt, so lässt sich der Lack schlecht auf das Beschichtungsgut auftragen.

Im großindustriellen Einsatz ist es heute bereits üblich, dass die Farben mit einer Heißspritzpistole aufgetragen werden. Hierbei wird der Lack während des Auftrags auf ca. 70°C - 90°C aufgeheizt, wodurch sich die Viskosität deutlich verringert. Auf dem Beschichtungsgut kühlt der Lack dann sehr schnell wieder auf Raumtemperatur ab, wodurch seine Haftung zunimmt, da seine Viskosität mit sinkender Temperatur zunimmt.

2.2.1.3 Pigmente und Additive

Pigmente sind die für den Endkunden auffälligsten Zusatzstoffe. Mit ihnen wird die Farbe der Beschichtung festgelegt. Die Pigmente für UV-Farben müssen so gestaltet sein, dass sie im UV-Spektralbereich möglichst transparent sind, um den Strahlungstransport in tiefer gelegene Schichten nicht zu behindern.

Additive werden Lacken beigemischt, um Eigenschaften einzustellen, die entweder während des Lackierprozesses oder bei dem fertig ausgehärteten Produkt benötigt werden.

Häufig werden Additive eingesetzt, um die Verlaufseigenschaften der noch nassen Beschichtung zu beeinflussen. Mit ihrer Hilfe können bei Hochglanzlacken ebene Oberflächen erzielt werden. Ebenso kann mit solchen Stoffen die Kantenflucht, das heißt das Zurückziehen eines nassen Lackes von Ecken und Kanten, minimiert werden. Das ist vor allem bei dreidimensionalen Objekten, bei denen Flächen unter verschiedenen Winkeln aufeinander treffen, von großem Interesse.

Entschäumer werden einer Formulierung zugesetzt, um Lufteinschlüsse in der aufgetragenen Beschichtung zu verhindern.

Durch die Verwendung geeigneter Nanopartikel kann die Schmutzempfindlichkeit der ausgehärteten Oberfläche verbessert werden. Ebenso ist es mit ihnen möglich, die Haptik³ eines Lackes zu beeinflussen und sogenannte "soft-feel" Oberflächen herzustellen, wie sie häufig in der Kosmetikbranche gefordert werden.

2.2.1.4 Photoinitiatoren

Eine C=C-Doppelbindung besteht aus einer festen σ -Bindung und einer schwächeren π -Bindung [18]. Um den schwächeren Bindungsanteil der Doppelbindung eines Bindemittels oder eines Monomers direkt aufzubrechen und so ein Radikal zu erzeugen, ist eine Energie von 6,3 eV nötig. Nach Gleichung 2.1 entspricht dies einer Wellenlänge von 196,8 nm [19].

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

E : Elektronenenergie

h : Plancksches Wirkungsquantum

c : Vakuumlichtgeschwindigkeit

λ : Wellenlänge

Die Erzeugung so kurzweiliger Strahlung ist zwar technisch möglich, jedoch treten zwei Effekte auf, die ihre Verwendung für die Photopolymerisation stark einschränken.

Der in der Luft befindliche Sauerstoff absorbiert Strahlung unterhalb von 200 nm, wodurch es zur Bildung von Ozon kommt [12]. Um diesen Effekt zu vermeiden, müsste die Härtung in einer sauerstofffreien Atmosphäre durchgeführt werden.

Außerdem ist die Eindringtiefe so kurzweiliger Strahlung auf wenige Mikrometer limitiert, so dass dicke Lackschichten nicht trocknen können. Um auch den längerwelligen Anteil der UV-Strahlung nutzbar zu ma-

³Haptik - Lehre der Wahrnehmung durch Erfühlen mit der Haut

chen, müssen in UV-härtenden Beschichtungen Photoinitiatoren eingebracht werden. Photoinitiatoren sind Stoffe, die bereits mit Hilfe von Strahlung in einem Spektralbereich von 200 nm - 500 nm die Polymerisation vorantreiben können.

Die Aufgabe eines Photoinitiators besteht darin, durch Absorption der zur Verfügung stehenden Strahlung, Startradikale zu bilden. Diese Radikale lösen die Vernetzung des reaktiven Harzes oder des Reaktivverdünners aus, in dem sie deren C=C-Doppelbindungen aufbrechen und dadurch Primärradikale bilden.

Bei den Photoinitiatoren kann auf eine große Anzahl bereits erforschter Stoffe zurückgegriffen werden. Die gängigsten Vertreter haben Absorptionsbereiche zwischen 220 nm bis 450 nm.

Bei der Konstruktion einer UV-Lackformulierung muss darauf geachtet werden, dass die Absorptionsbanden der Pigmente und Additive einen möglichst kleinen Deckungsbereich mit den Absorptionsspektren der verwendeten Photoinitiatoren haben, da andernfalls die Strahlung nicht effizient zur Umsetzung des Lackes beitragen kann.

Jeder Photoinitiator kann negative oder störende Einflüsse auf den Rest der Formulierung haben. Dadurch muss bei der Auswahl der Photoinitiatoren darauf geachtet werden, dass sie zu den speziellen Anforderungen des Lackes und der Bestrahlungseinrichtung passen.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Modellacken wurden Photoinitiatoren verwendet, bei denen zur Radikalbildung Einfachbindungen mit einer Bindungsenergie von zum Beispiel 4,7 eV ($\hat{=}$ 264 nm; Bindungsenergie einer O-H-Gruppe) oder 4,0 eV ($\hat{=}$ 310 nm, Bindungsenergie einer C-H-Gruppe) aufzubrechen sind. Das ist mit geeigneter UV-Strahlung auch an Luft möglich ist.

Als kurzwelliger Photoinitiator wurde Irgacure 184 (IC184), ein α -Hydroxyketon aus dem Hause Ciba, eingesetzt, dessen Strukturformel in Abbildung 2.2 dargestellt ist.

Irgacure 184 hat sein Absorptionsmaximum bei ca. 240 nm - 260 nm und kann bei Bestrahlung in 2 Radikale zerfallen [21]. Als Strahlungsquelle für diesen Wellenlängenbereich wird meist ein Quecksilber-Mitteldruckstrahler verwendet, der in diesem Spektralbereich eine große Strahlungsleistung zu Verfügung stellen kann.

Bei pigmentierten Systemen oder bei der Applizierung dicker Schich-

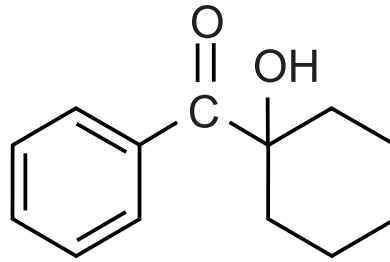


Abbildung 2.2: Strukturformel von Irgacure 184, [20] - modifiziert

ten werden auch die langwelligen Anteile der UV-Strahlung benötigt, da sie eine wesentlich größere Eindringtiefe in das Polymer haben und der Photoinitiator nur mit dieser Strahlung auch in größeren Tiefen zur Radikalbildung angeregt werden kann [22].

Um den langwelligen Teil der Strahlung nutzen zu können, müssen Photoinitiatoren eingesetzt werden, die ihr Absorptionsmaximum im UVA-Bereich oder UVB-Bereich haben. Als ein typischer Vertreter kann hier Bisacylphosphineoxid (BAPO) genannt werden, das eine breitbandige Absorption mit dem Maximum bei 370 nm hat.

Ein Vorteil des BAPO besteht darin, dass die chromophore Gruppe, die in dem Molekül für die Absorption der langwelligen UV-Strahlung verantwortlich ist, bei der Dissoziation des Photoinitiators zerstört wird und dadurch die Startradikale die Strahlung nicht mehr absorbieren können. In der vorliegenden Arbeit wurde das BAPO Irgacure 819 der Firma Ciba als langwelliger Photoinitiator verwendet. Durch UV-Strahlung kann dieser Photoinitiator in 2 Radikale zerfallen [23].

Wie in der Strukturformel in Abbildung 2.3 zu erkennen ist, handelt es sich, im Vergleich zu dem relativ einfach aufgebauten Irgacure 184 (vgl. Abbildung 2.2), um einen deutlich komplexeren Photoinitiator.

Durch das kompliziertere Herstellungsverfahren sind die Kosten für Irgacure 819 deutlich höher als für Irgacure 184. Aus diesem Grund wird in den meisten Lackformulierungen versucht, den Anteil des teureren, langwelligen Photoinitiators gering zu halten.

Die Absorptionsbanden von Irgacure 819 reichen bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums hinein. Das macht Lackformulierungen, in denen Irgacure 819 verwendet wird, empfindlich gegen Umgebungslicht. Härtet ein UV-Lack bei normalem Tageslicht aus, so kann der Vorteil des direk-

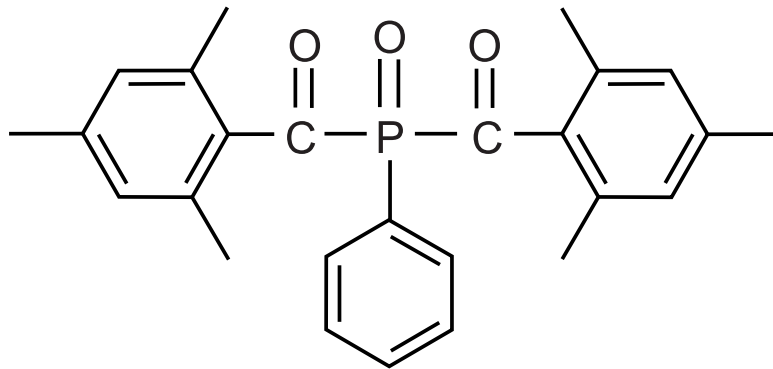


Abbildung 2.3: Strukturformel von Irgacure 819, [24] - modifiziert

ten Recyclings von UV-Systemen nicht genutzt werden. Direktes Recycling beschreibt die Möglichkeit, den so genannten Overspray, also den Teil des Lackes der an dem Beschichtungsobjekt vorbei gesprüht wurde, wieder zu verwenden. Es muss bei der Verwendung von langwelligem Photoinitiatoren dafür Sorge getragen werden, dass in dem Umgebungslicht keine kurzwelligeren Lichtanteile sind. Üblicherweise wird das durch die Verwendung von Gelblichtfiltern in den Beleuchtungseinrichtungen in der unmittelbaren Nähe von UV-Lackieranlagen erreicht.

2.2.2 Polymerisationsverlauf

Zu Beginn der radikalischen Polymerisation zerfallen die Photoinitiatoren unter dem Einfluss der UV-Strahlung in Startradikale ($R\cdot$).

In der Startphase brechen diese Startradikale die $C=C$ -Doppelbindungen des Bindemittels oder des Reaktivverdünners auf und initiieren damit eine Kettenreaktion.

Während der Wachstumsphase lagern sich immer weitere aufgespaltene $C=C$ -Doppelbindungen an die Polymerkette an, ohne dass diese den radikalischen Charakter verliert.

Diese Kettenreaktion schreitet so lange voran, bis die aktivierte Kette auf ein anderes Radikal trifft, mit diesem reagiert und dadurch terminiert wird. Diese Reaktion verursacht den Abbruch der Kettenreaktion.

Anschaulich ist der Polymerisationsverlauf einer radikalischen Polymerisation in Abbildung 2.4 dargestellt.

2 Grundlagen der Photopolymerisation

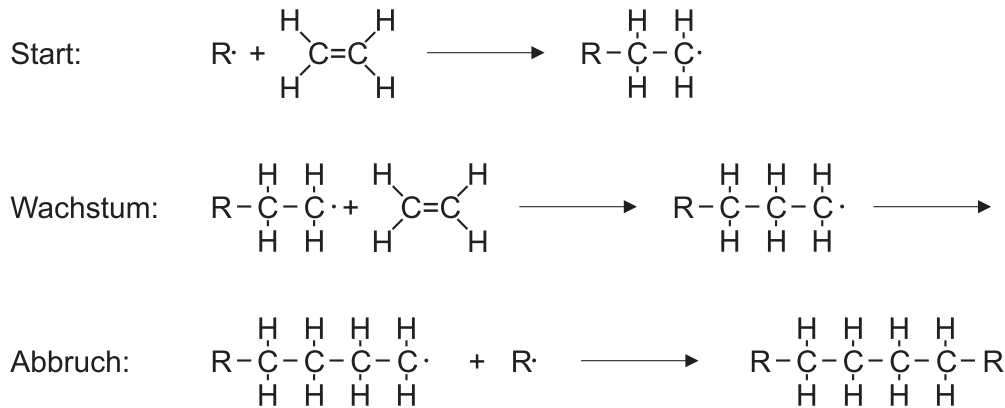


Abbildung 2.4: Reaktionsstufen der radikalischen Polymerisation [25]

Theoretisch würde ein einziges Startradikal ausreichen, um den Vorgang der Kettenreaktion zu starten und die Polymerisation vollständig ablaufen zu lassen. In der Praxis gibt es jedoch eine Reihe von Verlustprozessen (z.B. Sauerstoffinhibierung⁴), die das Kettenwachstum behindern, so dass ständig neue Startradikale gebildet werden müssen, um einen maximalen Umsetzungsgrad zu erreichen.

2.2.2.1 Radikalbildung

Für die Einleitung des Photopolymerisationsprozesses werden Startradikale benötigt, die mit Hilfe von Photoinitiatoren unter dem Einfluss von UV-Strahlung gebildet werden können.

Die Absorption eines Photons passender Energie ($h\nu$) durch ein Photoinitiatormolekül führt nicht direkt zur Bildung freier Radikale. Durch die Absorption wird der Photoinitiator zuerst in einen angeregten Singulett-Zustand (S_1) angehoben. Wie dem Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.5 entnommen werden kann, ist dieser Zustand, mit Lebensdauern von einer Nanosekunde bis hin zu 0,1 Mikrosekunden, relativ kurzlebig [26]. Während dieser Zeit kann das angeregte Molekül, unter Abgabe von Wärme wieder in den Grundzustand relaxieren oder durch Emission eines Photons (Fluoreszenz) das Grundniveau erreichen. Ebenso kann der

⁴Inhibierung - lat. für Unterbindung, Hemmung - wird meist in Zusammenhang mit dem störenden Einfluss von O_2 verwendet

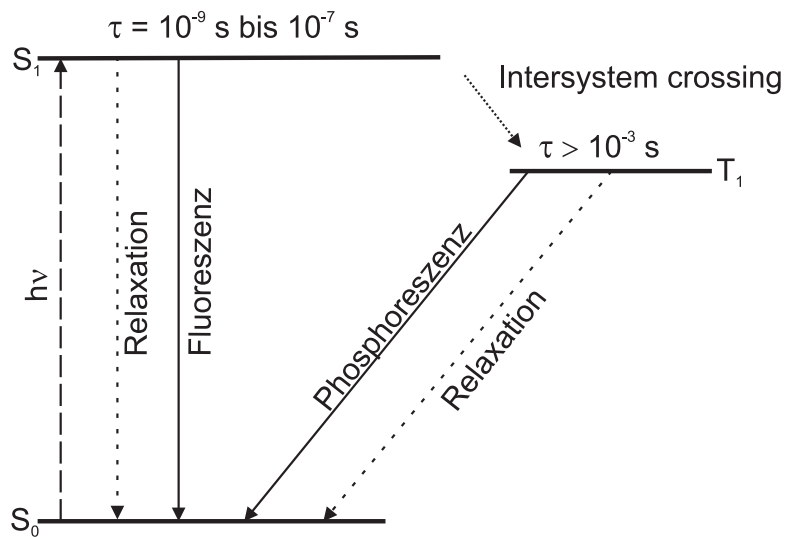


Abbildung 2.5: Anregungs- und Relaxationsprozesse eines Photoinitiators, aus [9] - modifiziert

Singulett-Zustand durch einen internen Transferprozess in den energie günstigeren Triplett-Zustand überführt werden.

Der Triplett-Zustand ist mit Lebensdauern von bis zu einigen Millisekunden deutlich langlebiger als der Singulett-Zustand. Aus dem Triplett-Zustand kann der Photoinitiator dann entweder ebenfalls in den Grundzustand relaxieren, oder er kann in freie Radikale zerfallen [27]. Die Anzahl der freien Radikale, in die ein Photoinitiator zerfallen kann, hängt von dem verwendeten Photoinitiator ab.

Ist das Absorptionsverhalten des Photoinitiators bekannt, so kann die Rate, mit der Startradikale gebildet werden, wie folgt beschrieben werden:

$$r_i = \Phi_i \times I_a \quad (2.2)$$

r_i : Rate mit der Startradikale erzeugt werden

Φ_i : Quantenwirkungsgrad des Photoinitiators, um Startradikale zu erzeugen

I_a : Absorbierte Strahlungsleistung

Die Strahlungsmenge (I), die in einer gewissen Tiefe (x) einer Lack-schicht noch für die Photopolymerisation zu Verfügung steht, kann mit dem Gesetz von Lambert-Beer bestimmt werden.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot x} \quad (2.3)$$

I_0 : Eeinfallende Strahlungsleistung

I : Verfügbare Strahlungsleistung

α : Natürlicher molarer Extinktionskoeffizient

c : Molare Konzentration der absorbierenden Substanz

x : Weglänge der Strahlung

Zur Erhöhung des Umsetzungsgrades in einem Polymer, ist es notwendig, in jedem Volumenteil mehr Radikale zu erzeugen, als im gleichen Zeitraum durch die Polymerisation oder durch Konkurrenzprozesse vernichtet werden. Dieser Zusammenhang kann durch die Ratengleichung (2.4) ausgedrückt werden:

$$R_Z = R_E - R_V \quad (2.4)$$

R_Z : Zuwachsrate der Radikale

R_E : Rate, mit der Radikale gebildet werden

R_V : Rate, mit der Radikale vernichtet werden

Wie hier zu sehen ist, kommt es nicht nur auf die Erzeugung von neuen Radikalen an, sondern auch auf den Löschvorgang der gebildeten Radikale.

Sobald die Zuwachsrate negativ wird, das heißt mehr Radikale terminiert als gebildet werden, kommt die Polymerisation zum Stillstand. Wenn zu diesem Zeitpunkt alle zur Verfügung stehenden C-C-Doppelbindungen aufgebrochen und verkettet wären und der verwendete Photoinitiator aufgebraucht wäre, wäre die Polymerisation vollständig abgelaufen mit einem Umsetzungsgrad von 100 Prozent.

In der Realität tritt dieser Fall selten auf, da ein Überschuss an Photoinitiatoren in die Formulierung gegeben wird, um einen gewissen Sicherheitspuffer zur Verfügung zu haben.

Ebenso ist es möglich, dass sich neu gebildete Startradikale nicht mehr in

der sich verfestigenden Matrix bewegen können und damit keinen Beitrag zur Polymerisation leisten können.

Einen Einfluss auf die Bildung von Startradikalen können unter anderem folgende Randbedingungen haben:

- Konzentration des Photoinitiators
- Strahlungsmenge
- Reaktivität des Photoinitiators
- Quantenausbeute des Photoinitiators

Es wird deutlich, dass es einige Stellgrößen gibt, um die Menge der neu erzeugten Startradikale zu beeinflussen.

2.2.2.2 Konkurrenzprozesse der Radikalbildung

Radikale, speziell Startradikale, sind für eine erfolgreiche Polymerisation unerlässlich. Es gibt eine Reihe von Einflussgrößen, die zu einer Störung der Polymerisation oder sogar zu einem vollständigen Abbruch führen können.

Eine entscheidende Rolle als Störgröße spielt bei der radikalischen Polymerisation der Sauerstoff [28–31].

Um die Zusammenhänge der Sauerstoffinhibierung während der Polymerisation zu verstehen, wurden in der Vergangenheit bereits mehrere Untersuchungen durchgeführt [32–35]. Diese zeigen, dass molekularer Sauerstoff Auswirkungen auf jede Zwischenstufe des Vernetzungsprozesses haben kann. In Abbildung 2.6 ist schematisch dargestellt, durch welche Reaktionen der Sauerstoff den Polymerisationsverlauf stören kann. Durch den Einfall von Strahlung geeigneter Wellenlänge ($h\nu$) zerfällt der Photoinitiator in Startradikale (R^\bullet). Je nach Art des Photoinitiators kann er in bis zu 4 Radikale zerfallen, wobei die Radikale unterschiedliche Reaktivitäten besitzen können.

Trifft ein solches Startradikal auf ein Monomer, so kann es dessen C=C-Doppelbindung aufbrechen und es entsteht ein Primärradikal (P^\bullet). Das

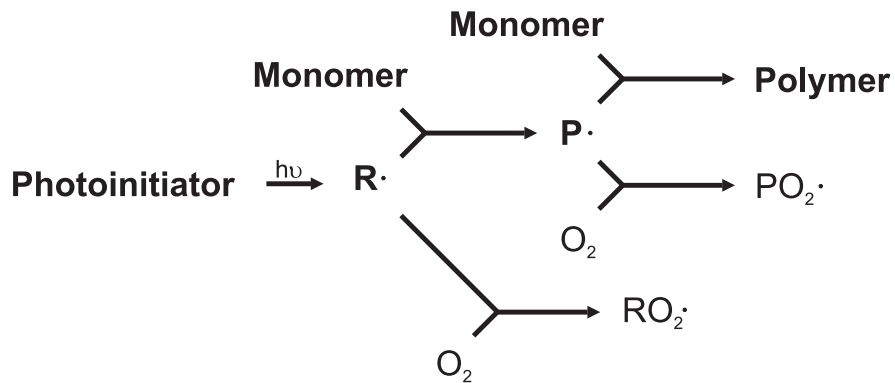


Abbildung 2.6: Auswirkungen von Sauerstoff auf die Polymerisation, aus [36] - modifiziert

Primärradikal kann nun wiederum mit einem Monomer reagieren und so die Kettenreaktion starten. An diese Kette können sich weiter Monomere anlagern, so dass ein Polymer entsteht. So lange die Polymerkette noch radikalischen Charakter besitzt, das heißt so lange sie weiterwachsen kann, kann der Sauerstoff in die Reaktion eingreifen. Durch die Reaktion einer Polymerkette mit Sauerstoff entstehen Hydroperoxyradikale ($PO_2\cdot$ beziehungsweise $RO_2\cdot$), die relativ stabil, aber nicht mehr reaktionsfähig sind [37]. Auf diese Weise kommt es häufig zu einer sogenannten Telomerisation, das heißt die radikalischen Polymerketten werden durch den Sauerstoff terminiert und es entstehen kurze Polymerketten.

Molekularer Sauerstoff besitzt zwei ungepaarte Elektronen und ist daher biradikalisch. Dadurch ist er stark reaktiv gegenüber freien Radikalen oder angeregten Zuständen. Im extremsten Fall, wenn alle erzeugten Radikale sofort mit Sauerstoff reagieren würden, könnte die Polymerisation durch den Einfluss von Sauerstoff vollständig unterbunden werden.

Wie Abbildung 2.7 zeigt, kann der Sauerstoff bereits in die Reaktion eingreifen, bevor es zur Bildung von Startradikalen kommt.

Nach der Anregung befindet sich das Photoinitiator-Molekül für eine Zeit von ungefähr 10^{-9} Sekunden im Singulett-Zustand (PI^{*S1}). In dieser Phase hat der Sauerstoff fast keine Zeit, um zu interagieren und die Energie des angeregten Moleküls zu übernehmen. Daher kann der Singulett-Zustand in der Betrachtung vernachlässigt werden [39].

Der nach dem Intersystem-crossing erreichte Triplett-Zustand (PI^{*T1}) ist wesentlich langlebiger ($\approx 10^{-3}$ Sekunden) und bietet dem molekularen

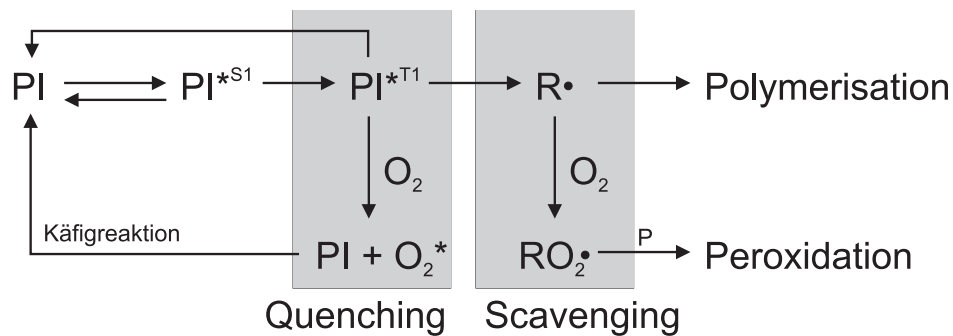


Abbildung 2.7: Sauerstoffeinfluss auf Bildung von Radikalen, aus [38] - modifiziert

Sauerstoff genug Zeit, um mit dem angeregten Photoinitiatormolekül zu reagieren. Diese Reaktion wird Quenching⁵ genannt. Ein gequenchtes Photoinitiatormolekül durchläuft eine Käfigreaktion und steht der Polymerisation wieder zur Verfügung. Es hat seine Anregungsenergie an den Sauerstoff abgegeben und liegt anschließend wieder im Grundzustand vor [38]. Durch die Übernahme der Energie ist der Sauerstoff dann in einem angeregten Zustand, der die Reaktivität des Sauerstoff noch weiter steigert.

Reagiert der Sauerstoff hingegen erst mit einem Radikal (R^\bullet), so wird nicht mehr von Quenching, sondern von Scavenging⁶ gesprochen. In diesem Fall bildet sich ein Peroxyradikal (RO_2^\bullet) aus [40]. Peroxyradikale können nicht mehr zur Polymerisation beitragen, sondern nur noch eine aktive Polymerkette terminieren, das heißt ihren Wachstumsprozess beenden. Liegen vermehrt kurzkettige Polymere vor, so ändern sie die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtung. Ein Photoinitiatormolekül, bei dem die Startradikale mit Sauerstoff reagieren, ist unwiederbringlich für die Photopolymerisation verloren.

2.3 Diffusion von Sauerstoff

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, hat der Sauerstoff negative Auswirkungen auf die Polymerisation. Daher ist es unerlässlich

⁵quenching - engl. auslöschen

⁶scavenging - engl. Plünderung

zu wissen, ob und wie viel Sauerstoff, sich an welchem Punkt in dem Lack befindet.

Prinzipiell muss zwischen zwei verschiedenen Prozessen unterschieden werden. Es gelangen Sauerstoffmoleküle auf Grund der Herstellung in den Lack, da die Produktion normalerweise nicht unter inerten⁷ Bedingungen stattfindet. Ebenso wird durch die angewendete Applikationstechnik, wie zum Beispiel dem Aufspritzen, Sauerstoff in Form von normaler Umgebungsluft in den Lack eingebracht. Um diesen gelösten Sauerstoff aus dem Lack zu entfernen, wären sowohl bei der Herstellung als auch bei der Applizierung des Lackes auf dem Substrat, unverhältnismäßig teure Maßnahmen zu ergreifen. Während der kompletten Prozesskette dürften die Rohstoffe nicht mit Sauerstoff in Kontakt kommen. Im labortechnischen Maßstab ist ein solches Verfahren eventuell möglich, jedoch in der großindustriellen Anwendung nicht praktikabel.

Ein anderer Prozess, über den Sauerstoff in den Lack gelangen kann, ist die Diffusion. Dabei kann der Sauerstoff zu jedem Zeitpunkt in den Lack eindringen, auch während der Polymerisationsreaktion, so lange noch eine gewisse Beweglichkeit der Sauerstoffmoleküle vorliegt.

Bei der Diffusion handelt es sich um einen physikalischen Prozess, der auf Grund der thermischen Bewegung und Dichtegradienten letztlich zu einer vollständigen und gleichmäßigen Durchmischung aller beteiligten Moleküle beziehungsweise Atome führt. Der Konzentrationsunterschied in den beiden in Kontakt stehenden Materialien (Lack und Luft) bestimmt sowohl die Richtung, als auch die Geschwindigkeit der Diffusion. Durch thermische Bewegung wandern sehr viel mehr Teilchen aus einem hoch konzentrierten Bereich in einen Bereich mit niedrigerer Konzentration als umgekehrt. Die Diffusionslänge bezeichnet den Weg, den die Teilchen aus dem Gebiet mit hoher Konzentration zurücklegen können, bis sich ihre ursprüngliche Konzentration auf den Faktor $1/e$ reduziert hat. Modellhaft ist dieser Sachverhalt in Abbildung 2.8 dargestellt.

Der Partialdruck (P_{O_2}) von Sauerstoff in Luft berechnet sich nach Gleichung 2.5 und beträgt bei einem Umgebungsdruck von 1013 mbar und einem Sauerstoffanteil (ϕ) von 21 Vol-% ca. 212 mbar.

⁷inert - lat. für untätig, unbeteiligt, träge - in der Technik wird hiermit eine O_2 reduzierte Umgebung gemeint

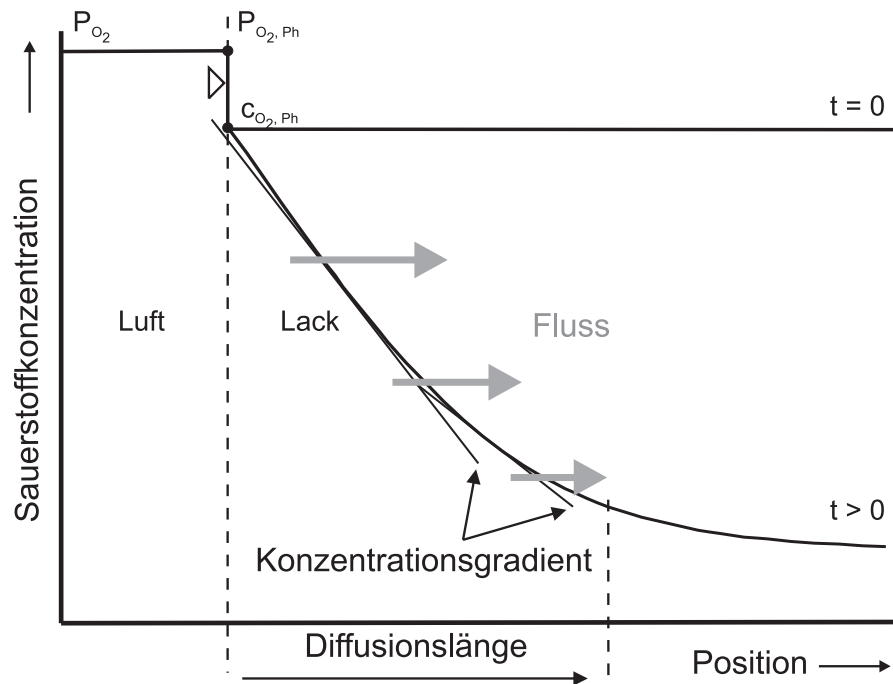


Abbildung 2.8: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Position, vor ($t=0$) und während ($t>0$) der Bestrahlung, aus [41] - modifiziert

$$P_{O_2} = P \cdot \phi = P_{O_2, Ph} \quad (2.5)$$

Wird auf Grund des relativ geringen Stofftransportwiderstandes von Sauerstoff in Luft davon ausgegangen, dass Sauerstoff beliebig schnell nachgeliefert werden kann, dann herrscht an der Phasengrenze von Luft zu Lack ebenfalls ein Sauerstoffpartialdruck ($P_{O_2, Ph}$) von ca. 212 mbar. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Flüssigkeiten kann mit Hilfe des Henry-Daltonsches Gesetztes in Formel 2.6 beschrieben werden [42].

$$c_{O_2, Ph} = K'_{(T)} \cdot P_{O_2, Ph} \quad (2.6)$$

$c_{O_2, Ph}$: Konzentration von Sauerstoff in der Lösung an der Phasengrenze

$K'_{(T)}$: Temperaturabhängiger Löslichkeitskoeffizient [$\frac{m^3}{s}$]

$P_{O_2, Ph}$: Partialdruck des Sauerstoffs in Luft an der Phasengrenze

Durch diesen Zusammenhang kann die Konzentration ($c_{O_2,Ph}$) des im Lack gelösten Sauerstoffs direkt an der Phasengrenze von Luft zu Lack bestimmt werden.

Im Falle eines UV-Lackes gibt es bei einer Beschichtung unter normalen Umgebungsbedingungen kein Konzentrationsgefälle des Sauerstoffs zwischen der Phasengrenze und den tiefer liegenden Schichten. Es herrscht ein Gleichgewichtszustand, in dem keine gerichtete Diffusion stattfindet. Anschaulich ist dieser Zusammenhang in Abbildung 2.8 ($t=0$) dargestellt.

Während der Bestrahlung werden bei einer radikalisch polymerisierenden Beschichtung Teile des im Lack gelösten Sauerstoffs durch Peroxydation in die Polymermatrix eingebaut. Durch diesen Vorgang reduziert sich die Sauerstoffkonzentration in tiefer liegenden Schichten und es entsteht ein Konzentrationsunterschied, wodurch der Sauerstoff aus der umgebenden Luft das Bestreben hat in den Lack zu diffundieren (Abbildung 2.8 ($t>0$)).

Diese Diffusion wird durch die Veränderung der Viskosität des Polymers während der Bestrahlung beeinflusst, da die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Viskosität abnimmt.

Das erste Ficksche Gesetz (vgl. Gleichung 2.7) beschreibt, dass der resultierende Teilchenfluss proportional zu dem Produkt aus Konzentrationsgradient und Diffusionskoeffizient ist [43].

$$J_{O_2(x)} = -D_{O_2} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \quad (2.7)$$

$J_{O_2(x)}$: Teilchenfluss von Sauerstoff in Abhängigkeit der Position

D_{O_2} : Diffusionskoeffizient [$\frac{m^2}{s}$]

$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial x}$: Konzentrationsgradient

Dieser Zusammenhang ermöglicht somit eine Aussage darüber, wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeiteinheit durch eine bestimmte Fläche, die sich senkrecht zur Diffusionsrichtung befindet, bewegen. Das Gesetz zeigt, dass es einen stärkeren Teilchenfluss in der Nähe der Grenzfläche gibt als in weiter entfernten Regionen.

Durch Lösung der Einstein-Smoluchowski-Gleichung (siehe Gleichung 2.8) kann die mittlere Diffusionslänge von Sauerstoff in einem Medium berechnet werden. Der hier verwendete Ansatz stellt die Lösung eines eindimensionalen Problems dar, d.h. der Sauerstoff diffundiert nur in eine Richtung [44]. Die Eingangsparameter für diesen Lösungsansatz sind lediglich die Zeit in der der Sauerstoff diffundieren kann, und der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in dem jeweiligen Medium.

$$x_{rms,O_2} = \sqrt{2D_{O_2}t} \quad (2.8)$$

x_{rms,O_2} : Mittlere Diffusionslänge von Sauerstoff

D_{O_2} : Diffusionskoeffizient [$\frac{m^2}{s}$]

t : Zeit [s]

Eine genaue Berechnung der mittleren Diffusionslänge von Sauerstoff in dem in dieser Arbeit verwendeten Lack ist auf Grund des unbekanntem Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in TPGDA nicht möglich [41].

Da es sich bei TPGDA um ein sehr niederviskoses Bindemittel handelt kann als obere Abschätzung der Diffusionslänge von Sauerstoff in TPGDA die Diffusionslänge von Sauerstoff in Wasser angenommen werden. Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Wasser beträgt bei Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) $D_{O_2-H_2O} = 2,1 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$ [45].

Wird dieser Wert in Gleichung 2.8 eingesetzt und als Diffusionszeit eine Sekunde angenommen, so ergibt sich eine mittlere Diffusionslänge von ca. $65 \mu\text{m}$. Hat der Sauerstoff 5 Sekunden Zeit zum diffundieren, so beträgt die mittlere Diffusionslänge bereits ca. $145 \mu\text{m}$.

Da sich bei einem radikalisch polymerisierenden Lack die Viskosität und damit der Diffusionskoeffizient während der Bestrahlung sehr schnell ändert, ist davon auszugehen, dass die real erreichten mittleren Eindringtiefen von Sauerstoff geringer sind als sie in dieser Abschätzung angegeben wurden.

3 Prüfmethoden zur Bestimmung der Qualität von Oberflächen

Zur Bestimmung der Qualität von Oberflächenbeschichtungen existieren eine Reihe von Prüfmethoden, die zum Teil auch in DIN-Normen festgelegt sind.

Prinzipiell lassen sich alle Prüfmethoden nach verschiedenen Gesichtspunkten in Gruppen zusammenfassen. Es gibt Methoden, die eine Aussage über verschiedene mechanische Eigenschaften wie z.B. die Härte, die Kratzfestigkeit oder die Flexibilität der Lacke ermöglichen.

Andere Prüfmethoden dienen der Beurteilung der chemischen Eigenschaften des Lackes. Dabei sind vor allem Chemikalienbeständigkeit und Korrosionsschutzeigenschaften von Interesse.

Nachteilig bei all diesen Untersuchungen ist, dass die Tests, den Lack und somit das komplette Prüfmuster zerstören.

Bei optischen Tests muss zwischen zwei grundlegend verschiedenen Ansätzen unterschieden werden. Ein Teil der Prüfmethoden beschäftigt sich mit den optischen Eigenschaften der Lackoberfläche wie zum Beispiel dem Glanz oder der Farbwiedergabe. Ein anderer Teil umfasst alle optischen Untersuchungsmethoden, die eine Aussage über den Umsetzungsgrad der Lackschicht erlauben.

Die meisten der oben angeführten Untersuchungen beruhen auf Stichproben, die aus dem Produktionsprozess herausgenommen und dann zeitaufwendig analysiert werden. Bei einigen optischen Untersuchungen ist es möglich, die Ergebnisse in Echtzeit zu ermitteln oder zumindest binnen weniger Sekunden nach der Aushärtung Aussagen über die Qualität der Beschichtung zu treffen.

Die Prüfmethoden, die in DIN-Normen niedergeschrieben wurden, befassen sich fast alle mit physikalischen Eigenschaften, die bei einer ausgehärteten Lackschicht untersucht werden sollen. Die physikalischen Eigenschaften erlauben jedoch keine Aussage über den Umsetzungsgrad, der in dieser Arbeit näher untersucht werden soll.

In den folgenden Abschnitten werden beispielhaft einige standardisierte Prüfmethoden vorgestellt und auf die jeweiligen Besonderheiten eingegangen.

3.1 Standardisierte Prüfmethoden

Zur Sicherstellung gleichbleibender Qualität müssen die Hersteller von Oberflächenbeschichtungen eine Reihe verschiedener Tests nachweisen, die dokumentieren, dass die Eigenschaften der Lackschichten konstant sind und bleiben. Um welche Untersuchungen es sich dabei handelt, ist von dem jeweiligen Einsatzgebiet der Beschichtung abhängig. Handelt es sich um eine Beschichtung, die hauptsächlich eine Funktion erfüllen muss, wie zum Beispiel Korrosionsschutz, dann müssen Prüfmethoden angewendet werden, die auch genau darüber eine Aussagen zulassen. Dient die Beschichtung primär dekorativen Zwecken, wie es zum Beispiel in der Kosmetik-Industrie häufig der Fall ist, so sind der Glanz oder die Chemikalienbeständigkeit wichtige Eigenschaften.

Die Prüfmethoden, die am häufigsten in der Lackentwicklung eingesetzt werden, sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

3.1.1 Pendelhärte

Eine Möglichkeit die Härte einer Beschichtung zu bestimmen, ist die Anwendung der Pendeldämpfungsprüfung nach DIN EN ISO 1522:2006 [46].

Dabei wird ein Pendel, das auf die Lackoberfläche gesetzt wird, in einem festgelegten Winkel ausgelenkt und die Zeit beziehungsweise die Anzahl der Schwingungen gemessen, bis das Pendel nur noch eine vorgegebene,

geringere Auslenkung aufweist.

Für diese Prüfung stehen zwei verschiedene Arten von Pendeln zur Verfügung. Das König-Pendel wiegt 200 Gramm. Es wird zu Beginn der Messung auf 6° ausgelenkt und anschließend wird die Zeitspanne gemessen, die vergeht, bis die Auslenkung nur noch 3° beträgt.

Das Persoz-Pendel hat ein Gewicht von 500 Gramm. Bei diesem Pendel wird die Zeit gestoppt, die es benötigt, um von einer Auslenkung von 12° auf eine Auslenkung von 6° gedämpft zu werden.

Beide Pendel benutzen als Auflagefläche auf der Lackschicht eine Wolframcarbid-Kugel, da sie eine sehr große Härte besitzt. Zur Kalibrierung des Messaufbaus wird die Dämpfungszeit einer polierten Glasplatte gemessen. Die Pendelhärte wird als Maß für die Härte der Lackschicht verwendet.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Messmethode ist, dass der Lack eine Mindestschichtdicke von $30\ \mu\text{m}$ aufweisen muss, da sonst die Eigenschaften des Substrates die Messung zu stark beeinflussen. Außerdem kann mit dieser Methode nur eine quasi integrale Aussage über die Härte getroffen werden, da immer die komplette Lackschicht untersucht wird. Sie gibt keine Informationen darüber, ob der Lack am Untergrund weicher ist als an der Oberfläche oder umgekehrt. Dadurch, dass das Pendel auf die Lackoberfläche aufgesetzt wird, hat diese einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis; sie wird proportional überbewertet.

Wird bei Proben festgestellt, dass die Pendelhärte unter einem gewünschten Wert liegt, so wird meist die Leistung der Bestrahlungsquelle erhöht, oder das Bestrahlungsgut wird länger bestrahlt. Die gewünschte Härte könnte jedoch auch mit anderen Mitteln erzielt werden, wenn das Umsetzungsprofil der Lackschicht bekannt wäre. Ein solches Umsetzungsprofil kann mit Hilfe der konfokalen Ramanspektroskopie, die in Kapitel 3.3 näher erläutert wird, bestimmt werden, jedoch stehen den meisten Lackentwicklern solche Messgeräte nicht zur Verfügung.

Bei der Pendeldämpfungsprüfung handelt es sich um eine Stichprobenkontrolle, da immer nur nacheinander einzelne Punkte auf einem Bestrahlungsgut untersucht werden können, was einen gewissen Zeitaufwand bedeutet. Somit ist eine direkte und zeitnahe Steuerung des Härtergebnisses nicht möglich. Es kann nur im Nachhinein festgestellt werden, ob das Ergebnis den Anforderungen entspricht oder nicht.

Wie gezeigt wurde, untersucht die Pendeldämpfungsprüfung die Härte einer Lackschicht. Die Prüfmethode ist zur Qualitätskontrolle geeignet, da sich die Umgebungsparameter nur marginal unterscheiden. Für eine Lackentwicklung ist sie allerdings weniger geeignet, da bereits die Verwendung eines anderen Substrates zu abweichenden Messergebnissen führt. Außerdem wird die Härte der Oberfläche überbewertet und es kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob für eine Optimierung des Lacks die Bestrahlungsparameter geändert werden sollten, oder ob die Zusammensetzung des Lackes optimiert werden sollte.

3.1.2 Gitterschnitt

Die Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 [47] ist eine der am weitesten verbreiteten Prüfungen von Lackoberflächen zur Bestimmung der Haftung der Beschichtung am Untergrund. Sie kann leicht durchgeführt werden und benötigt keinen großen apparativen Aufwand.

Mit einem Schneidegerät das 6 parallele Klingen besitzt, wird die Lackoberfläche bis auf das Substrat aufgeritzt. Anschließend wird die Probe um 90° gedreht und der Prozess wiederholt. Dadurch ergibt sich ein eingritztes Gittermuster auf der Probe. Bei harten Substraten wird anschließend ein Klebestreifen parallel zu einer Schnittkante über das Gittermuster gelegt und, um eine gute Haftung herzustellen, mit dem Fingernagel angedrückt. Nach einer Zeit von maximal 5 Minuten wird das Klebeband gleichmäßig innerhalb von 0,5 Sekunden bis 1,0 Sekunden unter einem Winkel von 60° abgezogen.

Der resultierende Gitterschnitt wird dann mit einer Lupe betrachtet. Es gibt 6 Gitterschnittkennwerte, wobei Gitterschnittkennwert 0 (GT0) bedeutet, dass das Muster vollkommen unverändert geblieben ist und an keiner Stelle eine Ablösung oder Ausfransung der Schnittkanten beobachtet werden kann. Das andere Extrembeispiel ist ein Gitterschnittkennwert von 5. Hier sind mehr als 65 % der Gitterschnittfläche abgelöst.

Die Gitterschnittprüfung gibt eine Abschätzung über die Haftung der Beschichtung auf der Substratoberfläche, sollte jedoch nicht als Verfahren zur Messung der Haftfestigkeit verwendet werden.

Sowohl bei der Durchführung wie auch bei der Bewertung der Ergebnisse dieser Methode treten relativ große Unsicherheiten auf. Deswegen variieren die Ergebnisse, die mit ihr erzielt werden, von Prüfer zu Prüfer, so dass eine direkte Vergleichbarkeit von verschiedenen Proben oft nicht gegeben ist.

Ein schlechte Haftung kann dadurch entstehen, dass der Lack keine gute Verbindung mit dem Untergrund eingeht oder dass der Lack am Untergrund nicht vollständig umgesetzt ist. Diese Prüfmethode ermöglicht bei einer schlechten Haftung keine Aussage darüber, welcher der beiden Prozesse dafür verantwortlich ist.

3.1.3 Salznebelprüfung

Der Salznebeltest, oft auch Salznebelsprühtest genannt, zählt zu den Umweltsimulationen, bei denen industrielle Werkstoffe auf Ihre Korrosionsbeständigkeit gegenüber einer salzhaltigen Atmosphäre überprüft werden. Normen, nach denen die Salznebelprüfung durchgeführt wird, sind DIN EN 60068-2-11 [48], DIN EN 60068-2-52 [49] (zyklischer Salznebel) und DIN EN ISO 9227 [50].

Während einer festgelegten Prüfdauer wird das Prüfobjekt in eine spezielle Prüfkammer eingelagert, in der es einer salzhaltigen Nebelatmosphäre ausgesetzt wird. Dadurch wird die Beanspruchung des Prüflings durch Salzlösungen, wie sie im Straßenverkehr über seiner gesamten Lebensdauer auftreten, in geraffter Form simuliert.

Die Laufzeiten einer Salznebelsprühprüfung liegen im Bereich von 90 - 1000 Stunden. Die Prüfparameter sind genau definiert. Es wird häufig eine Natriumchloridlösung mit einer Konzentration von etwa 5 %, bei einem pH-Wert von 6,5 - 7,2 und einer Temperatur von 35 °C verwendet. Um festzustellen, wie anfällig der Werkstoff beziehungsweise die Korrosionsschutzschicht des Werkstoffs gegenüber der Salzlösung ist, wird die Prüfung in Abständen von etwa 24 Stunden unterbrochen und der Prüfling auf Korrosionsstellen hin untersucht. Meist wird die Ausbreitung der Korrosion an einer zuvor eingebrachten Fehlerstelle untersucht. Hierbei wird das Prüfmuster zu Beginn angeritzt und in den Prüfintervallen wird

gemessen, wie weit die Korrosion den Beschichtungsstoff unterwandert hat. Die der Prüfung zugrunde liegende Norm entscheidet schließlich, ob der Werkstoff die erforderlichen Kriterien erfüllt.

Salznebelprüfungen sind besonders dann sinnvoll, wenn Produkte auf hoher See oder in unmittelbarer Nähe des Meeres eingesetzt werden, da dort die Salzbelastung am größten ist. Auch im Bereich der Automobilindustrie findet der Salznebeltest seine Anwendung und gehört mittlerweile zum Standardprüfumfang. Zur Verschärfung der Testbedingungen kann der Natriumchloridlösung noch Essigsäure und/oder Kupferchlorid zugesetzt werden. Hierdurch wird der korrosionserzeugende Mechanismus weiter verstärkt.

Die Korrosionsschutzeigenschaften einer Lackschicht hängen im besonderen Maße von der chemischen Verbindung ab, die sich zwischen dem Lack und dem Untergrund einstellt. Auch bei dieser Prüfung kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob der Lack am Untergrund zu gering umgesetzt ist oder ob seine chemische Zusammensetzung für die schlechten Korrosionsschutzeigenschaften verantwortlich ist.

3.1.4 Universalhärte

Weitere Möglichkeiten eine Aussage über die Härte von Beschichtungsflächen zu treffen, bieten neben der Pendelhärteprüfung, die Prüfungen der Härte nach Brinell [51], Vickers [52] oder Rockwell [53] ebenso wie die Prüfung der Universalhärte nach DIN EN ISO 14577 [54].

Bei diesen Prüfmethoden wird ein definierter Prüfstempel, bei Brinell zum Beispiel eine Stahlkugel, mit einer festgelegten Kraft in die zu untersuchende Lackoberfläche hinein gedrückt. Anschließend wird die Ausdehnung des resultierenden Abdrucks optisch vermessen. Je größer die Abmessungen der Vertiefung sind, desto weicher war das vermessene Material.

Ein Nachteil dieser Prüfmethoden besteht darin, dass die Elastizität des jeweiligen Materials nicht mit berücksichtigt wird, da erst nach dem Herausziehen des Stempels die Vertiefung gemessen wird. Zu diesem Zeitpunkt besitzt die Vertiefung auf Grund der Elastizität des Lackes bereits

nicht mehr die maximale Ausdehnung.

Bei der Bestimmung der Universalhärte wird sowohl die Kraft beim Eindringen in die Oberfläche gemessen, als auch beim Herausziehen. Mit Hilfe der auf diese Weise gewonnenen Daten, können sowohl Informationen über die Härte nach Brinell, Vickers oder Rockwell, als auch Informationen über das jeweilige Elastizitätsmodul¹ der vermessenen Schicht gewonnen werden.

Als Prüfkörper, die in das zu untersuchende Material eingepresst werden, kommen die gleichen Geometrien zum Einsatz wie bei den klassischen Härteprüfungen. Hierbei kann es sich um Pyramiden, Kugeln oder Diamantkegel handeln. Mit Hilfe umfangreicher Vergleichstabellen lassen sich die erhaltenen Werte ineinander umrechnen.

Auch bei dieser Testmethode kann kein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Lackes und den Bestrahlungsparametern hergestellt werden. Weist eine Lackprobe eine zu geringe Universalhärte auf, so kann die Bestrahlungsstärke zu gering gewählt worden sein, oder die Lackformulierung bildet eine weiche Matrix aus. Die Bestimmung der Universalhärte führt zudem im Vergleich zur Pendeldämpfungsprüfung teilweise zu gegenläufigen Ergebnissen. Die Anwendung dieser Prüfmethode kann für die Lackentwicklung daher ebenfalls nicht empfohlen werden.

3.2 Optische Prüfmethode

Optische Prüfungen haben im Vergleich zu den meisten mechanischen Prüfmethode den Vorteil, dass sie größtenteils zerstörungsfrei arbeiten. Es wird eine Änderung der optischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials detektiert.

Ein Nachteil der optischen Prüfmethode besteht darin, dass die zu untersuchende Lackschicht nicht vollkommen intransparent für die Prüfwellenlänge sein darf, da sonst eine Änderung der Prüfstrahlung nicht detektiert werden könnte, da die gesamte Strahlung in der Lackschicht

¹Elastizitätsmodul - Materialkennwert der den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung bei der Verformung eines festen Körpers bei linear elastischem Verhalten beschreibt

absorbiert würde.

Des Weiteren müssen die Lackschichten für die meisten Untersuchungen auf speziellen Substraten aufgetragen werden, die in den Prüfwellenlängenbereichen transparent sind. Wird der spektrale Bereich der Messstrahlung auf Licht begrenzt, kann Glas als Substrat verwendet werden. Wird als Prüfwellenlänge UV-Strahlung oder IR-Strahlung verwendet, so müssen spezielle Substrate verwendet werden, da die meisten Gläser in diesen Bereichen intransparent ist.

Die Wahl des Substrates spielt bei den optischen Prüfmethode die nur die Oberfläche mit Hilfe von Änderungen des Reflexionsverhalten untersuchen keine Rolle.

Durch den großen apparativen Aufwand, der benötigt wird, um Aussagen über Eigenschaften von Lackproben zu erhalten, werden optische Prüfmethode hauptsächlich im Labormaßstab verwendet.

Durch optische Messmethode können im Vergleich zu den standardisierten Prüfmethode keine Aussagen über physikalische Eigenschaften lackierter Oberflächen getroffen werden. Sie ermöglichen jedoch einen Einblick in die chemischen Vorgänge, die während der Polymerisation in einem Lack ablaufen.

3.2.1 UV-VIS-Spektroskopie

Organische Verbindungen besitzen Valenzelektronen, die durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung passender Wellenlänge in höhere Energieniveaus gebracht werden können. Die Anregungsenergien der Elektronen, die Einfachbindungen ausbilden können, sind so hoch, dass die von ihnen verursachte Absorption im Bereich des Vakuum-UV liegt. Dieser Bereich der UV-Strahlung ($\lambda < 200 \text{ nm}$) wird jedoch auch von den Bestandteilen der Luft in hohem Maße absorbiert [55].

Die Absorption längerwelliger UV-Strahlung (200 nm - 380 nm), ist auf eine begrenzte Anzahl funktioneller Gruppen, die Valenzelektronen mit relativ niedrigen Anregungsenergien besitzen und zusammengefasst als Chromophore bezeichnet werden, beschränkt.

Die elektronischen Spektren organischer Moleküle, die Chromophore

enthalten, sind normalerweise komplex, weil die Überlagerung der elektronischen Übergänge durch Schwingungs- und Rotationsübergänge zu einer komplizierten Kombination sich überlappender Linien führt. Das Ergebnis ist eine breite Absorptionsbande, die oft kontinuierlich zu sein scheint [55].

Da UV-Lacke mit Hilfe kurzweiliger Strahlung gehärtet werden, kann davon ausgegangen werden, dass sie für ultraviolette Strahlung zumindest teilweise transparent sind. Sonst könnte sich die Strahlung nicht in der Lackschicht ausbreiten. Diese Annahme stimmt allerdings nur teilweise, da auch in UV-Lacke UV-Absorber eingemischt werden, um eine gewisse Verwitterungsbeständigkeit im Außenbereich zu erzielen.

Werden UV-Lacke mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie untersucht, so lassen sich in dem spektralen Bereich, in dem die Photoinitiatoren wirksam sind, klare Unterschiede zwischen nassen Proben und ausgehärteten Proben erkennen [25].

Das Ergebnis einer UV-VIS-spektroskopischen Absorptionsmessung ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Bei dieser Messung wurde der in dieser Arbeit häufig verwendete Modelllack auf einem Objektträger aus synthetischem Quarz aufgetragen und mit Hilfe eines Spektralphotometers² in Transmission vermessen.

In Abbildung 3.1 ist deutlich die Abnahme der optischen Dichte unterhalb von 265 nm zu erkennen. Bei dem untersuchten Klarlack lag in diesem Bereich das Empfindlichkeitsmaximum des verwendeten Photoinitiators.

Im Verlauf des Aushärtungsprozesses wurde der Photoinitiator gespalten und konnte anschließend im Spektralbereich $\lambda < 265$ nm nicht mehr absorbieren. Zur Beurteilung, ob der vermessene Lack komplett ausgehärtet ist, muss das Spektrum mit einer Referenzprobe verglichen werden, bei der sichergestellt ist, dass sie zu fast 100 % ausgehärtet ist und sich quasi kein unverbrauchter Photoinitiator mehr in der Formulierung befindet. Üblicherweise wird deutlich mehr Photoinitiator in eine Formulierung gegeben, als notwendig wäre, wodurch die Aushärtung dickerer Schichten sichergestellt werden soll.

²Carry V der Firma Varian

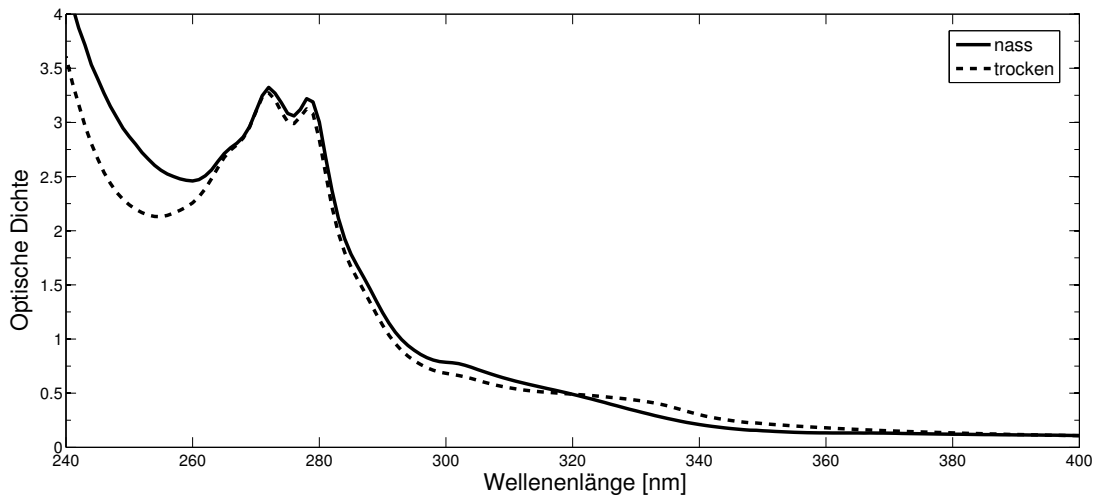


Abbildung 3.1: Absorptionsspektrum einer 12 μm Klarlackschicht, nass und trocken

Eine ausgehärtete, photoinitiatorfreie Schicht zu erzeugen, ist vergleichsweise schwierig. Bei dickeren Schichten ist es fast unmöglich, da die Lackschicht mit so kurzwelliger Strahlung bestrahlt werden müsste, dass die C=C-Doppelbindungen auch ohne die Hilfe des Photoinitiators aufbrechen können. So kurzwellige Strahlung dringt jedoch nicht tief in den Lack ein. Diese Strahlung würde zudem wahrscheinlich die komplette Morphologie³ der Schicht verändert und es ist zu vermuten, dass sich auch die optischen Eigenschaften in bestimmten Bereichen ändern.

Eine weitere Möglichkeit der Referenzierung ist der Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem Spektrum einer nassen Probe, in der sich kein Photoinitiator befindet. Aber auch hierbei ist ein direkter Vergleich nur mit Einschränkungen möglich, da sich die gesamte Lackmatrix während der Aushärtung verdichtet und dadurch ihre optischen Eigenschaften ändert. Die Volumenschrumpfung während des Aushärtungsprozesses kann bei UV-Lacken bis zu 50 % betragen.

Durch diese Schrumpfung ergibt sich noch ein weiteres Problem der Referenzprobe. Da in der vermessenen Probe die Absorption des Photoinitiators in dem Spektralbereich liegt, in dem auch das reine Polymer

³Morphologie - Lehre von den Formen

bereits anfängt die Strahlung zu absorbieren, überlappen sich zwei Absorptionseffekte.

Die Schwächung der Strahlung durch das Polymer wird primär durch die Dicke der Lackschicht bestimmt. Da selbst bei einer 12 μm dicken Schicht die optische Dichte im Bereich von 2 bis 3 liegt, haben minimale Änderungen in der Dicke einen sehr deutlichen Einfluss auf das resultierende Absorptionsspektrum.

Wird eine nasse Probe mit der UV-VIS-Spektroskopie vermessen, so tritt auch das Problem auf, dass die Messstrahlung in dem gleichen Wellenlängenbereich wie die Aushärtungsstrahlung liegt. Das bedeutet, dass bereits während der Messung einer nassen Lackschicht, ein gewisser Teil der Photoinitiatoren angeregt wird, in Radikale zerfällt und die Polymerisation bis zu einem bestimmten Grad voranschreitet. Dieser Effekt kann besonders gut beobachtet werden, wenn die nassen Proben in einer inerten, also sauerstofffreien Atmosphäre mehrmals hintereinander vermessen werden. Da in einer solchen Atmosphäre kein Sauerstoff vorhanden ist, der Radikale löschen kann, härten die Proben von Messung zu Messung immer ein wenig weiter durch.

Bei Proben, die in normaler Atmosphäre vermessen werden, tritt dieser Effekt sicherlich auch auf, jedoch ist er bei dünnen Schichten fast nicht zu beobachten. Bei diesen Proben ist die Diffusionstiefe und die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs groß genug, um den größten Teil der erzeugten Radikale direkt wieder zu binden.

Bei den üblichen spektroskopischen Messverfahren wird die Transmission beziehungsweise die Reflexion einer Probe untersucht. Da als Referenz meist flüssige Proben verwendet werden, tritt das Problem des Einflusses des verwendeten Substrates auf, da keine flüssigen Freifilme erzeugt werden können. Die Substrate, auf denen der Lack aufgetragen wird, sollten in dem zu vermessenden Wellenlängenbereich möglichst transparent sein.

Da die meisten Polymere einen anderen Brechungsindex als die verwendeten Substrate besitzen, kommt es zu einem Brechungsindexsprung an der Grenzfläche von Polymer zu Substrat. Die Verfälschung der Ergebnisse der Transmissionsmessungen durch den Brechungsindexsprung kann zwar idealisiert berechnet werden; es ist jedoch schwierig, eine exakte Aussage über die Auswirkungen dieses Effektes unter realen Bedin-

gungen zu treffen. Bei ideal transparenten Polymeren kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss relativ klein ist, da die Messstrahlung fast immer senkrecht einstrahlt. Sobald die Streuung der Lackschicht zunimmt, die Proben diffuser werden, verstärkt sich der Einfluss des Brechungsindexsprungs, da die Messstrahlung dann aus vielen Winkeln auf die Grenzfläche fällt und dort unter verschiedenen Winkeln gebrochen wird.

3.2.2 Infrarotspektroskopie

Moleküle, die aus gleichen Atomen bestehen, wie zum Beispiel Stickstoff (H_2) oder Sauerstoff (O_2) bilden unpolare kovalente Bindungen aus, das heißt, die Elektronenwolke, die das Molekül umgibt, ist symmetrisch um die Atome verteilt.

Bei Molekülen, die aus unterschiedlichen Atomen bestehen, werden die Elektronen von den beteiligten Atomrümpfen, auf Grund ihrer verschiedenen Kernladungen, unterschiedlich stark angezogen. Dadurch entstehen innerhalb der Moleküle unterschiedliche Partiaalladungen (δ), wobei sich die Gesamtladung des Moleküls nicht ändert. Es kommt nur zu einer Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls.

Moleküle, bei denen die Ladungsschwerpunkte der positiven Ladungen und der negativen Ladungen nicht zusammenfallen, bilden einen Dipol aus. Die Elektronenwolke, die das Molekül umgibt, ist bei Dipolen in Richtung des negativen Ladungsschwerpunktes verschoben. Dieses Phänomen tritt bei den meisten komplexen Molekülen auf, da sie keine Symmetrien aufweisen. Symmetrische Moleküle bilden trotz polarer Bindungen keine Dipole aus, da die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen [56].

Beispielhaft sind in Abbildung 3.2 die Partiaalladungen von Wasser und Kohlendioxid dargestellt.

Da bei Wasser (H_2O) die Bindungselektronen stärker von dem Sauerstoffatom (O) angezogen werden als von den Wasserstoffatomen (H) entsteht ein Dipol. Die Partiaalladung ist in der Nähe des Sauerstoffatoms negativ und in der Nähe der Wasserstoffatome positiv.

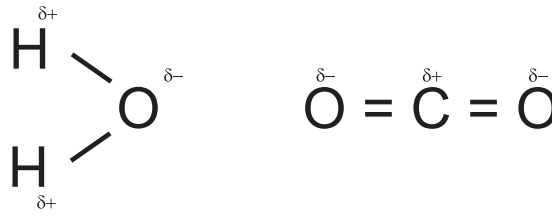


Abbildung 3.2: Verteilung der Partialladungen bei Wasser (H_2O , links) und Kohlendioxid (CO_2 , rechts), aus [56] - modifiziert

Bei Kohlendioxid (CO_2) entsteht zwar auch eine Polarität in der Form, dass die Partialladungen in der Nähe der Sauerstoffatome (O) negativ sind und im Bereich des Kohlenstoffatoms (C) positiv, jedoch bildet sich hier auf Grund der Bindungswinkel und des daraus resultierenden Symmetriezentrums kein Dipol aus.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie können Moleküle untersucht werden, die Dipolcharakter aufweisen. Es muss sich bei diesem Dipol nicht um einen, wie zuvor beschrieben, statischen Dipol handeln, sondern es reicht, wenn sich durch Einstrahlung infraroter Strahlung, ein dynamischer Dipol ausbildet. Bei einem induzierten Dipol wird das Molekül durch die einfallende Strahlung in Schwingung versetzt und verlässt seinen symmetrischen Ausgangszustand. Dadurch kann auch CO_2 mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht werden.

Auf Grund der Quantenmechanik können diese Schwingungen nur diskrete Zustände mit den Frequenzen des angeregten Schwingungszustandes annehmen. Ein Molekül kann auf unterschiedliche Weisen schwingen. So kann jede Verbindung innerhalb eines Moleküls folgende Schwingungen ausführen [57]:

- Streckschwingung
- Drehschwingung
- Scher-/Deformationsschwingung
- Schaukelschwingung
- Wippschwingung

Die Schwingungen treten auch in kombinierter Form wie zum Beispiel der Dreh-Streck-Schwingung auf. Zusätzlich können die Schwingungen noch symmetrisch oder asymmetrisch sein. Eine funktionelle Gruppe kann also mehrere charakteristische Absorptionsbanden besitzen [58].

Die Voraussetzung für die Anregung eines Schwingungsübergangs mit Hilfe von Infrarotstrahlung ist, dass sich das dynamische Dipolmoment während der Anregung ändert.

Viele funktionelle Gruppen besitzen charakteristische Absorptionsfrequenzen die nur in geringem Maße von den benachbarten Bindungen im Molekül abhängig sind. Je nachdem wie die benachbarten Bindungen sich verhalten, verschieben sich die Absorptionsbanden in einem gewissen Bereich.

So liegt beispielsweise eine Absorption der C=O-Doppelbindung einer Carbonylgruppe (-COOH) bei 1705 cm^{-1} , wobei sie je nach Umgebung im Bereich zwischen 1680 cm^{-1} - 1760 cm^{-1} liegen kann. Diese Bande ist sehr intensiv und eignet sich gut um IR-Spektren von Acrylaten zu normieren, vorausgesetzt die Konzentration der Carbonylgruppen im untersuchten Lack verändert sich nicht [59].

Beispielhaft für ein Infrarotabsorptionsspektrum zeigt Abbildung 3.3 das Messergebnis des in dieser Arbeit häufig verwendeten TPGDA.

Die Absorption der C=C-Doppelbindung einer (Meth-) Acrylatgruppe (-HCCH₂) liegt bei 1618 cm^{-1} und 1635 cm^{-1} . Diese Doppelbande ist allerdings nicht sehr stark ausgebildet. Sie liegt in der Flanke der Carbonylbande und wird des öfteren von anderen Banden überlagert. Intensivere Absorptionsbanden liefern zum Beispiel die C-H-Liganden der Acrylatgruppe. Die CH=CH₂-Deformationsschwingung tritt bei einer Wellenzahl von 1410 cm^{-1} auf, wird jedoch teilweise von anderen Banden überlagert. Die Bande bei 810 cm^{-1} kann der CH=CH₂-Drehschwingung zugeordnet werden. Diese Bande liegt im Fingerprint⁴ Bereich. Sie ist nicht ganz so intensiv, wird dafür aber selten von anderen Banden überlagert. Aufgrund der relativ guten Identifizierungsmöglichkeiten dieser beiden Absorptionsbanden werden sie bevorzugt für die Auswertung von IR-Spektren verwendet [61].

⁴Bereich zwischen 700 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} , in dem charakteristische Molekülbanden auftreten [60]

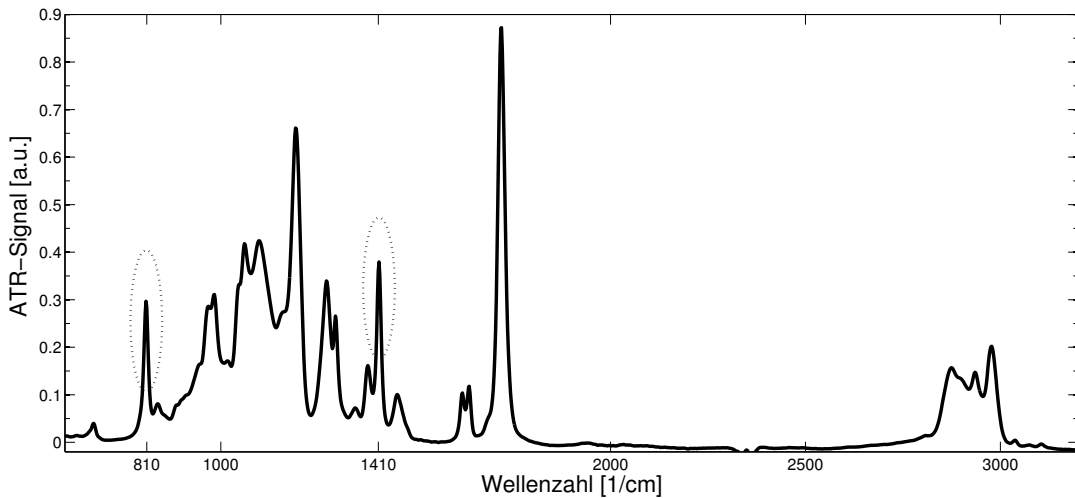


Abbildung 3.3: Absorptionsspektrum einer nassen TPGDA-Probe mit der $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung bei 1410 cm^{-1} und der $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Drehschwingung bei 810 cm^{-1}

In der Infrarotspektroskopie ist es üblich die Energie der Strahlung, nicht wie in der UV-VIS-Spektroskopie als Wellenlänge anzugeben, sondern in Wellenzahlen mit der Einheit cm^{-1} .

Die Betrachtung in Wellenzahlen hat den Vorteil, dass diese proportional der Energie der Photonen der jeweiligen Wellenlänge sind. Die Umrechnung von Wellenlängen in Wellenzahlen kann nach Formel 3.1 vorgenommen werden, wobei darauf zu achten ist, dass die Wellenlänge λ in der Einheit cm anzugeben ist. Die Wellenzahl 810 cm^{-1} entspricht damit einer Wellenlänge von $12,3\ \mu\text{m}$.

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.1)$$

$\tilde{\nu}$: Wellenzahl in cm^{-1}

ν : Frequenz der elektromagnetischen Welle

c : Vakuumlichtgeschwindigkeit

λ : Wellenlänge der elektromagnetischen Welle

Bei einer vollständigen Umsetzung eines Polymers liegen, wie in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, keine C=C-Doppelbindungen mehr vor. Die Absorption der CH=CH₂-Drehschwingungen bei 810 cm⁻¹ sowie die Absorption der CH=CH₂-Deformationsschwingungen bei der Wellenzahl 1410 cm⁻¹ sind bei einer vollständigen Polymerisation ebenfalls nicht mehr messbar. Diese beiden Banden können daher als Indikator für den Umsetzungsgrad verwendet werden.

Der Umsetzungsgrad gibt an, wie viele Kohlenstoffdoppelbindungen bereits aufgebrochen worden sind und ist gemäß Formel 3.2 definiert [62].

$$\pi = \frac{(E_{810})_{nass} - (E_{810})_t}{(E_{810})_{nass}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

- π : Umsetzungsgrad
 $(E_{810})_{nass}$: Absorbierte Leistung im Absorptionsband der CH=CH₂-Drehschwingung bei der Wellenzahl 810 cm⁻¹; im nassen Zustand
 $(E_{810})_t$: Absorbierte Leistung im Absorptionsband der CH=CH₂-Drehschwingung bei der Wellenzahl 810 cm⁻¹; aktueller Messwert

Wie bereits in der Formel angegeben, wurde für die Berechnung des Umsetzungsgrades die Absorptionsbande bei 810 cm⁻¹ genutzt, da im näheren Umfeld dieser Absorptionsbande keine beziehungsweise weniger störende Absorptionen anderer Molekülschwingungen auftreten (vgl. Abb. 3.3).

Je nach Anwendungsfall wird ein Umsetzungsgrad ab ca. 90 % als ausreichend definiert. Es gibt jedoch auch Anwendungsgebiete bei denen erst ein Umsetzungsgrad von 96 % als ausreichend angesehen wird.

3.2.3 ATR-Spektroskopie

ATR ist die Abkürzung für Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion). Diese Messmethode wird häufig eingesetzt um Infor-

mationen über den Umsetzungsgrad der Oberfläche einer Lackschicht zu erhalten.

Die klassische Strahlentheorie besagt, dass ein Strahl aus einem optisch dichteren Medium, der auf ein optisch dünneres Medium trifft, an der Grenzfläche total reflektiert wird, wenn sein Einfallswinkel ϵ größer als der Grenzwinkel ϵ_g ist. Der Grenzwinkel lässt sich nach dem Brechungsgesetz von Snellius berechnen:

$$\sin \epsilon_g = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{mit } n_1 > n_2 \quad (3.3)$$

Nach Harrik [63] kann aber nicht von einer Reflexion des Strahls an der Grenzfläche gesprochen werden. Der Strahl dringt in das optisch dünnere Medium ein, wird dort sehr stark gekrümmt und geht wieder in das optisch dichtere Medium über. Wie Abbildung 3.4 verdeutlicht, findet bei diesem Prozess keine Reflexion im klassischen Sinne statt.

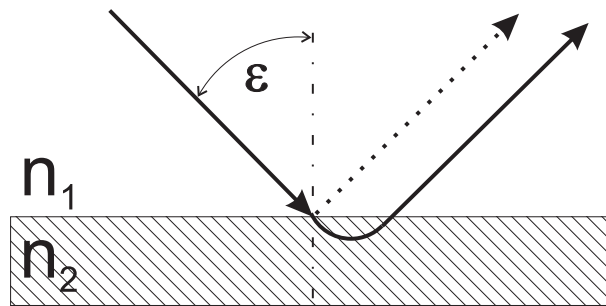


Abbildung 3.4: Strahlverlauf bei Totalreflexion

Die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle in Materie ist die Strecke, die die Welle zurücklegt, bevor ihre Amplitude auf $\frac{1}{e}$ abgeschwächt wurde [64].

3 Prüfmethode zur Bestimmung der Qualität von Oberflächen

Dieser Zusammenhang wird mathematisch wie folgt beschrieben [65]:

$$d_p = \frac{\lambda}{n_1} \cdot \frac{1}{2\pi \sqrt{(\sin^2 \varphi_1 - \frac{n_2^2}{n_1^2})}} \quad (3.4)$$

d_p : Eindringtiefe

λ : Wellenlänge

n_1 : Brechzahl des optisch dichteren Mediums

n_2 : Brechzahl des optisch dünneren Mediums

φ_1 : Einfallswinkel

Bei der ATR-Messung können Informationen über das Absorptionsverhalten des optisch dünneren Mediums bis maximal zur Eindringtiefe gesammelt werden. Als optisch dichtere Medien werden im allgemeinen Materialien verwendet, die infrarote Strahlung transmittieren wie z.B. KRS5 Thallium Bromo-Iodid ($n=2,37$), Germanium ($n=4,1$) oder Zinkselenit ($n=2,4$).

In der vorliegenden Arbeit wurden die ATR-Messungen mit der Messerweiterung "Golden Gate" des FT-IR-Spektrometers IFS28 der Firma Bruker⁵ durchgeführt. Dieses Gerät benutzt einen Diamanten mit einem Brechungsindex von 2,4 als optisch dichteres Medium, da Diamanten nicht nur eine hohen Brechzahl besitzen, sondern auch mechanisch äußerst stabil sind.

Mit Hilfe der ATR-Messtechnik kann der Umsetzungsgrad eines Polymeren in der Oberfläche beziehungsweise bis zur Eindringtiefe bestimmt werden. Nach Formel 3.4 ergibt sich bei Polymeren mit einem Brechungsindex von ca. 1,5, einer Prüfwellenlänge von 810 cm^{-1} und einem Einfallswinkel von 45° eine Eindringtiefe von $2,47 \mu\text{m}$. Der an der Oberfläche gemessene Werte der Absorption ist somit in Wirklichkeit ein Mittelwert über die obersten $2,47 \mu\text{m}$ der Schicht.

Ebenso wie für die Oberfläche, tritt in der Lackforschung immer wieder

⁵Bruker Optik GmbH, Ettlingen

die Frage nach dem Umsetzungsgrad am Untergrund einer Beschichtung auf. Zur Lösung dieser Fragestellung wird ein Freifilm des ausgehärteten Polymers erzeugt, um diesen dann von beiden Seiten zu vermessen. Solche Freifilme werden meistens auf Substraten mit schlechten Haftungseigenschaften appliziert, um die Filme nach der Aushärtung wieder ablösen zu können.

Durch die Verwendung eines anderen Substrates wird in das optische System während des Aushärtungsprozesses eingegriffen, da der schlecht haftende Untergrund mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht die gleichen optischen Eigenschaften wie das Originalsubstrat besitzt. Manchmal wird auch der Versuch unternommen, einen Lackfilm auf einer dünnen Kunststoffolie, die normalerweise eine schlechte Haftung mit dem Polymer aufweist, auszuhärten. Eine dünne Kunststoffolie weist allerdings andere Diffusionseigenschaften für Luft beziehungsweise Sauerstoff oder auch Feuchtigkeit auf als zum Beispiel ein Substrat aus Metall. Dadurch werden nicht nur die optischen Eigenschaften bei der Aushärtung verändert, sondern auch die physikalischen Eigenschaften sind nicht mehr exakt identisch.

Eine andere Möglichkeit, Informationen über den Umsetzungsgrad an verschiedenen Punkten innerhalb einer Lackschicht zu erhalten, bietet der schichtweise Abtrag des Polymers nach der Aushärtung. Nach jedem Schichtabtrag, kann dann der Umsetzungsgrad an der neu entstandenen Oberfläche bestimmt werden [66]. Bei dieser Methode wird das optische System während der Aushärtung nicht verändert. Es ist allerdings davon auszugehen, dass der schichtweise Abtrag eines Polymers nicht reproduzierbar durchgeführt werden kann, ohne dass dabei immer wieder Teile der abgetragenen Schicht die neue Oberfläche verunreinigen und damit die Messergebnisse verfälschen.

3.3 Ramanspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit die Bindungen in einem Molekül zu untersuchen, ist die Anwendung der Ramanspektroskopie.

Der Raman-Effekt wurde erstmals im Jahre 1928 durch den indischen

Physiker Chandrasekhara Venkata Raman (*1888 - †1970) experimentell nachgewiesen. 1930 wurde er für diese Entdeckung mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet.

Die theoretische Existenz von Streulinien mit verschobenen Frequenzen wurde bereits 1923 durch den österreichischen Festkörperphysiker Adolph Gustav Stephan Smekal vorhergesagt (*1895 - †1959).

3.3.1 Ramanstreuung

Raman beschrieb einen Prozess, bei dem ein Teil des eingestrahlt Lichtes inelastisch gestreut wird. Hierdurch entsteht im Gegensatz zur elastischen Rayleigh-Streuung eine Rot- beziehungsweise Blauverschiebung der eingestrahlt Wellenlänge. Um diesen Effekt nachweisen zu können, muss mit einer monochromatischen Lichtquelle gearbeitet werden. Das eingestrahlt Licht der Frequenz ν_0 wird zum Teil an den Molekülen des zu untersuchenden Stoffes gestreut. Das in alle Raumrichtungen gestreute Licht besitzt nicht nur Anteile mit der Frequenz ν_0 , sondern auch Anteile mit den Frequenzen $\nu_0 - \Delta\nu$ und $\nu_0 + \Delta\nu$. Der Anteil der Strahlung mit der niedrigeren Frequenz ($\nu_0 - \Delta\nu$) wird als Stokes-Bereich bezeichnet.

Der Teil der Strahlung, der eine höhere Frequenz als die Anregungswellenlänge aufweist ($\nu_0 + \Delta\nu$), wird dem sogenannten Anti-Stokes-Bereich zugeordnet. Die Linien, die sich im Anti-Stokes- und im Stokes-Bereich ausbilden, sind spiegelsymmetrisch zur Anregungswellenlänge. Die Stokes-Linien sind stärker ausgeprägt, so dass in den meisten Fällen immer nur dieser Bereich untersucht und angegeben wird [67].

Die Emissionslinien, die sich durch den Raman-Effekt ausbilden, werden ähnlich wie bei der Infrarot-Spektroskopie durch die verschiedenen Bindungen innerhalb der zu untersuchenden Moleküle hervorgerufen. Allerdings unterscheiden sich die Bindungen, die ramanaktiv sind, von denen, die mit Hilfe der Infrarotspektroskopie detektiert werden können.

Bei Molekülen, die ein Symmetriezentrum besitzen, sind alle zu diesem Zentrum symmetrischen Schwingungen im infraroten Bereich aktiv, alle asymmetrischen Schwingungen sind ramanaktiv [68].

Durch den einfallenden Lichtstrahl werden die Moleküle in virtuelle Ni-

veaus angeregt, aus denen sie sofort wieder relaxieren. Je nachdem, in welchem Zustand sich das Molekül vor und nach der Anregung beziehungsweise der Relaxation befindet, können verschiedene Streuungsarten unterschieden werden.

Eine schematische Darstellung der Streuprozesse, die in einem Molekül auftreten und die Auswirkungen dieser Streuprozesse auf die spektrale Zusammensetzung des Streulichtes, zeigt Abbildung 3.5.

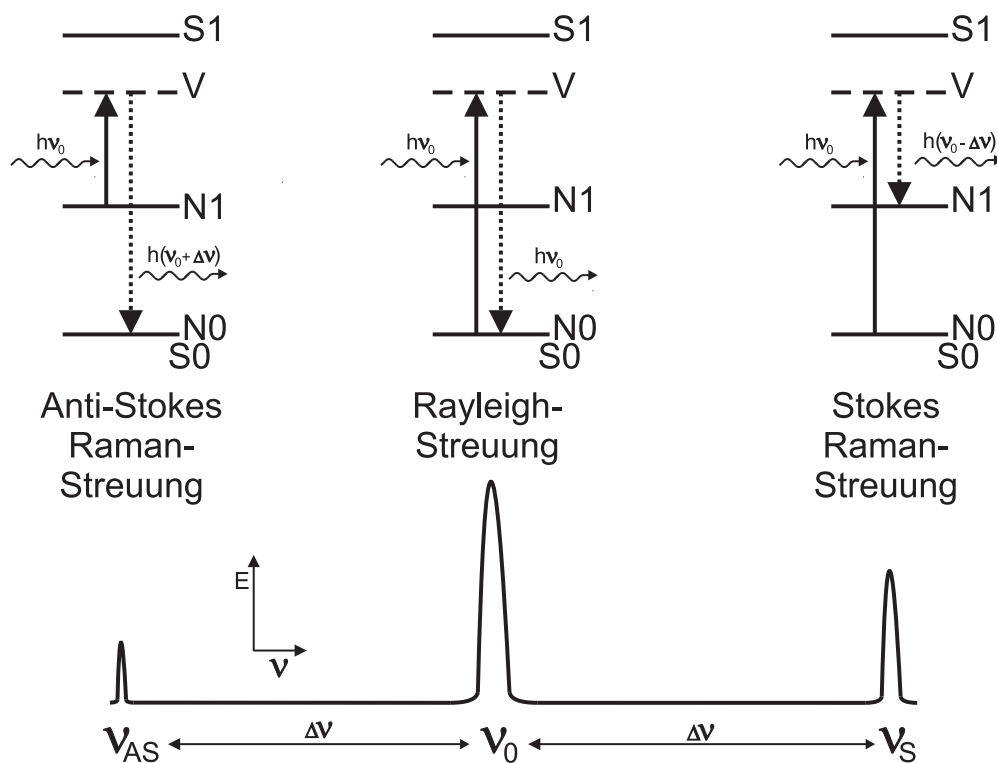


Abbildung 3.5: Energie-Diagramm (oben) und Streulichtspektrum (unten) der Raman- und Rayleigh-Streuung; S_x - elektronische Zustände; N_x - Schwingungsniveaus

Der dominierende Effekt bei der Streuung von Licht an Materie ist die Rayleigh-Streuung. Dabei regt ein Photon ein Molekül an und hebt es aus dem Grundzustand (S_0, N_0) auf ein virtuelles Niveau (V), das über den Schwingungsniveaus (N1), jedoch noch dicht unterhalb des ersten elektronisch angeregten Zustandes (S1) liegt. Dieses virtuelle Niveau besitzt

nur eine Lebensdauer in der Größenordnung von Femtosekunden und das Molekül relaxiert danach sofort wieder in den Grundzustand. Dabei ist die Wellenlänge der gestreuten Strahlung gleich der eingestrahlten Wellenlänge, da das Molekül die gesamte Energie wieder abgibt.

Bei der Anti-Stokes Ramanstreuung befindet sich das Molekül nicht in seinem Grundzustand S_0, N_0 , sondern bereits in einem höheren Schwingungsniveau N_1 . Das ankommende Photon übergibt seine Energie an das Molekül, das dadurch in einen virtuellen Zustand (V) angehoben wird. Die Relaxation geschieht nun jedoch auf ein Energieniveau, das tiefer als das ursprüngliche Niveau liegt. Dadurch wird auf das Photon zusätzlich Energie übertragen, wodurch es entsprechend zu kürzeren Wellenlängen hin spektral verschoben ist. Da sich die meisten Moleküle bei Raumtemperatur nicht in einem höheren Schwingungsniveau befinden, ist der Anti-Stokes-Effekt statistisch nicht so wahrscheinlich wie der Stokes-Effekt. Die Strahlungsleistung, die aus dem Anti-Stokes-Effekt resultiert, ist entsprechend kleiner als bei dem Stokes-Effekt.

Die Raman-Banden befinden sich bei der Stokes-Ramanstreuung immer im gleichen energetischen Abstand zu der Anregungswellenlänge wie die Anti-Stokes-Raman-Banden, mit dem Unterschied, dass die Energiedifferenz ein anderes Vorzeichen besitzt.

Das einstrahlende Photon hebt das Molekül ebenso wie bei der Anti-Stokes-Ramanstreuung in einen energetisch höheren virtuellen Zustand (V), der erneut unterhalb des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) liegt. Aus diesem virtuellen Energieniveau kann das Molekül in einen energetisch höheren Zustand, zum Beispiel N_1 , verglichen mit dem ursprünglichen Zustandsniveau relaxieren. Dem Photon wird dadurch Energie entzogen. Spektral wirkt sich dieser Effekt durch eine Verschiebung der Emissionsbande, zu längeren Wellenlängen hin, aus.

Die Energiedifferenzen der Emissionsbanden, die der inelastische Streuprozess verursacht, können wie bei der Infrarotspektroskopie den Bindungsenergien der beteiligten Moleküle zugeordnet werden.

Da bei der Ramanspektroskopie nur Energiedifferenzen gemessen werden, ist die absolute Anregungswellenlänge nicht relevant. Es muss allerdings darauf geachtet werden, dass die Energie der Anregungsstrahlung so gering ist, dass die Anregung der Moleküle in virtuelle Niveaus unterhalb des ersten elektronisch angeregten Zustandes stattfindet, da sonst

Fluoreszenz auftreten kann, die das Raman-Signal überstrahlen würde. Durch die Wahl der Anregungswellenlänge ergibt sich ein bestimmter Spektralbereich, der detektiert werden muss. Formel 3.5 gibt den Zusammenhang zwischen der Detektionswellenlänge und der ihr zuzuordnenden Wellenzahl an.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{Anregung}} - \frac{1}{\lambda_{Detektion}} \quad (3.5)$$

$\lambda_{Anregung}$: Wellenlänge des Anregungsstrahls [cm]
 $\lambda_{Detektion}$: Wellenlänge der detektierten Bande [cm]
 $\tilde{\nu}$: Wellenzahl [cm^{-1}]

Sollen Wellenzahlen im Bereich von 0 - 4000 cm^{-1} detektiert werden, und die Anregung erfolgt mittels eines Lasers mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm, so muss der Wellenlängenbereich von 532 nm - 675 nm, spektral aufgelöst mit einem Detektor erfasst werden.

Bei dem Raman-Effekt handelt es sich um einen sehr schwachen Effekt, dem nur etwa jedes 10⁷te Photon unterliegt [69]. Aus diesem Grund muss die Probe für den Anregungsstrahl und im Bereich der Ramanstreuung nahezu ideal transparent sein. Zusätzlich sollten die eingesetzten Messgeräte eine hohe Streulichtunterdrückung und ein sehr geringes Rauschen aufweisen.

3.3.2 Ramanstreuung an TPGDA

Die eindeutige Zuordnung einzelner Emissionslinien zu speziellen Bindungszuständen ist oft mit größeren Unsicherheiten belegt. Den verschiedenen Bindungszuständen werden in der Literatur oft nur größere Spektralbereiche zugeordnet, in denen sich die Emissionen bewegen können [57].

Die Schwierigkeit einer eindeutigen Zuordnung entsteht dadurch, dass normalerweise keine monomolekularen Substanzen untersucht werden,

3 Prüfmethode zur Bestimmung der Qualität von Oberflächen

sondern der zu untersuchenden Substanz meist komplexere Molekülstrukturen zugrunde liegen. Da die verschiedenen Moleküle eines Stoffgemischs in Wechselwirkung zu einander stehen, kann es zu einer Verschiebung der Emissionslinien hin zu einer höheren oder niedrigeren Wellenlänge kommen.

Wie in Abbildung 3.6 zu erkennen ist, zeigt das in dieser Arbeit verwendete TPGDA deutliche Ramanaktivitäten. Es neigt kaum zu Fluoreszenz, wodurch die Emissionslinien ein relativ geringes Hintergrundsignal aufweisen.

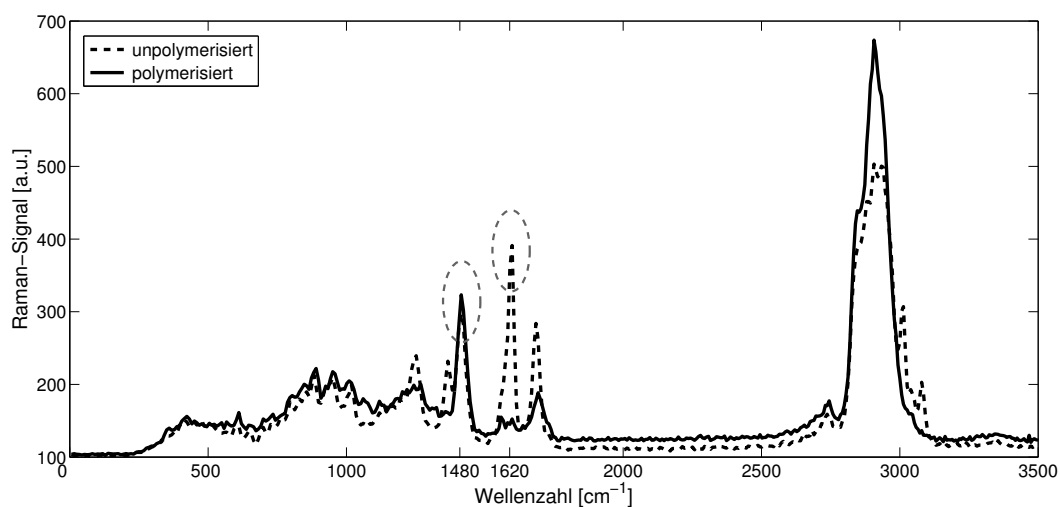


Abbildung 3.6: Raman-Emission (Stokes-Bereich) von TPGDA im nassen und polymerisierten Zustand

Die Ramanbande bei der Wellenzahl 1620 cm^{-1} kann den C=C-Doppelbindung des TPGDA zugeordnet werden [70]. Während der Polymerisation wird diese Bindung aufgebrochen, so dass es in Abhängigkeit des Umsetzungsgrades zu einer reduzierten Emission dieser Bande kommt (vgl. Abb. 3.6).

Zur Bestimmung des Umsetzungsgrades könnten auch andere Emissionsbanden genutzt werden, wie zum Beispiel die Bande bei der Wellenzahl 3000 cm^{-1} . Da diese Bande allerdings durch breitbandige Emissionslinien überlagert wird, ist eine eindeutige Auswertung nicht möglich. Da der Fluoreszenzanteil wie auch die Intensität des Ramansignals sich zwischen den einzelnen Messungen ändern können, kann als interne Re-

ferenz die Emission bei 1480 cm^{-1} gewählt werden, die der CH_2 -Deformationsschwingung zugeordnet werden kann [71]. Die CH_2 -Deformationsschwingung wird vom Verlauf der Polymerisation nicht beeinflusst, so dass die gleichen Intensitäten der Ramanemission im nassen, wie im trockenen Zustand auftreten.

Die übrigen Emissionslinien, die im Bereich zwischen 700 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} zur Verfügung stehen, um eine interne Referenz zu bilden, heben sich alle deutlich geringer vom Untergrundsignal ab.

3.3.3 Konfokales Mikroskop

Das Auflösungsvermögen eines optischen Systems ist durch Beugungseffekte limitiert. Der kleinste Winkel, unter dem zwei benachbarte Punkte noch getrennt abgebildet werden können, dient als Maß für die Auflösung und wird nach dem Rayleigh-Kriterium wie folgt berechnet [72]:

$$\theta_r = 1,22 \cdot \arcsin\left(\frac{\lambda}{D}\right) \approx 1,22 \cdot \frac{\lambda}{D} \quad (3.6)$$

Hierbei gibt θ_r den Winkel im Bogenmaß an, bei dem zwei gleichhelle Punkte, die durch ein Objektiv mit dem Durchmesser D abgebildet werden, noch als einzelne Objekte erkannt werden können. Durch Umformen und Substituieren des geometrischen Zusammenhangs:

$$\Delta l = f \cdot \sin(\theta_r) \approx f \cdot \theta_r \quad (3.7)$$

und des Rayleigh-Kriteriums aus Gleichung 3.6 ergibt sich die Auflösungsrenze des Objektivs zu:

$$\Delta l = 1,22 \cdot \frac{f \cdot \lambda}{D} \quad (3.8)$$

Dabei gibt Δl den minimalen Abstand an, in dem sich zwei Punkte befin-

3 Prüfmethode zur Bestimmung der Qualität von Oberflächen

den dürfen, um mit einem Objektiv des Durchmessers D und der Brennweite f noch getrennt detektiert werden zu können. Dieser Abstand gilt für die Wellenlänge λ .

Die von Lord Rayleigh angestellten Überlegungen gelten für die laterale Auflösung von Objektiven, das heißt die Betrachtung von Objekten in einer ebenen Fläche.

Zur tiefenaufgelösten Untersuchung von Polymerschichten ist jedoch speziell das axiale Auflösungsvermögen von Interesse. Durch die oben beschriebenen Beugungseffekte vergrößert sich ein theoretisch idealer Fokus zu einem Fokusvolumen, wie es in Abbildung 3.7 dargestellt ist.

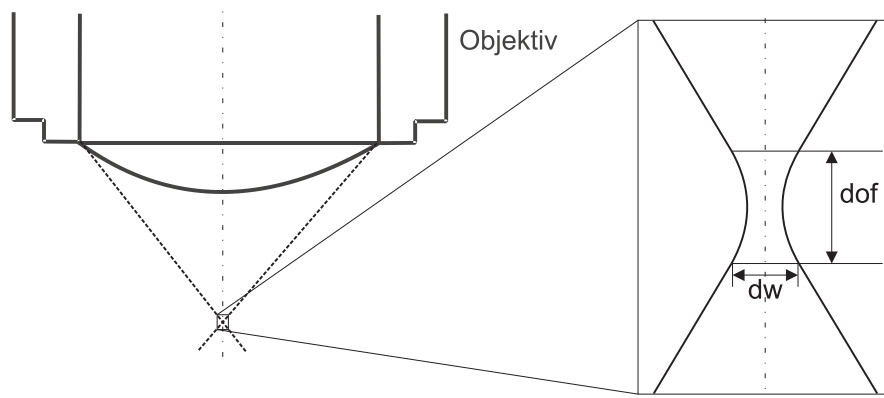


Abbildung 3.7: Unterschied zwischen einem idealen und einem realen Fokus

Baldwin [73], Everall [74] [75] und andere haben sich dieser Problematik gewidmet und Näherungen gefunden, die die Ausdehnungen eines solchen Fokusvolumens beschreiben:

$$dof = 4 \cdot \frac{\lambda}{NA^2} \quad (3.9)$$

$$d_w = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (3.10)$$

Die Abkürzung dof (**depth of focus**) gibt an, wie stark sich der Laserspot axial ausdehnt. Die Breite des Volumens wird mit d_w (waist) bezeichnet. Es wird deutlich, dass das maximale Auflösungsvermögen von der verwendeten Wellenlänge abhängig ist. Wird eine größere Auflösung benötigt, so muss bei unverändertem Aufbau mit kürzeren Wellenlängen gearbeitet werden. Die numerische Apertur (NA) ist ein Maß für die Lichtstärke des Objektivs. Sie gibt an, in welchem maximalen Winkel Strahlen von einem Punkt in das Objektiv eintreten können, was mathematisch wie folgt beschrieben werden kann [72]:

$$NA = n_i \cdot \sin \alpha_1 \quad (3.11)$$

Der Brechungsindex des Immersionsmediums⁶ wird mit n_i beschrieben. Für trockene Objektive, das heißt für Objektive, bei denen sich Luft zwischen der letzten Linse und dem Objekt befindet, ist die Brechzahl eins. Daraus folgt, dass die numerische Apertur nicht größer eins werden kann. Für eine bessere optische Auflösung, sowohl lateral als auch axial, ist es daher notwendig, ein Immersionsmedium zu verwenden, das eine ähnliche Brechzahl hat wie das zu untersuchende Objekt. Üblicherweise kommen hier verschiedene optische Öle zum Einsatz. Der Nachteil solcher Ölimmersionsobjektive liegt in ihrem geringen Arbeitsabstand, der meist nur einige hundert Mikrometer beträgt.

3.3.3.1 Tiefenauflösung

Das Prinzip eines konfokalen Mikroskops beruht darauf, dass in den Strahlengang eine Lochblende (Pinhole) eingebracht wird, die das Signal räumlich filtert.

Wie Abbildung 3.8 verdeutlicht, werden nur die Strahlen auf den Empfänger abgebildet, die direkt aus dem Fokuspunkt beziehungsweise dem Fokusbereich stammen. Strahlen, die über- oder unterfokussiert sind, können mit dem Pinhole geblockt werden [76].

⁶lat. immersio, Eintauchen, Einbetten - lichtdurchlässiges Medium mit einem Brechungsindex >1 ; wird in der Mikroskopie zwischen Objektiv und Objekt gegeben, um die Auflösung zu verbessern

3 Prüfmethode zur Bestimmung der Qualität von Oberflächen

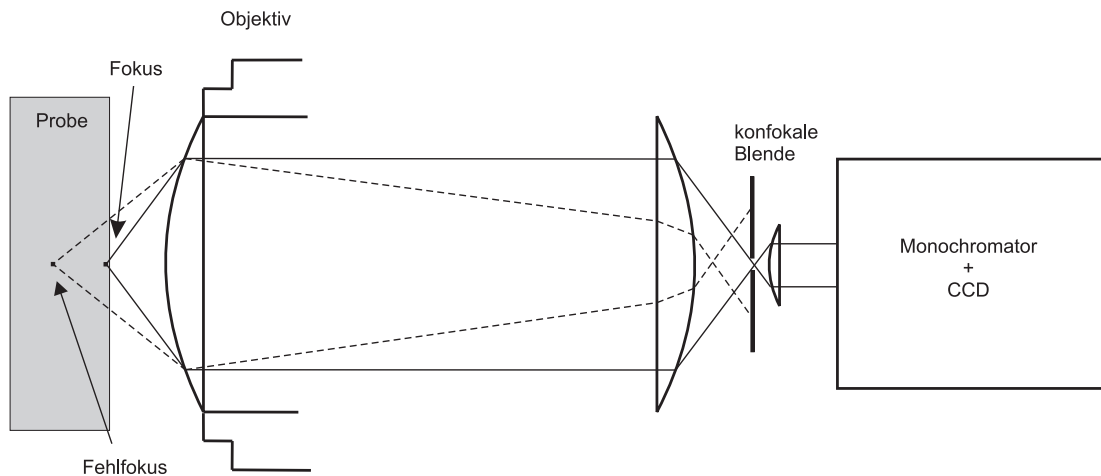


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines konfokalen Mikroskops, aus [77] - modifiziert

Je kleiner die Öffnung der Raublende ist, desto besser wird die räumliche Auflösung. Gleichzeitig sinkt jedoch die Amplitude des Signals am Empfänger. In der vorliegenden Arbeit wurde als Empfänger eine CCD-Kamera mit vorgeschaltetem Monochromator eingesetzt.

Ein großes Pinhole verbessert zwar den Signal- zu Rauschabstand, jedoch führt es zu einer Verschlechterung der räumlichen, speziell der axialen Auflösung.

Die Überprüfung des realen axialen Auflösungsvermögens wurde mit Hilfe eines Siliziumsubstrates vorgenommen. Silizium weist bei einer Wellenzahl von 520 cm^{-1} eine starke Ramanbande auf [78]. Da Silizium im sichtbaren Spektralbereich nicht transparent ist, und die zu untersuchenden Proben in der vorliegenden Arbeit mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt wurden, konnte nur das Raman-Signal der Oberfläche detektiert werden.

Die Probe wurde so justiert, dass das Signalmaximum bei einer Tiefe von $0\text{ }\mu\text{m}$ detektiert wurde. Durch die Verschiebung des Fokuspunktes in vertikaler Richtung, konnte das Ramansignal bei 520 cm^{-1} tiefenaufgelöst detektiert werden. Dabei geben negative Tiefenwerte an, dass der Fokuspunkt vor der Probe lag. Bei positiven Tiefenwerten, befand sich der Fokuspunkt in der Probe (vgl. Abb. 3.9). Bei einem idealen System, ohne Beugungslimitierung, würde bei einer Tiefe von $0\text{ }\mu\text{m}$ ein starkes, aber fast unendlich dünnes Maximum auftreten, da nur exakt an der Oberflä-

che der Probe ein Ramansignal gemessen werden könnte. Wie Abbildung 3.9 verdeutlicht, besitzt das Maximum jedoch eine bestimmte Breite mit deren Hilfe die reale Auflösung des Mikroskops bestimmt werden kann.

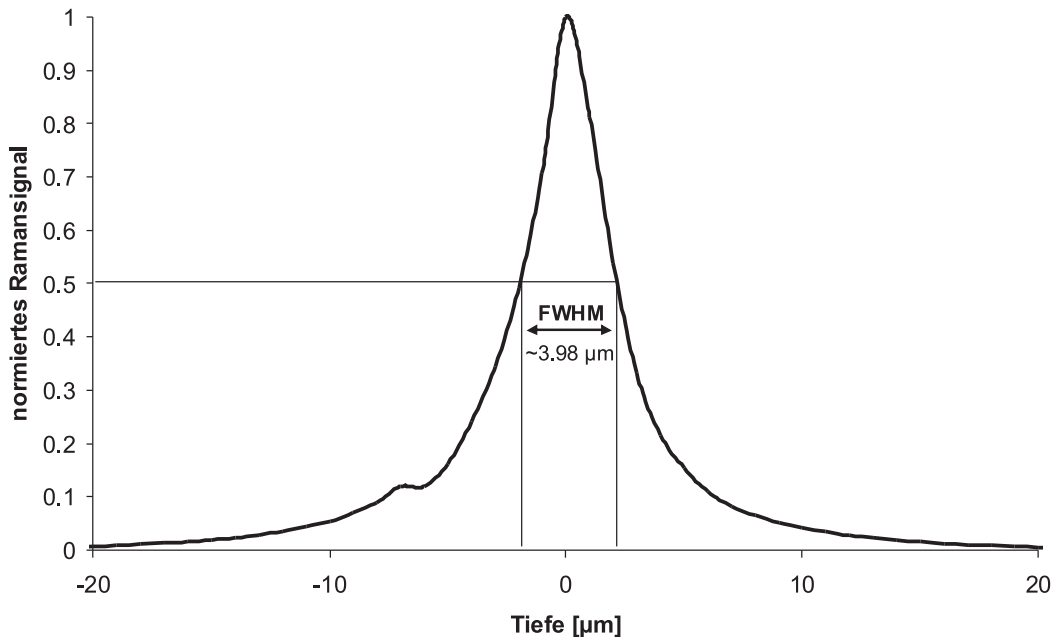


Abbildung 3.9: Experimentell bestimmte maximale Tiefenauflösung des verwendeten konfokalen Messaufbaus

Die reale Tiefenauflösung des Systems wird über die FWHM (full width at half maximum) bestimmt. Dabei wird die Breite des Messsignals ermittelt, bei der die Leistung auf 50 % abgefallen ist.

Wird die beugungslimitierte axiale Auflösung des Objektivs nach Gleichung 3.9 mit einer numerischen Apertur von 0,6 und einer Anregungswellenlänge von 532 nm berechnet, so beträgt diese $6,1 \mu\text{m}$. Wie Abbildung 3.9 entnommen werden kann, beträgt die gemessene minimale axiale Auflösung $3,98 \mu\text{m}$. Dieser Zusammenhang verdeutlicht den Einfluss der konfokalen Lochblende auf die Verbesserung der räumlichen Abbildung.

3.3.3.2 Fokusverschiebung

Durch den Brechungsindexsprung an der Grenzfläche von Luft zu dem zu untersuchenden Lack liegt der Fokuspunkt des Laserstrahls deutlich tiefer in der Probe (X_P) als es dem Verfahrensweg (X) der Probe an Luft entsprechen würde. In Abbildung 3.10 ist dieser Zusammenhang geometrisch dargestellt.

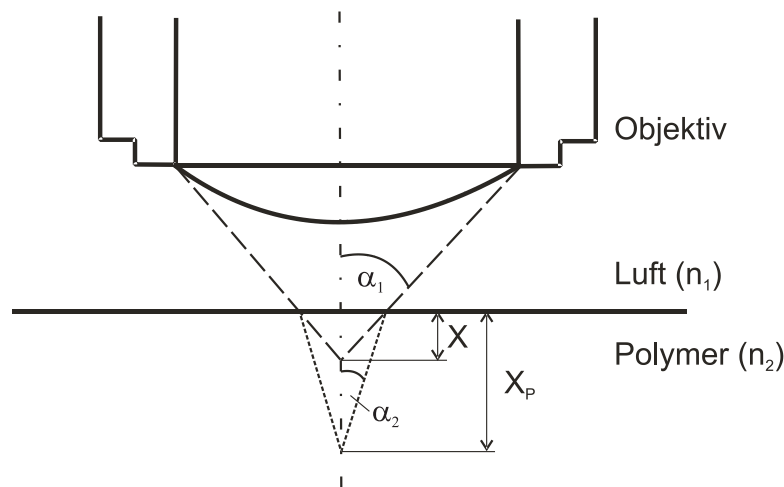


Abbildung 3.10: Verschiebung des Fokus durch den Brechungsindexsprung an der Grenzfläche Luft/Polymer

Das Mikroskopobjektiv weist eine 40-fache Vergrößerung auf und besitzt bei einer Brennweite von 3,7 mm eine numerische Apertur (NA) von 0,6.

Da es sich um ein Trockenobjektiv handelt, befindet sich zwischen der letzten Linse des Objektivs und dem Polymer Umgebungsluft, mit einem Brechungsindex von $1,000272 \approx 1$ [79].

Zur Berechnung der realen Fokustiefe (X_P) in dem Polymer in Abhängigkeit des Verfahrensweges der Probe (X) müssen folgende Gleichungen gelöst werden:

$$X_P = \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} \cdot X \quad (3.12)$$

Nach dem Gesetz von Snellius gilt:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.13)$$

Dem Brechungsindex n_1 kann in dem hier vorliegenden Fall der Brechungsindex von Luft zugeordnet werden.

Die meisten Polymere besitzen eine Brechzahl zwischen 1,45 und 1,53. Für die Berechnungen wird ein Brechungsindex in der Schicht von $n_2 = 1,49$ angenommen, was dem Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) bei einer Wellenlänge von 532 nm entspricht.

Damit ergibt sich als reale Fokustiefe :

$$X_P = \frac{\tan(\arcsin NA)}{\tan(\arcsin(\frac{NA}{n_2}))} \cdot X \quad (3.14)$$

$$X_P = 1,70 \cdot X$$

Das bedeutet, dass sich bei einem Verfahrensweg der Probe von 10 μm die Fokustiefe auf 17 μm verschiebt. Diese lineare Verschiebung des Fokuspunktes wurde zur Überprüfung auch mit Hilfe eines Raytracing-Modells in Lightools^{®7} simuliert.

3.3.3.3 Fokuspunktaufweitung

Der Fokuspunkt wird nicht nur, wie in Kapitel 3.3.3.2 beschrieben wurde, in die Tiefe verschoben, sondern er weitet sich sowohl horizontal als auch vertikal auf. Ebenso wie die lineare Verschiebung des Fokuspunktes wurde auch die horizontale Aufweitung des Fokuspunktes mit Hilfe

⁷Lightools[®] ist eine eingetragene Marke der Optical Research Association - Pasadena Kalifornien

3 Prüfmethode zur Bestimmung der Qualität von Oberflächen

des Programms Lighttools simuliert. Aus der Simulation ergab sich eine tiefenabhängige Verbreiterung (W_P), die folgenden Zusammenhang aufweist:

$$W_P = 0,107 \cdot X \quad (3.15)$$

Das bedeutet, dass sich der Laserspot, der an der Oberfläche der Schicht einen Durchmesser von $1,08 \mu\text{m}$ besitzt, auf $2,15 \mu\text{m}$ in einer Tiefe von $10 \mu\text{m}$ aufgeweitet hat. Diese horizontale Aufweitung des Fokuspunktes hat nur geringe Auswirkungen auf das Messergebnis, da die vermessenen Proben lediglich in vertikaler Richtung untersucht wurden. Durch die Verbreiterung des Fokuspunktes sinkt jedoch die Bestrahlungsstärke und die Amplitude des resultierenden Messsignals nimmt ab.

Die vertikale Aufweitung des Fokuspunktes in Abhängigkeit der Tiefe hat einen wesentlich größeren Einfluss auf das Messergebnis, da sie eine präzise tiefenabhängige Zuweisung der Messergebnisse zu einer speziellen Tiefe erschwert [80].

Die vertikale Aufweitung ist vor allem von der numerischen Apertur, dem Verfahrensweg und dem Brechungsindex des zu untersuchenden Materials abhängig [75, 81, 82].

Wie Gleichung 3.16 entnommen werden kann, hat die numerische Apertur den stärksten Einfluss auf diesen Effekt.

$$dof = X \cdot \left(\sqrt{\left(\frac{NA^2 \cdot (n^2 - 1)}{1 - NA^2} + n^2 \right)} - n \right) \quad (3.16)$$

Durch das Einsetzen der Spezifikationen für das verwendete Objektiv und des Brechungsindex für PMMA ergibt sich gemäß Gleichung 3.17 abermals ein linearer Zusammenhang.

$$dof = 0,2148 \cdot X \quad (3.17)$$

Bereits bei einem Verfahrensweg von $10\ \mu\text{m}$, das heißt einer effektiven Fokustiefe von $17\ \mu\text{m}$, hat sich der Fokus auf eine Länge von $2,15\ \mu\text{m}$ aufgeweitet, so dass sich die detektierten Signale nicht mehr eindeutig einer Tiefe zuordnen lassen. Im vorliegenden Beispiel von $10\ \mu\text{m}$ Verfahrensweg ist nur eine Aussage über einen Tiefenbereich zwischen $15,93\ \mu\text{m}$ und $18,08\ \mu\text{m}$ möglich.

3 Prüfmethoden zur Bestimmung der Qualität von Oberflächen

4 Experimentelle Untersuchungen

Industrielle UV-Lackierungsanlagen und UV-Härtungsanlagen werden in den meisten Fällen speziell für ein einziges Beschichtungsgut geplant und gebaut. Für dieses Objekt sind die Anlagen in Bezug auf Produktionsgeschwindigkeit und Rohstoffeinsatz optimiert.

Für den Labormaßstab sind solche spezialisierten Anlagen nicht geeignet, da sie zu wenige Freiheitsgrade für verschiedenste Versuchsanordnungen aufweisen.

In den folgenden Kapiteln wird dargestellt, wie die Proben in dieser Arbeit präpariert, bestrahlt und messtechnisch ausgewertet wurden.

4.1 Applikationstechnik

Die Applikationstechnik umfasst alle verfahrenstechnischen Schritte, die ein Bestrahlungsgut während des Aushärtungsprozesses durchläuft. Der Lack wird zu Beginn der Prozesskette auf das Objekt aufgebracht und wird anschließend zur Bestrahlung in eine Bestrahlungskammer transportiert. Nach der Härtung des Objektes mit Hilfe von UV-Strahlung kann es entweder weiterverarbeitet oder untersucht werden.

4.1.1 Lackauftrag

Der Lackauftrag kann mit verschiedenen Techniken durchgeführt werden. Heutzutage werden folgenden Lackierverfahren am häufigsten angewendet:

- Tauchlackierung
- Pulverbeschichtung
- Spritzbeschichtung
- Rakelauftrag

4.1.1.1 Tauchlackierung

Die Tauchlackierung wird heute in manchen großindustriellen Prozessen durchgeführt, bei denen es nötig ist, die gesamte Oberfläche mit Lack zu benetzen. Dieses Verfahren wird vor allem dort eingesetzt, wo die Beschichtung eine schützende Funktion übernehmen soll.

Bei dem Lackierprozess wird das Objekt vollständig in ein Lackbad eingetaucht und nach einer gewissen Zeit wieder herausgezogen.

Bei einer Tauchlackierung kommen ausschließlich lösungsmittelhaltige Lacke zum Einsatz, da nur diese auch bei dickeren Schichtdicken aushärten können.

Da das komplette Bestrahlungsgut in das Lackbad eingetaucht wird, sollte das Bad eine entsprechende Ausdehnung besitzen. Es gibt Anlagen, bei denen mehrere Tausend Liter Lack in einem Becken bereitgehalten werden müssen. Aus diesem Grund ist die Tauchlackierung in Bezug auf den optimalen Rohstoffeinsatz nicht zu empfehlen.

Ein weiterer Nachteil dieser Prozesstechnik besteht darin, dass sich meist keine gleichmäßigen Lackschichten herstellen lassen, da der Lack in Löchern oder an engen Kanten deutlich dicker ist als auf ebenen Flächen.

4.1.1.2 Pulverbeschichtung

Pulverbeschichtungen gibt es sowohl als thermisch härtende Lacksysteme sowie als UV- und NIR-härtende Systeme.

Um Objekte pulverbeschichten zu können, müssen diese elektrisch leitfähig sein, damit die zu beschichtenden Oberflächen mit einer hohen Spannung aufgeladen werden können. Anschließend werden die Flächen

mit einem sehr feinen, gegenseitig geladenen Pulver elektrostatisch bestäubt. Nachdem die gewünschte Pulvermenge aufgebracht wurde, wird das Objekt in einem Ofen so hoch erhitzt, dass die einzelnen Pulverpartikel schmelzen und mit dem Untergrund eine feste Verbindung eingehen. Bei UV-Pulverlacken wird der noch flüssige, hochehitze Lack zusätzlich mit UV-Strahlung bestrahlt, um eine höhere Festigkeit zu erhalten. Die Pulverbeschichtung findet heute eine weite Verbreitung im Markt der Haushaltsgroßgeräte, der sogenannten "Weißen Ware". Die hier verwendeten Pulverlacke sind lösungsmittelfrei und werden in Schichtdicken von $200\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$ aufgetragen [83].

4.1.1.3 Spritzbeschichtung

Die Spritzbeschichtung beziehungsweise Spritzlackierung ist das heute in der Industrie am weitesten verbreitete Beschichtungsverfahren, da mit ihm gleichmäßige und relativ dünne Schichten hergestellt werden können.

Bei dem Verfahren wird flüssiger Lack unter der Verwendung von Druckluft mit Hilfe einer Spritzpistole in viele kleine Tröpfchen zerstäubt. Die Tropfen schlagen sich auf dem Objekt nieder und bilden einen geschlossenen Film.

Um das Ablaufverhalten und die Haftung des nassen Lackes auf Oberflächen und in der Nähe von Kanten besser einstellen zu können, sollte der Lack relativ hochviskos sein. Da hochviskose Lacke für die Zerstäubung nicht gut geeignet sind, muss die Viskosität für den Sprühprozess herabgesetzt werden. Dazu können temperierte Sprühpistolen verwendet werden, die den Lack auf $60 - 80\ \text{°C}$ erwärmen (Heißspritzverfahren) [84].

In großen Anlagen sind die Spritzpistolen auf Robotern angebracht, so dass auch komplexe dreidimensionale Objekte homogen beschichtet werden können.

Zur Verbesserung der Haftungseigenschaften können die Lacktropfen, ähnlich den Pulverlacken, elektrostatisch aufgeladen werden. Durch diese Maßnahme soll die Menge an Lack, die an dem Objekt vorbeigesprüht wird, der sogenannte Overspray, minimiert werden. Bei der Verwendung von UV-Lacken, in denen keinerlei Lösungsmittel vorhanden sind (soge-

nannte 100%-Systeme), ist es sogar möglich, den Overspray zu sammeln und wieder in den Lackierprozess einfließen zu lassen.

4.1.1.4 Rakelauftrag

Der Rakelauftrag ist ein Verfahren, das nicht im industriellen Produktionsprozess eingesetzt wird, da mit dieser Technik nur relativ kleine und flache Substrate lackiert werden können. Allerdings ist es eines der Auftragsverfahren, das im Labor am häufigsten eingesetzt wird, da die Prozessierung einfach ist und ohne großen apparativen Aufwand angewendet werden kann.

Mit Hilfe eines Rakels können sehr gut reproduzierbare Schichtdicken hergestellt werden, die für die meisten Prüfverfahren benötigt werden, um die Ergebnisse vergleichen zu können.

Es gibt unterschiedliche Varianten von Rakeln. Bei einem Drahrakel beziehungsweise einem Spiralrakel ist ein dünner Draht um einen Stahlzylinder gewickelt. Über den Durchmesser des verwendeten Drahtes kann die Nassschichtdicke eingestellt werden.

Das Prinzip eines Profilrakels, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

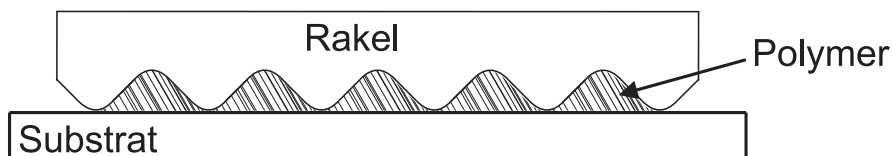


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Profilrakels

Wie zu erkennen ist, wird der Lack mit einer Art Wellenkamm über das Substrat gezogen. Dadurch wird ein genau definiertes Volumen auf der Oberfläche verteilt. Nach dem Auftrag gleichen sich die Wellenberge und Wellentäler aus. Lacke, die eine hohe Viskosität aufweisen, benötigen eine Zeitspanne von bis zu einigen Minuten um in einen flachen Film zu verlaufen.

Wenn der flüssig Lack so hochviskos ist, dass sich die Wellenstrukturen nicht auflösen, kann das komplette Bestrahlungsgut in einem Ofen

temperiert werden, so dass sich die Viskosität verringert und die Verlaufeigenschaften sich verbessern.

Die Temperatur bei dem Heizprozess muss dabei so gewählt werden, dass das Polymer nicht auf Grund thermischer Prozesse anfängt zu polymerisieren.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten TPGDA traten hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und des Auftragsverfahrens mit einem Wellenraker keinerlei Probleme auf. Die nassen Lackfilme wurden sowohl auf Q-Panel¹ aus Aluminium und Stahl, als auch auf Objektträgern aus Glas und Suprasil² aufgebracht. Für weitergehende Versuche wurden als Substratmaterial unter anderem Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt.

4.1.2 Bestrahlungseinrichtungen

In industriellen UV-Lackieranwendungen kommen meist Mitteldruckstrahler verschiedener Leistungsklassen zum Einsatz. Um eine Vergleichbarkeit mit den in der Industrie angewendeten Verfahren zu ermöglichen, wurden die Proben im Labor entsprechend dem in Abbildung 4.2 schematisch dargestellten Aufbau bestrahlt.

Die Strahlung der Lampen wurde bei diesem Aufbau mit Hilfe eines parabolischen Reflektors nach unten gelenkt. Die Proben konnten mit Hilfe eines Verfahrtisches in verschiedenen Entfernungen zur Lampe platziert werden.

Mit Hilfe eines absolut kalibrierten Spektrometers³ wurden vor den Bestrahlungen die spektralen Bestrahlungsstärken am Ort der Probe bestimmt.

Als Reflektormaterial wurde ein hochglanzpoliertes und anschließend passiviertes Aluminium-Profil verwendet, das die UV-Strahlung nahezu ideal reflektierte. Die eigentliche Strahlungsquelle, die Lampe, konnte in diesem Aufbau ausgetauscht werden, so dass mit den folgenden Lampen Versuche durchgeführt wurden:

¹Standard-Prüfbleche der Firma Q-Lab; Q-Panel ist eine eingetragene Marke der Firma Q-Lab [85]

²Suprasil ist eine eingetragene Marke der Firma Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG für vollsynthetisches Quarz mit exzellenter Transmission im UV-Bereich

³Spectro 320D der Firma Instrument Systems Optische Messtechnik GmbH, München

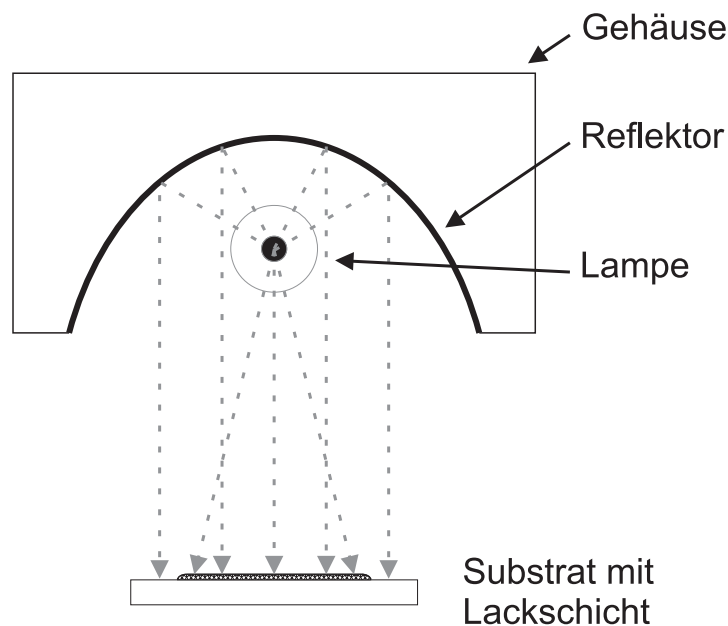


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau (Querschnitt) der Bestrahlungseinrichtung mit einem Mitteldruckstrahler

- Quecksilber-Mitteldruckstrahler
- Ozonfreier Quecksilber-Mitteldruckstrahler
- Eisen-dotierter Mitteldruckstrahler
- Galium-dotierter Mitteldruckstrahler

Bei allen Strahlern betrug der Elektrodenabstand 25 cm und sie konnten mit einer maximalen Leistung von 160 W/cm betrieben werden. Die Bestrahlungsstärke wurde über den Abstand zwischen Lampe und Bestrahlungsgut eingestellt. Bei einem Abstand von 10 cm konnte auf diese Weise eine UV-Bestrahlungsstärke in der Substratebene von bis zu 1296 mW/cm² erreicht werden.

Eine Reduzierung der Bestrahlungsstärke konnte entweder durch eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Lampe und Substrat oder durch die Drosselung der elektrischen Leistung (Dimmung) der Lampe realisiert werden. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass nur reine Quecksilber-Mitteldruckstrahler innerhalb gewisser Grenzen unproblematisch gedimmt werden können. Dotierte Strahler hingegen ver-

schieben ihr Emissionsspektrum mit der eingekoppelten Leistung auf Grund der Temperaturänderung innerhalb der Lampe.

4.1.2.1 Laborbestrahlungseinrichtung

Zur Separierung verschiedener Bestrahlungsparameter wurde eine Laborbestrahlungseinrichtung konzipiert und realisiert, mit der es möglich war, kleine Proben mit einem Durchmesser von maximal 4 cm definiert zu bestrahlen.

Als Strahlungsquelle wurde eine quecksilberdotierte Xenon-Höchstdrucklampe (HgXe-Lampe) Typ 6291H der Firma LOT-Oriel⁴ inklusive passendem Lampengehäuse mit Kondensoroptik eingesetzt. Wie in dem schematischen Aufbau der Laborbestrahlungseinrichtung in Abbildung 4.3 zu erkennen ist, wurde die annähernd parallele Strahlung dieser Lampe über einen Reflexionsfilter auf die Probe gelenkt.

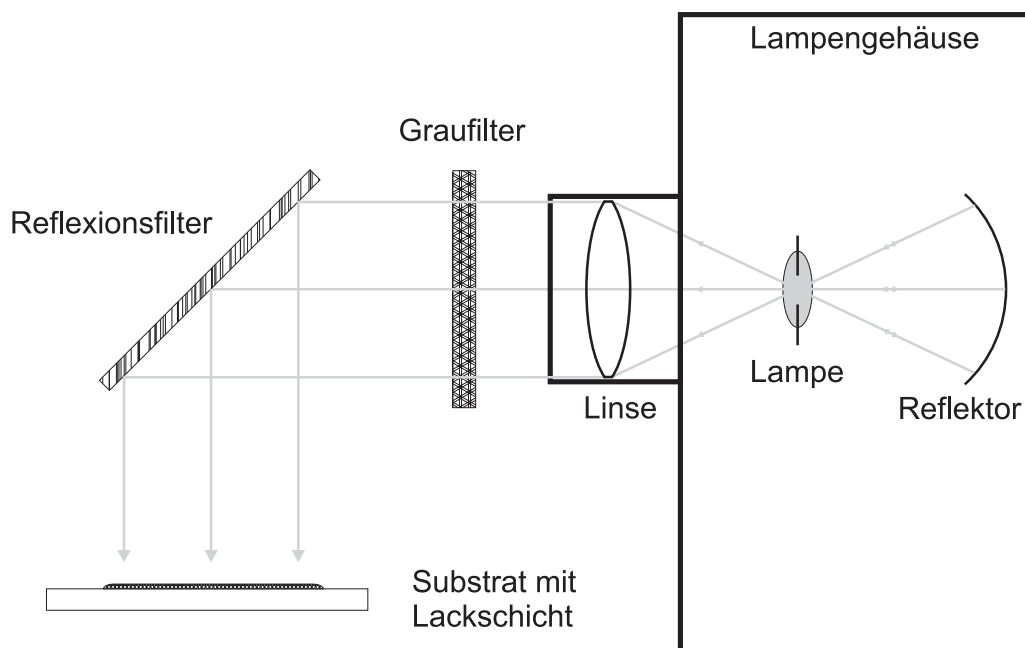


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Laborbestrahlungseinrichtung mit einer quecksilberdotierten Xenon-Höchstdrucklampe

⁴L.O.T.-Oriel GmbH & Co KG, Darmstadt

4 Experimentelle Untersuchungen

Bei Verwendung eines Aluminiumspiegels, an Stelle des Reflexionsfilters, konnte in der Probenebene eine maximale UV-Bestrahlungsstärke von 1204 mW/cm^2 zur Verfügung gestellt werden, wobei die optische Leistung mit Hilfe von spektral aselektiven Graufiltern in diskreten Schritten abgeschwächt werden konnte.

Mit den Reflexionsfiltern konnte die spektrale Zusammensetzung der Strahlung geändert werden. Dabei kamen folgende Filtertypen zum Einsatz:

- Aluminium Oberflächenspiegel
- Bandpassfilter mit einer Zentralwellenlänge von 260 nm
- Bandpassfilter mit einer Zentralwellenlänge von 350 nm

Die spektrale Verteilung, die sich durch die Filterung ergab, zeigt Abbildung 4.4. Die Bandpässe hatten eine spektrale Breite von ca. 80 nm und relativ flache Flanken.

Die Einhüllende der beiden Kurven in Abbildung 4.4, gibt in etwa die spektrale Verteilung der HgXe-Lampe wieder, die nur durch einen Aluminiumspiegel reflektiert wurde. Aluminium kann in dem Bereich, in dem die Emission dieser Lampe liegt, als idealer Reflektor angenommen werden.

Wie Abbildung 4.4 zeigt, tritt eine Überlappung der beiden gefilterten Spektren im Bereich von 300 nm - 315 nm auf, was zur Folge hat, dass der Bereich des UVB in beiden Spektren vorkommt. Um die Flanken der Filter steiler zu gestalten, wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Strahlung über mehrere gleichartige Filter reflektiert wurde. Es zeigte sich, dass der Überlappungsbereich kleiner wurde. Allerdings ging mit jeder zusätzlichen Reflexion die erreichbare maximale Bestrahlungsstärke um ca. 15 % zurück.

Die hier vorgestellte Laborbestrahlungseinrichtung wurde für die einzelnen Versuchsreihen teilweise verändert. Auf die einzelnen Modifikationen wird in den jeweiligen Kapiteln näher eingegangen.

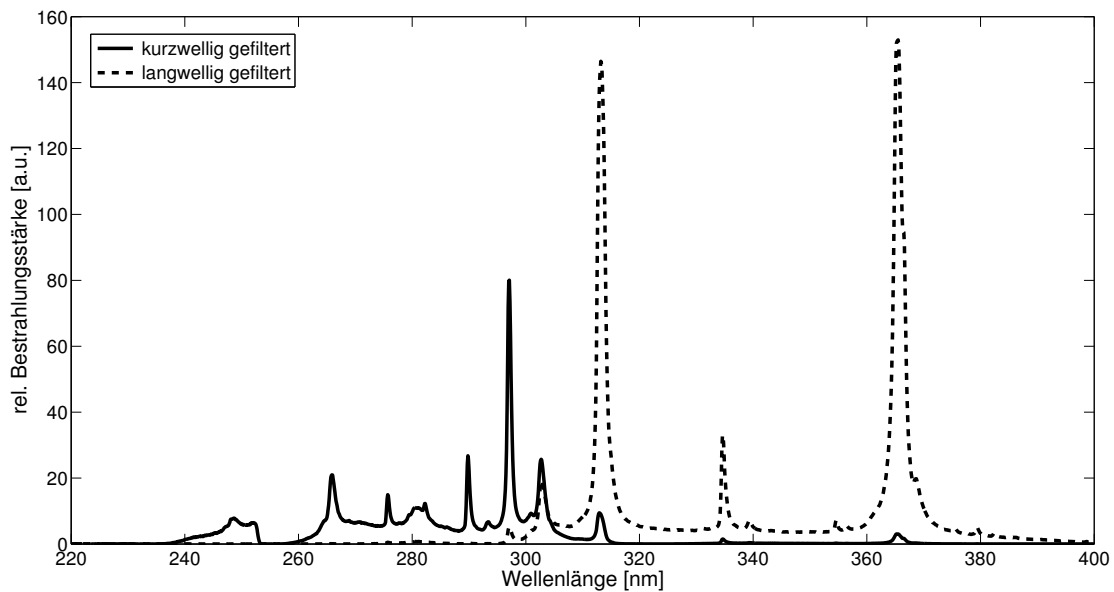


Abbildung 4.4: Spektrale Verteilung der gefilterten quecksilberdotierten Xenon-Höchstdrucklampe

4.1.3 Bestrahlungskammer

Für die Versuche, die nicht an Umgebungsatmosphäre stattfinden konnten, wurden verschiedene Bestrahlungskammern entworfen und aufgebaut. Im wesentlichen bestanden die Kammern aus einem optischen Fenster aus Suprasil, durch das die Strahlung in die Kammer geleitet wurde. Jede Kammer war mit einer Halterung versehen, in die die Proben reproduzierbar platziert werden konnten, wodurch bei größeren Messreihen sichergestellt werden konnte, dass alle Proben unter vergleichbaren Bedingungen bestrahlt wurden. Zum größten Teil waren die Probenträger aus Metall, so dass sie mit relativ wenig Aufwand von Außen temperiert werden konnten.

Auf die Besonderheiten der einzelnen Bestrahlungskammern wird in den jeweiligen Kapiteln näher eingegangen, da die Beschaffenheit der Kammer teilweise elementarer Bestandteil der zu untersuchenden Fragestellung war.

4.2 Messaufbau

Die Proben wurden nach der Bestrahlung mindestens einen Tag in einem dunklen Raum gelagert, um eventuelle Nachhärtungsprozesse (post-curing) abzuwarten. Zwischen der Bestrahlung und der Bestimmung des Umsetzungsgrades, mittels konfokaler Ramanspektroskopie, wurden die Proben in lichtdichten Containern gelagert, um auszuschließen, dass die Polymerisation durch Umgebungslicht weiter vorangetrieben wurde.

Eine vereinfachte schematische Zeichnung des verwendeten Messaufbaus zeigt Abbildung 4.5. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden optische Bauteile, die keine Relevanz für die Messung hatten, wie zum Beispiel Umlenkspiegel zur Strahlführung zwischen dem Laser und dem Mikroskop, nicht eingezeichnet.

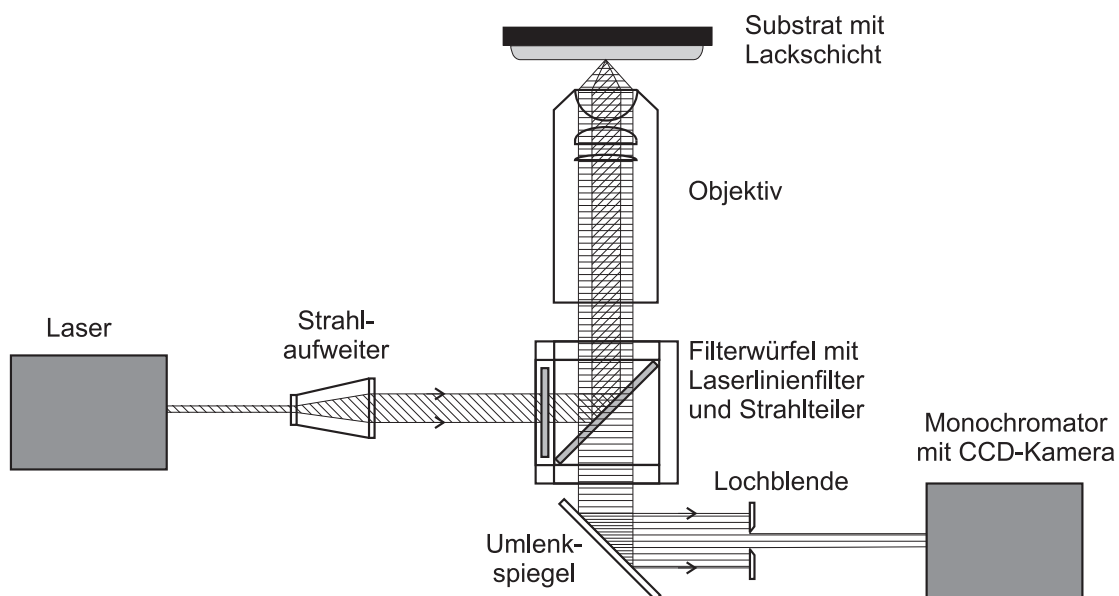


Abbildung 4.5: Vereinfachter schematischer Messaufbau, mit dem ein konfokales Ramanspektrometer realisiert wurde

Als Strahlquelle wurde ein diodengepumpter Festkörper-Laser⁵ (DPSS - Diode Pumped Solid State) verwendet. Bei DPSS-Lasern wird ein Laserkristall, in unserem Fall Neodym:YAG, durch Hochleistungsleuchtdioden mit einer Emissionswellenlänge von 808 nm gepumpt. Der Laser-

⁵DPSS Green 532/80 der Firma HB-Laserkomponenten GmbH, Schwäbisch Gmünd

kristall emittiert Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm die durch einen nichtlinearen optischen Kristall frequenzverdoppelt wird. Der in dieser Arbeit verwendete Laser hatte eine Emissionswellenlänge von 532 nm und eine optische Ausgangsleistung von ca. 80 mW im eingeschwungenen Zustand.

Zur Strahlaufbereitung wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines Strahlaufweiters auf einen Durchmesser von ca. 5 mm vergrößert, ohne dabei seine Divergenz nachhaltig zu beeinflussen. Mit Hilfe von Umlenkspiegeln war es möglich, den Strahl senkrecht auf den Eingangsfilter des Mikroskops⁶ zu leiten. Bei dem Eingangsfilter handelte es sich um einen Laserlinienfilter, der nur Strahlung der Laserwellenlänge $\pm 0,8$ nm passieren ließ. Durch ihn wurden annähernd das komplette Umgebungslicht sowie alle andere Moden des Lasers herausgefiltert.

Die Anregungsstrahlung wurde anschließend von einem dichroitischen Strahlteiler (Beamsplitter) auf das Objektiv gelenkt. Dieser Strahlteiler war durch dielektrische Schichten so gestaltet worden, dass er als Langpass für die Ramanlinien mit einer sehr steilen Filterkante fungierte. Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner 533 nm wurde reflektiert, Strahlung mit einer Wellenlänge über 533 nm konnte unter 45 Grad transmittiert werden.

Da mit diesem Aufbau die Ramanlinien im Stokes-Bereich gemessen werden sollten, die eine geringere Energie als die Anregungswellenlänge besitzen, konnten sie den Beamsplitter passieren, ohne reflektiert zu werden. Die 532 nm Laserstrahlung wurde hingegen zu fast 100 % reflektiert.

Durch die endliche Steilheit der Filterkanten waren im resultierenden Spektrum auf der Detektorseite noch Reste der Laser-Emissionslinie erkennbar. Das stellte jedoch in der Praxis keinerlei Einschränkungen dar, sondern es konnte der Teil der Laserlinie, der noch im Ramanspektrum sichtbar war, dazu verwendet werden, die Schichtgrenzen der Proben zu detektieren.

Mit Hilfe des Strahlteilers wurde die Laserstrahlung in das Objektiv mit einer 40-fachen Vergrößerung gelenkt und wie in Kapitel 3.3.3 gezeigt wurde, auf ein minimales Volumen fokussiert.

⁶Eclipse TE 2000-U der Firma NIKON INSTRUMENTS INC., USA

4 Experimentelle Untersuchungen

Die aus dem Fokusvolumen stammende Ramanstreuung wurde mit Hilfe des gleichen Objektivs parallelisiert und zurück auf den Beamsplitter geleitet. Dieser reflektierte den Anteil des Signals, der durch die Rayleigh-Streuung verursacht wurde, und ließ den längerwelligen Anteil der Ramanstreuung passieren.

Durch die Lochblende, die einen Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ besaß, wurden nur die Strahlen in Richtung Monochromator durchgelassen, die direkt dem Fokuspunkt der Anregungsstrahlung entsprangen.

Als Monochromator wurde ein Triax320⁷ eingesetzt, der eine Fokuslänge von 320 mm besitzt. In ihm war ein 300 Linien/mm Gitter verbaut. Dieses Gitter spreizte die einfallende Strahlung spektral auf und bildete das resultierende Ramanspektrum auf die in der Fokalebene montierte Kamera ab.

Da bei der Ramanspektroskopie mit sehr kleinen Signalen gearbeitet werden muss, wurde eine stickstoffgekühlte CCD-Kamera (Symphony⁸) mit 1024×128 Pixel und einer Pixelgröße von $26\ \mu\text{m}$ verwendet.

Durch diese Kombination aus Monochromator und Kamera konnte durch den Pixelabstand eine Abtastbreite von $0,261\ \text{nm}$ bei einer optischen Bandbreite von $0,78\ \text{nm}$ erzielt werden. In Wellenzahlen umgerechnet bedeutet das eine Auflösung von $27,5\ \text{cm}^{-1}$ bei einer Abtastbreite von $9,2\ \text{cm}^{-1}$.

Zur Verstärkung des schwachen Signals wurden die Pixel des Kamerachips vertikal aufsummiert (binning), wodurch zusätzlich eine Verbesserung des Signal-Rausch-Abstandes (SNR - Signal to Noise Ratio) um ca. Faktor 10 erreicht werden konnte.

Die Versuche zeigten, dass das thermische Rauschen erst ab einer Detektor-Temperatur von 90 Kelvin so stark geschwächt wurde, dass Raman-Aktivität beobachtet werden konnten.

Nachdem die Kamera durch die Stickstoffkühlung ihre Minimaltemperatur von 78 Kelvin erreicht hatte, musste das aufgenommene Signal 500 Millisekunden integriert werden, damit ein annehmbares Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnte. Die Steuerung der Integrationszeit erfolgte durch die Kamera und zusätzlich noch durch einen elektromecha-

⁷Monochromatorbaureihe von Horriba Jobin Yvon, USA

⁸Kamerabaureihe von Horriba Jobin Yvon, USA

nischen Shutter, der vor dem Eingangsspalt des Monochromators angebracht worden war und Belichtungszeiten > 15 ms zuließ.

Die Probenhalterung auf dem Mikroskop war auf einem Verfahrtsch⁹ montiert, der einen Fahrweg von 100×120 mm aufwies. Die Positioniergenauigkeit in X-Y-Richtung (horizontale Ebene) betrug bei dem hier verwendeten Modell laut Datenblatt $0,05 \mu\text{m}$.

Für die Positionierung in Z-Richtung (vertikale Ebene) wurde die motorisierte Fokussiereinheit des Mikroskops benutzt, die laut Datenblatt eine Auflösung von maximal $0,05 \mu\text{m}$ besitzt. In den durchgeführten Versuchen wurde lediglich in $1 \mu\text{m}$ Schritten verfahren. Die reproduzierbare Positionierung in dieser Größenordnung wurde überprüft und es konnten keine Abweichungen festgestellt werden.

Durch den Aufbau des Mikroskops wurde die Strahlung von unten an die Proben herangeführt. Aus diesem Grund mussten die Proben mit der zu vermessenden Schicht nach unten in die Probenhalterung eingespannt werden. Bei nassen Proben wäre der Lack bei dieser Vorgehensweise, der Schwerkraft folgend, heruntergelaufen. Um das zu verhindern, wurden flüssige Proben auf Objektträgern aufgebracht, die in der Mitte eine Vertiefung aufwiesen, die mit einem Deckglas abgedeckt werden konnte. Auf Grund der Adhäsionskraft hafteten die Deckgläser gut an den Objektträgern und auch ein Umdrehen der Objektträger mit den nassen Proben war problemlos möglich. Durch die Verwendung der Deckgläser änderte sich der optische Weg zur Probe, was jedoch durch eine in dem Objektiv vorhandene Brennweitenkorrektur kompensiert werden konnte.

Proben, die nur teilweise ausgehärtet waren, beziehungsweise an der Oberfläche einen geringen Umsetzungsgrad aufzeigten, wurden immer mehrfach vermessen, um feststellen zu können, ob die Proben während einer Messreihe ihre Form veränderten. Ein solches Verhalten konnte manchmal bei Schichtdicken $> 200 \mu\text{m}$ auftreten, da bei so dicken Schichten der Untergrund teilweise nicht ausreichend umgesetzt worden war und die Lackschicht dadurch keine feste Bindung mit dem Substrat eingegangen war.

Da die aufgebrachten Schichten einer gewissen Schichtdickenschwankung unterlagen, wurde zu Beginn jeder Messreihe immer die Grenz-

⁹Scanningtisch SCAN IM 120 x 100 der Märzhäuser Wetzlar GmbH & Co. KG, Wetzlar

schicht Luft/Polymer angefahren. Anschließend wurde der Fokuspunkt ca. 20 μm vor der Probe in Luft positioniert und langsam in die Probe hinein verfahren.

Bei jeder Messreihe wurde jeder einzelne Messpunkt fünf mal direkt nacheinander gemessen, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Anschließend wurde die Probe 1 μm weiter abgesenkt und es wurden erneut fünf Spektren aufgenommen. Sowohl die Anzahl der Messungen an einem Punkt, als auch die Anzahl der Schritte, die in Tiefenrichtung verfahren wurden, konnten mittels der Ansteuerung eingestellt werden. Die Spektren wurden als ASCII-Dateien mit fortlaufender Nummerierung abgespeichert. Bei einem Messdurchgang mit 300 μm Verfahrensweg entstanden somit 1500 Einzelspektren mit je 1024 Werten der einzelnen CCD-Elemente.

4.3 Datenauswertung

Da so große Datenmengen nicht manuell ausgewertet werden können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm erarbeitet, mit dem die Daten automatisiert aufbereitet werden konnten. Das Programm wurde in Matlab¹⁰ geschrieben, da Matlab schnell und stabil mit Vektoren und Matrizen rechnen kann.

In jedem Spektrum einer Messreihe waren in der Kopfzeile alle Informationen gespeichert, um die Daten eindeutig zuzuordnen und auswerten zu können. Die wichtigsten Werte dabei waren die aktuellen Positionen in X-, Y- und Z-Richtung, an denen die Spektren aufgenommen worden waren.

Nach dem Einlesen wurden alle Spektren, die in der selben Z-Ebene, also in einer Tiefe, gemessen worden waren, aufsummiert. Aus den resultierenden Summenspektren wurde eine Datei erzeugt (Rohdatendatei), in der jede Reihe das Raman-Spektrum einer bestimmten Tiefe darstellte.

Da die Durchführung einer Messreihe mit einer Tiefenverfahrweg von 200 μm ca. 20 Minuten Zeit in Anspruch nahm, ist davon auszugehen, dass in verschiedenen Bereichen der Spektren Höhenstrahlung detektiert

¹⁰Matlab ist eine eingetragene Marke der "The MathWorks, Inc.", USA

worden war. Diese so genannten Cosmic-Rays sind hochenergetische Teilchen, die auf die Erde einschlagen. Trifft ein solches Teilchen ein Pixel eines CCD-Arrays, so wird eine relativ große Energie in diesem Pixel deponiert. Da die Kamera stickstoffgekühlt und das Ramansignal so schwach war, dass selbst bei einem guten Signal-Rausch-Abstand die Kamera nur bis zu einem Drittel angesteuert wurde, hinterließen die Cosmic Rays eindeutige Spuren (Peaks) in den Spektren.

Damit diese Fehlsignale die Datenauswertung nicht verfälschten, wurde ein Filter implementiert, der jede Zelle der Rohdatendatei daraufhin überprüfte, ob der Wert mehr als das x -fache der vorhergehenden Zelle aufzeigte. Der Wert, ab dem der Zelleninhalt als Fehler interpretiert wurde, musste empirisch ermittelt werden. Es zeigte sich, dass bei den unverfälschten Daten keine Sprünge größer als 30 % auftraten. Nach der Markierung einer Zelle als Fehler, wurde der Inhalt dieser Zelle gelöscht und als neuer Inhalt der Mittelwert der beiden benachbarten Zellen eingefügt.

Durch die lange Integrationszeit von 500 ms je Messung, war in den Messdaten ein deutlicher Offset zu erkennen. Dieser wurde größtenteils durch das thermische Rauschen des Detektors verursacht. Durch den dichroitischen Langpassfilter im Detektionsstrahlengang wurde der Teil des Spektrums herausgefiltert, der kurzwelliger als die Anregungswellenlänge war und somit keine Informationen lieferte. Auf dem Empfänger wurde in dem Bereich, in dem dieser Teil des Spektrums abgebildet wurde, folglich nur das thermische Rauschen des Detektors detektiert. Zur Offset-Korrektur wurde der Mittelwert dieses "dunklen" Bereiches von jedem einzelnen Datenpunkt des Spektrums abgezogen. Durch diese Korrektur konnte das Hintergrundrauschen über das komplette Spektrum um ca. Faktor 100 reduziert werden.

Der Messbereich in Z-Richtung (Tiefe), wurde so gewählt, dass er deutlich größer war als die zu vermessende Lackschicht. Die Datenaufbereitung erfolgte erst nach Abschluss der Messungen. Deswegen musste aus allen gemessenen tiefenaufgelösten Spektren die heraus gefiltert werden, die Informationen über die Lackschicht enthielten. Eine typische Messreihe enthielt in den ersten μm keine Informationen, da sich der Fokuspunkt noch vor der Probe befand. Mit dem Voranschreiten der Messung tauchte der Fokuspunkt in die Lackschicht ein und es konnten Raman-

spektren gemessen werden. Sobald der Fokus hinter der zu vermessenden Probe lag, konnten erneut keine Ramanspektren aufgezeichnet werden. Zu Beginn der Arbeit wurde die Schicht dadurch detektiert, dass die Werte der Zellen betrachtet wurden, in denen das Referenzsignal der CH₂-Deformationsschwingung im Bereich der 1480 cm⁻¹ Bande (vgl. Kapitel 3.3.2) gespeichert wurde. Sobald der Wert einer Zelle über 30 % des Maximalwertes dieser Zellenreihe lag, wurde das dazugehörige Spektrum als Bestandteil der Lackschicht markiert.

Einige Substrate neigten zu einer starken Fluoreszenz, die in der Amplitude um ein Vielfaches größer war als das relativ schwache Raman-signal. Bei solchen Proben konnte die bisher beschriebene Methode zur Lackschichterkennung nicht angewendet werden, da der Maximalwert der Referenzbande durch das Fluoreszenzsignal überlagert wurde.

Da die verwendeten Filter im Strahlengang keine perfekt senkrechten Verläufe bei der Kantenwellenlänge aufwiesen, konnte in jedem gemessenen Spektrum bei der Wellenzahl 0 cm⁻¹ noch ein bestimmter Rest der Anregungsstrahlung, die, wie in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, bei 532 nm lag, detektiert werden. Die Amplitude des Signals der Anregungsstrahlung war an den Grenzschichten von Luft zu Lack, sowie von Lack zu Substrat am stärksten ausgeprägt. Damit konnte die Detektion der eigentlichen Lackschicht über die tiefenabhängige Bestimmung der Maxima der Laserlinie vorgenommen werden. Wie Abbildung 4.6 veranschaulicht, stellten die beiden Maxima den Anfang beziehungsweise das Ende der Schicht dar.

Dieses Verfahren konnte bei allen Substraten, bei denen ein Brechungsindexsprung zwischen Lack und Untergrund auftrat, zur Schichtdetektion angewendet werden. Bei fast allen organischen Untergründen, wie zum Beispiel PVC oder PMMA, war der Unterschied in der Brechzahl jedoch zu gering, um eine Reflexion hervorzurufen. In diesen Fällen musste das untere Ende der Lackschicht wieder über die Abnahme der Referenzbande bei 1480 cm⁻¹ bestimmt werden.

Die Rauschteile, die bei den einzelnen Spektren auftraten, wurden mit einem Savitzky-Golay-Filter [86] geglättet. Bei dieser Art der Glättung wird ein gleitender Polynom-Fit durch die Datenpunkte gelegt. Der Vorteil des Savitzky-Golay-Filters besteht darin, dass die Ableitungen der gefitteten Funktion einfach berechnet werden können.

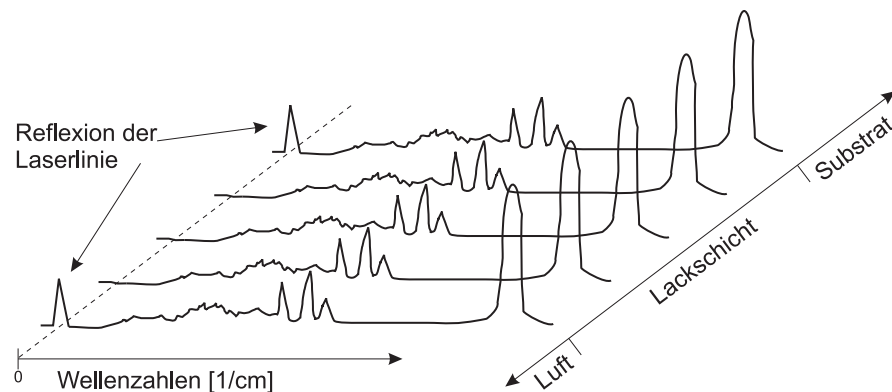


Abbildung 4.6: Bestimmung der Lackschicht mit Hilfe der Reflexionen des Laserstrahls an den Grenzschichten in den tiefenaufgelösten Ramanspektren

Eine anschauliche Darstellung der Umformungen und Transformationen, die auf die lackschichtzugehörigen Ramanspektren angewendet wurden, zeigt Abbildung 4.7.

Da die Detektionsbande bei der Wellenzahl 1620 cm^{-1} und die Referenzbande bei der Wellenzahl 1480 cm^{-1} (vgl. Kapitel 3.3.2) durch die Zugabe von Zusatzstoffen, wie zum Beispiel Photoinitiatoren, geringfügig verschoben wurden, konnte bei der Auswertung dieser Banden nicht immer die gleichen Pixelreihen des Detektors zugrunde gelegt werden. Die Grenzen der jeweiligen Bande wurden mit Hilfe der nächstgelegenen Nullpunkte der ersten Ableitung festgelegt, so dass eine gewisse Drift der Banden keinen Einfluss auf die Auswertung mehr hatte (vgl. Abbildung 4.7 b).

Die Ramanemission wurde fast immer zu einem gewissen Teil von Fluoreszenzstrahlung überlagert. Um diese zu eliminieren, wurde bei jeder separierten Ramanbande eine dynamische Untergrundkorrektur durchgeführt. Dafür wurden die Stellen, an denen Nullpunkte rechts und links der Bande in der ersten Ableitung auftraten durch eine Gerade verbunden und die Fläche unter der Geraden wurde von dem eigentlichen Signal abgezogen (vgl. Abbildung 4.7 b).

Anschließend wurde die zweite Ableitung des geglätteten Spektrums bestimmt und zu Null gesetzt. Die auf diese Weise ermittelten Wendepunkte der Funktion wurden als Grenzen benutzt, um die Banden aus dem

4 Experimentelle Untersuchungen

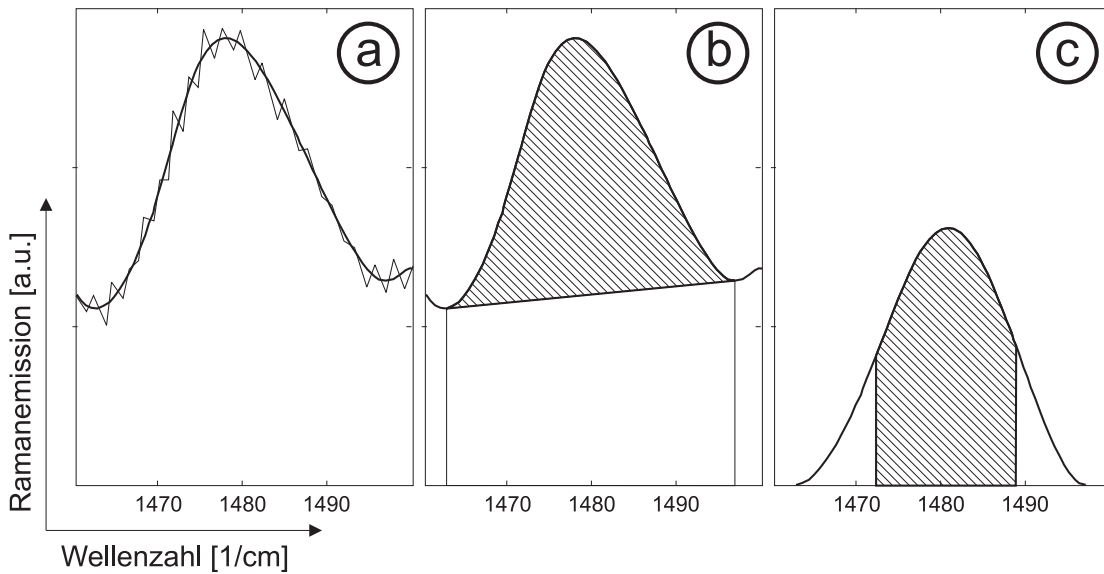


Abbildung 4.7: Detektion und Auswertung der Referenzbande bei 1480 cm^{-1}
 a) Originaldaten, die mit dem Savitzky-Golay-Filter geglättet werden
 b) Dynamische Untergrundkorrektur und Begrenzung der Bande
 c) Integration der Bande bis zu ihren Wendepunkten

kompletten Spektrum zu separieren. Abschließend wurde über diesen Bereich integriert (vgl. Abbildung 4.7 c).

Nach den Umformungsschritten, die für die CH_2 -Bande bei 1480 cm^{-1} und die $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1620 cm^{-1} gleichermaßen durchgeführt wurden, konnte nach Formel 4.1 der Umsetzungsgrad bestimmt werden:

$$\pi_T = \frac{\left(\frac{E_{1620}}{E_{1480}}\right)_L - \left(\frac{E_{1620}}{E_{1480}}\right)_M}{\left(\frac{E_{1620}}{E_{1480}}\right)_L} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

π_T : Umsetzungsgrad in Abhängigkeit der Tiefe

$\left(\frac{E_{1620}}{E_{1480}}\right)_L$: Verhältnis der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zur CH_2 -Bande im flüssigen Zustand

$\left(\frac{E_{1620}}{E_{1480}}\right)_M$: Verhältnis der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zur CH_2 -Bande in der aktuell gemessenen Tiefe

Das normierte Verhältnis der beiden Banden im nassen Zustand musste

vorab an einer nassen Referenzprobe bestimmt werden, die nicht polymerisiert war. Es stellte sich heraus, dass sich reines TPGDA, ohne den Zusatz von Photoinitiatoren, als Referenzprobe eignete, da sich bei ihm das Verhältnis der Referenzbande bei 1480 cm^{-1} zur Detektionsbande bei 1620 cm^{-1} auch nach mehrfachen Messungen nicht änderte.

Für jeden neu zu vermessenden Lack musste eine solche Referenzmessung durchgeführt werden, da sich je nach Zusammensetzung des Polymers das Verhältnis der beiden Banden im nassen Zustand deutlich unterschied. Bei reinem TPGDA lag das Verhältnis $\frac{E_{1620}}{E_{1480}}$ bei ca. 3,2. Bei Lacken, die in der Praxis eingesetzt werden beträgt das Verhältnis teilweise nur noch 1,3. Die Ursache für dieses relativ kleine Verhältnis liegt in der Beimischung von Prepolymeren zur Einstellung der Funktionalität des Lackes, wodurch nur noch eine geringere Anzahl an C=C-Doppelbindungen im Lack vorhanden sind.

Durch die beschriebenen Umformungsschritte wurden die Messdaten so weit reduziert, dass pro aufgenommenem Ramanspektrum, nur noch eine einzige Zahl übrig blieb, die den Umsetzungsgrad an dem vermessenen Tiefenpunkt im Lack wiedergab. Beispielhaft ist solch ein tiefenaufgelöstes Profil des Umsetzungsgrades in Abbildung 4.8 dargestellt.

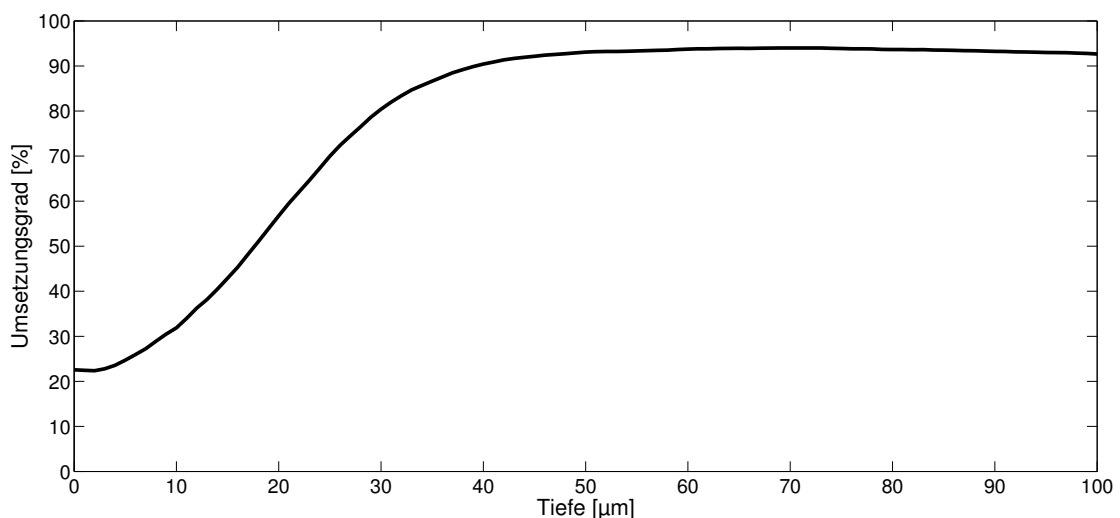


Abbildung 4.8: Tiefenaufgelöstes Profil des Umsetzungsgrades einer nicht vollständig polymerisierten TPGDA-Probe

Die Profilschnitte des Umsetzungsgrades sind in den folgenden Kapiteln immer gleich aufgebaut. Die Information über den Umsetzungsgrad, die durch den konfokalen Aufbau einem speziellen Volumenelement zugeordnet werden kann, ist über der Tiefe aufgetragen. Der Koordinatenursprung befindet sich dabei an der Oberfläche der Lackschicht.

Auf der Ordinate ist der Umsetzungsgrad nach Formel 4.1 aufgetragen. Bei der Probe, deren Tiefenprofil in Abbildung 4.8 dargestellt ist, war die Lackoberfläche nur zu etwa 22 % umgesetzt. In tieferen Schichten wies der Lack Umsetzungsgrade von mehr als 90 % auf.

Wodurch ein solcher Verlauf des Umsetzungsgrades hervorgerufen werden kann, wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Um sicherzustellen, dass die Messung reproduzierbar war und dass der Lack nicht während der Messung weiter polymerisierte, wurde die hier gezeigte Probe drei mal an der gleichen Stelle vermessen. Die resultierenden Messkurven liegen so nahe beieinander, dass eine Differenzierung der einzelnen Messergebnisse nicht möglich war.

Solche Mehrfach-Messungen wurden bei allen Proben durchgeführt, die nicht vollständig umgesetzt waren.

5 Ergebnisse

Zu Beginn dieser Arbeit wurden Lacke untersucht, die in der Industrie eingesetzt werden. Diese Lacke wurden über viele Jahre hinweg entwickelt und bezüglich spezifischer Funktionalitäten optimiert.

Die Anfragen bei den Herstellern nach der genauen Zusammensetzung der Lacke wurde abschlägig beantwortet mit dem Hinweis darauf, dass es sich bei der Lackzusammensetzung um Betriebsgeheimnisse handelt. Das Institut für Lacke und Farben aus Magdeburg (ILF) stellte uns, als Projektpartner in einem vom BMBF geförderte Projekt [87], schließlich Lackproben zur Verfügung, die sehr stark Formulierungen für Korrosionsschutzbeschichtungen ähnelten, wie sie in der Automobilindustrie eingesetzt werden. Bei diesem Lack waren zwar alle Inhaltsstoffe bekannt, jedoch zeigte sich bei den ersten orientierenden Messungen, dass sich gemessene Effekte auf Grund der Komplexität der Formulierung nicht eindeutig zuordnen ließen.

Um eine zuverlässige Auswertung der Messdaten sicherzustellen, wurde für die Laborversuche in den meisten Fällen Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) als Grundstoff verwendet, da es schon oft untersucht und von daher gut bekannt ist. Die erzielten Ergebnisse lassen sich zwar nicht 1:1 auf bestehende komplexe Formulierungen übertragen, die grundlegenden Zusammenhänge bleiben jedoch erhalten.

5.1 Nachweis von Sauerstoff

Die meisten der in Kapitel 3.1 vorgestellten Prüfverfahren ermöglichen nur über einen ganz gewissen Bereich der Lackschicht eine Aussage. In vielen Fällen dominieren dabei die Oberflächeneigenschaften die Gesamtbeurteilung des Umsetzungsgrades.

Zur Bewertung des Einflusses von Sauerstoff auf den Härtingsprozess wurden Proben in einem gasdichten Prozessraum, der mit verschiedenen Gasen gespült und anschließend abgeschottet werden konnte, bestrahlt. Die Proben wurden in den folgenden Atmosphären bestrahlt:

- Umgebungsluft (Sauerstoffgehalt ca. 21 %)
- Sauerstoff
- Stickstoff (Restsauerstoffgehalt kleiner 0,1 %)

Als Lampe wurde ein eisendotierter Quecksilber-Mitteldruckstrahler mit einer elektrischen Anschlussleistung von 2 kW verwendet. Die Proben befanden sich in einem Abstand von 20 cm zur Lampe und wurden mit einer UV-Bestrahlungsstärke von 650 mW/cm^2 5 Sekunden bestrahlt. Die resultierende Dosis von 3,25 Joule liegt in der Größenordnung, in der auch industrielle Prozesse stattfinden.

Ziel war die Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf handelsübliche Lackformulierungen. Für diese Versuchsreihe wurde die Modellformulierung des ILF benutzt, um eine größtmögliche Praxisnähe sicherzustellen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Probe, die in inerter Atmosphäre bestrahlt wurde, wies einen durchgehenden Umsetzungsgrad von ca. 97 % auf und diente deswegen als Referenzprobe, mit der alle weiteren Messungen verglichen wurden.

Bei der Probe, die an Luft bestrahlt wurde, lag der Umsetzungsgrad in der Tiefe ebenfalls bei 97 %, das heißt bei dem Wert, den auch die inertisierte Probe erreichte. An der Oberfläche wurde jedoch nur noch ein Umsetzungsgrad von 88 % gemessen.

Da die Verringerung des Umsetzungsgrades nur an oberflächennahen Schichten beobachtet wurde, entstand die Vermutung, dass die polymerisationsstörende Wirkung des Sauerstoffs nicht durch den im Lack gelösten Sauerstoff hervorgerufen wird. Es ist viel mehr davon auszugehen, dass während der Bestrahlung eindiffundierender Sauerstoff die Vernetzung behindert.

Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurden Proben während der Bestrahlung mit reinem Sauerstoff überspült. Unter diesen Bedingungen

konnte an der Oberfläche nur noch ein Umsetzungsgrad von ca. 37 % erzielt werden. Ab einer Tiefe von 60 μm ist jedoch auch bei diesen Proben die Vernetzung ähnlich gut wie bei den Proben, die unter Stickstoff beziehungsweise unter Luft bestrahlt wurden [88].

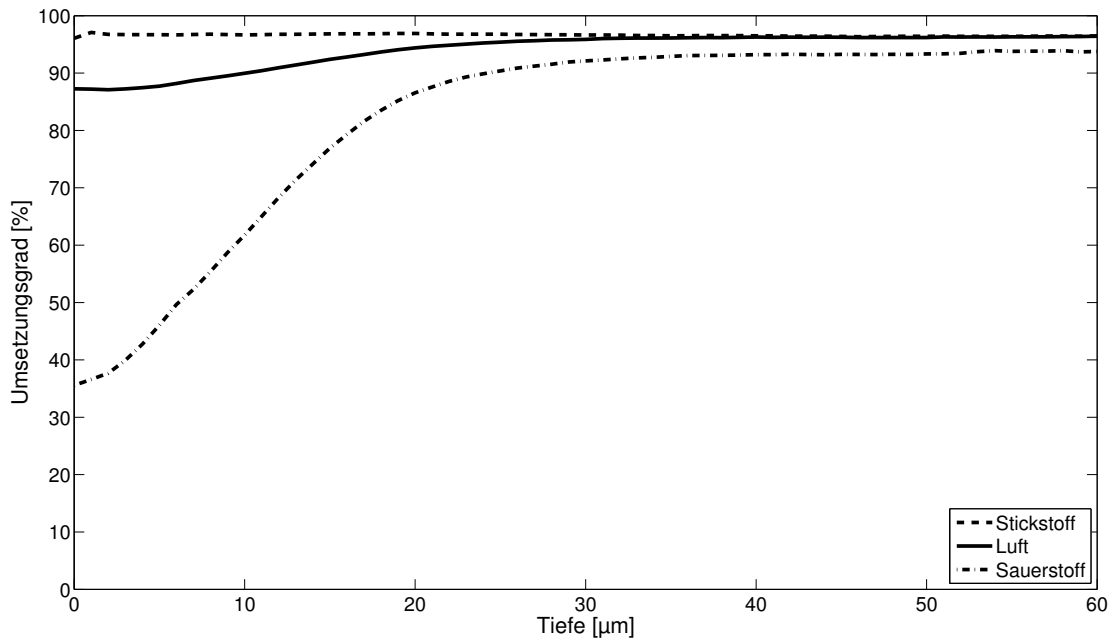


Abbildung 5.1: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad einer modellhaften Klarlackformulierung, die in verschiedenen Atmosphären bestrahlt wurde

Ein Spülvorgang mit Sauerstoff dauerte ca. 2 Minuten. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich während dieser Zeit die Konzentration des im Lack gelösten Sauerstoffs auf Grund des Diffusionsprozesses (vgl. Kapitel 2.3) deutlich erhöht hat. Da der Umsetzungsgrad in tiefer liegenden Schichten jedoch immer noch einen sehr guten Wert aufweist, stellt der im Lack gelöste Sauerstoff scheinbar kein Problem während der Polymerisation dar. Nur in den Bereichen der Lackschicht, in die der Sauerstoff während der Bestrahlung eindringen kann, stellt sich ein schlechterer Umsetzungsgrad ein.

Diese Ergebnisse zeigen, dass nur der während der Bestrahlung eindiffundierende Sauerstoff für die Reduktion des Umsetzungsgrades verantwortlich ist.

Wird ein Umsetzungsgrad von 90 % als ausreichend definiert, so kann der störende Einfluss des Sauerstoffs bis in eine Tiefe von ca. 30 μm nachgewiesen werden. Es ist möglich, dass der Sauerstoff noch tiefer in die Lackschicht eindiffundiert, jedoch nimmt seine Konzentration mit der Tiefe ab. Je geringer die Anzahl der Sauerstoffmoleküle in einer Lackschicht ist, desto weniger Photoinitiatoren werden durch den Quenchingprozess, der in Kapitel 2.2.2.2 beschrieben wurde, deaktiviert.

Die leichte Verringerung der Umsetzung in tieferen Schichten kann dadurch erklärt werden, dass durch die hohe Sauerstoffkonzentration in der Grenzschicht Lack/Atmosphäre sehr viele angeregte Photoinitiatoren in den Triplett-Zuständen ihre Energie an den Sauerstoff abgeben, also gequenchet werden. Da diese Photoinitiatoren nicht in Radikale zerfallen sind, können sie noch UV-Strahlung absorbieren. Durch diese, in Kapitel 2.2.2.2 beschriebene, Käfigreaktion entsteht eine Art Sonnenbrilleneffekt, der die Strahlung vor den tieferen Schichten abschirmt.

Für einen erfolgreichen Polymerisationsverlauf müssen immer mehr Photoinitiatoren angeregt werden, als in der gleichen Zeit durch den Sauerstoff deaktiviert werden können. Ein Weg, die Anregungsrate zu steigern, besteht in der Erhöhung der Bestrahlungsstärke, wodurch in der gleichen Zeit mehr Photonen für die Reaktion zur Verfügung stehen.

Wird der gleiche Lack an Luft mit der doppelten Bestrahlungsstärke beaufschlagt, so wird auch an der Oberfläche ein Umsetzungsgrad von über 90 % erzielt.

5.2 Reduktion der Bestrahlungsstärke unter inerten Bedingungen

Da die hohe Bestrahlungsstärke nur benötigt wird, um die Oberfläche zu härten, wurde im Folgenden untersucht, wie weit die Bestrahlungsstärke bei einer Aushärtung unter inerten Bedingungen reduziert werden kann.

5.2 Reduktion der Bestrahlungsstärke unter inerten Bedingungen

Dazu wurde der zuvor verwendete Mitteldruckstrahler durch einen quecksilberdotierten Xenon-Höchstdruckstrahler ersetzt. Durch den nur 4 mm großen Bogen, in dem 150 Watt elektrische Leistung umgesetzt werden, kann bei einer solchen Lampe die Strahlung mit Hilfe von Linsen gut fokussiert werden. Die Bestrahlungsstärke in der Probenebene konnte durch die Verwendung von dünnen Drahtgittern aselectiv abgeschwächt und in einem Bereich von 0 - 1200 mW/cm² in diskreten Schritten eingestellt werden.

Die Bestrahlungszeit betrug bei allen Versuchen 5 Sekunden. Beginnend mit 1200 mW/cm², wurde die UV-Bestrahlungsstärke stufenweise reduziert, um den Punkt zu finden, bei der die Proben sowohl an der Oberfläche als auch am Untergrund noch vollständig umgesetzt waren.

Bei den Proben, die in normaler Atmosphäre ausgehärtet wurden, lag die minimal benötigte UV-Bestrahlungsstärke bei 950 mW/cm². Wie Abbildung 5.2 zeigt, konnte der Lack unter diesen Bedingungen durchgehend zu mehr als 96 % umgesetzt werden.

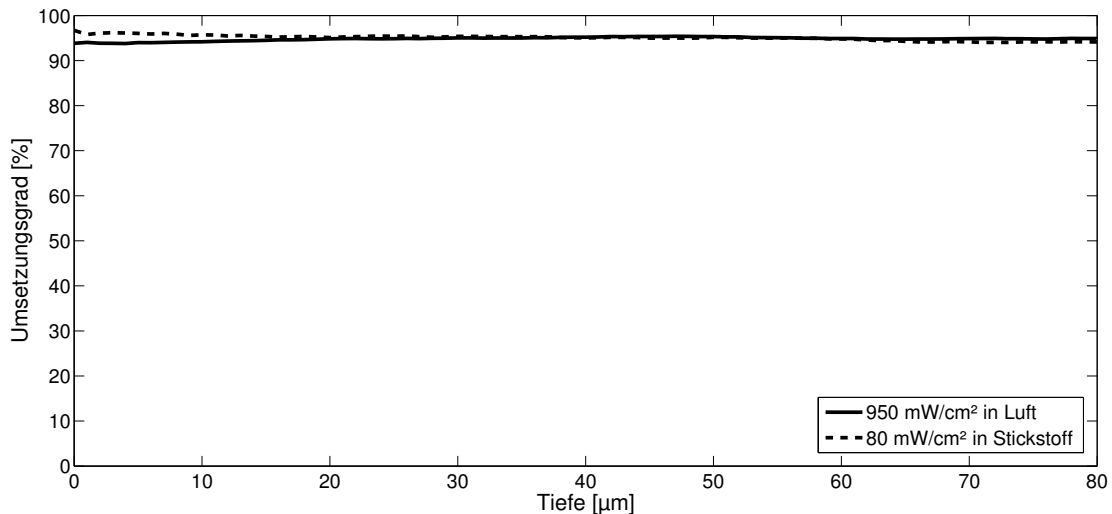


Abbildung 5.2: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad einer modellhaften Klarlackformulierung - bestrahlt an Luft und unter inerter Atmosphäre

Wurde die Bestrahlungsstärke weiter reduziert, so blieb der Umsetzungsgrad am Untergrund gleich, jedoch wurde die Oberfläche durch den eindiffundierenden Sauerstoff schlechter vernetzt.

Bei den Proben, die unter sauerstofffreien Bedingungen bestrahlt wurden, konnte die Bestrahlungsstärke, im Vergleich zu den Bestrahlungen an Luft, deutlich reduziert werden, ohne dass der Umsetzungsgrad zurückging.

Bei einer UV-Bestrahlungsstärke von 80 mW/cm^2 wurden diese Proben von der Oberfläche bis in tiefere Schichten noch vollständig umgesetzt. Da die Bestrahlungszeit bei allen Versuchen konstant gehalten wurde, bedeutet die Reduktion der Bestrahlungsstärke eine Verringerung der eingebrachten Dosis im gleichen Verhältnis.

Unter inerten Bedingungen reichten nur 8,4 % der Bestrahlungsstärke beziehungsweise der Dosis aus, um vergleichbare Ergebnisse zu erreichen, wie bei einer Bestrahlung an Luft.

Das entspricht einer Reduktion der benötigten Leistung um 91,6 % und somit einer Energieeinsparung in der gleichen Größenordnung. Dieses Ergebnis zeigt, dass durch den Einsatz eines Inertisierungsgases die bereits energiesparende UV-Lackierung in ihrer Effizienz deutlich gesteigert werden kann, sowohl unter ökonomischen wie auch unter ökologischen Gesichtspunkten.

Speziell bei dreidimensionalen Objekten, die mit einem UV-Lack beschichtet werden sollen, bietet es sich an, die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen anzuwenden. Da sich die Strahler bei solchen Objekten in einem größeren Abstand befinden, ist dadurch die Bestrahlungsstärke deutlich geringer ist als bei Härtingsprozessen mit flachen Substraten [87].

5.3 Wellenlängenabhängige Umsetzung

Fast alle am Markt verfügbaren UV-Lacke enthalten Kombinationen verschiedener Photoinitiatoren. Meist wird ein kurzwellig aktivierbarer Photoinitiator mit einem Photoinitiator kombiniert, der bei langwelliger UV-Strahlung, beziehungsweise teilweise auch im sichtbaren Bereich, absorbiert.

Sehr häufig wird bei dieser Kombination dahingehend argumentiert, dass mit dem langwelligen Photoinitiator die tief liegenden Schichten gehärtet werden und der kurzwellige Photoinitiator benötigt wird, um die Oberfläche zu vernetzen.

Ein weiterer Grund für die Kombination verschiedener Photoinitiatoren ist, dass die meisten langwellig aktivierbaren Photoinitiatoren deutlich teurer sind als ihre kurzwelligen Pendanten.

Zur Untersuchung, welchen Einfluss die einzelnen Photoinitiatoren auf den Vernetzungsprozess haben, wurde eine Modellformulierung hergestellt, die TPGDA als Bindemittel enthält sowie 2 % Irgacure 184 als kurzwelligen Photoinitiator und 1 % Irgacure 819 als langwelligen Photoinitiator. Dieser Modelllack wurde in der Laborbestrahlungseinrichtung, die in Kapitel 4.1.2 vorgestellt wurde, mit kurzwelliger beziehungsweise langwelliger UV-Strahlung beaufschlagt. Die Proben wurden in drei unterschiedlichen Versuchsreihen eine Sekunde, drei Sekunden und schließlich fünf Sekunden bestrahlt, wobei die Messungen sowohl an Luft wie auch in einer reinen Stickstoffatmosphäre stattfanden.

Bei den Messungen wurde mit Schichten einer Stärke von 160 μm gearbeitet, um den Einfluss der kurzwelligen beziehungsweise der langwelligen Strahlung bis in große Tiefen beurteilen zu können.

5.3.1 Kurzwellige UV-Strahlung

Die Proben, die nur kurzwelliger Strahlung ausgesetzt wurden, zeigten den in Abbildung 5.3 dargestellten, tiefenaufgelösten Umsetzungsgrad. Die Proben, die an normaler Luft bestrahlt wurden, wiesen allgemein einen geringeren Umsetzungsgrad auf als die Proben, die in einer Stickstoffatmosphäre bestrahlt wurden. Die maximale Umsetzung trat sowohl bei der Probe, die nur drei Sekunden lang bestrahlt wurde, als auch bei der Probe, die fünf Sekunden lang bestrahlt wurde, ca. 30 - 40 μm unterhalb der Oberfläche auf. Zur Oberfläche hin, das heißt in Richtung der Grenzfläche Luft/Lack nahm der Umsetzungsgrad ab. Eine Abnahme des Umsetzungsgrades war auch in der entgegengesetzten Richtung, also zwischen dem Maximum der Umsetzung und der Grenzfläche Lack/Substrat zu beobachten. Die Lackproben, bei denen die lackierten

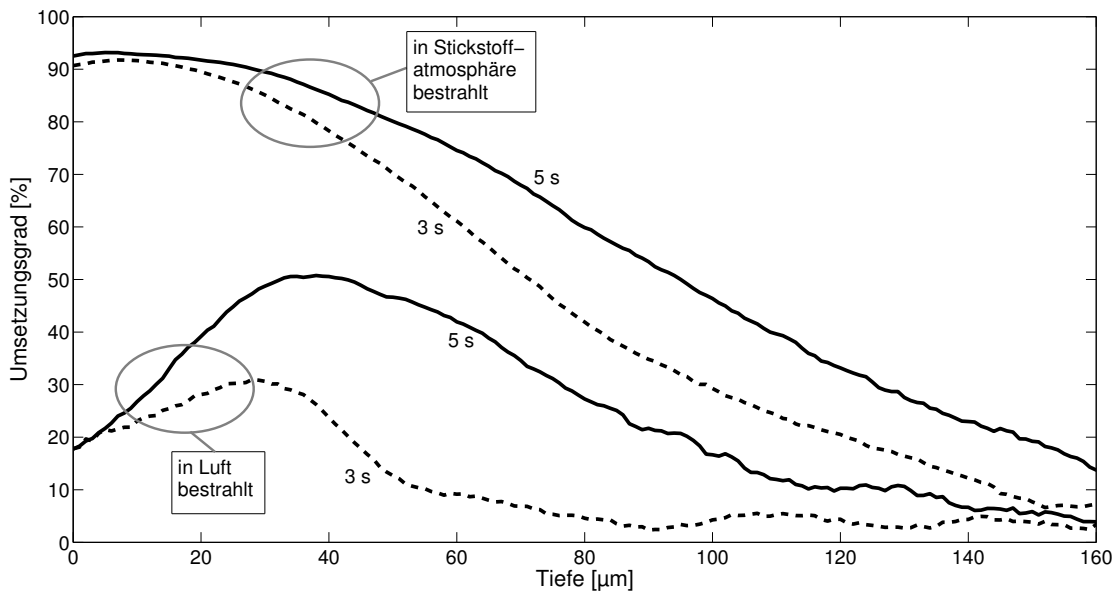


Abbildung 5.3: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 2 % Iracure 184 und 1 % Iracure 819, bestrahlt mit kurzwelliger Strahlung unter verschiedenen Atmosphären

Prüfbleche nur eine Sekunde bestrahlt worden waren, waren zu einem so geringen Grad umgesetzt, dass der Lack während der Messung von dem Substrat floss.

Die Messergebnisse zeigen, dass mit steigender Bestrahlungsdauer das Maximum des Umsetzungsgrades ansteigt. Es stellen sich jedoch keine höheren Umsetzungsgrade an der Oberfläche und nur minimal bessere Umsetzungsgrade am Untergrund ein. Dort bleiben die Umsetzungsgrade unter 20 %.

Bei den Proben, die in inerter Atmosphäre bestrahlt wurden, nimmt der Umsetzungsgrad zwar ebenfalls mit zunehmender Tiefe ab, wobei er allerdings deutlich höher liegt als bei den Proben, die an Luft bestrahlt wurden. Im Bereich der Oberfläche besitzen diese Proben einen Umsetzungsgrad von über 90 %.

Die Proben die fünf Sekunden bestrahlt wurden, erreichen nahezu den gleichen Umsetzungsgrad an der Oberfläche wie die nur drei Sekunden bestrahlten Proben. Allerdings erhöht sich der Umsetzungsgrad in tieferen Schichten mit steigender Bestrahlungsdauer.

Die Tatsache, dass bei den Proben, die unter Stickstoffatmosphäre bestrahlt wurden, bis in eine Tiefe von 30 μm Umsetzungsgrade von über 90 % erzielt werden konnten, weist darauf hin, dass kurzwellige Strahlung offensichtlich nicht nur an der Oberfläche einen Einfluss hat. Das bedeutet, dass bei passenden Lackformulierungen und Schichtdicken der Lack wahrscheinlich nur mit kurzwelliger Strahlung vollständig ausgehärtet werden könnte.

5.3.2 Langwellige UV-Strahlung

Die gleichen Versuche, die mit kurzwelliger Strahlung durchgeführt wurden, (vgl. Kap. 5.3.1), wurden anschließend auch mit langwellig gefilterter Strahlung abgearbeitet, das heißt die Proben wurden eine, drei und fünf Sekunden an Luft sowie unter inerten Bedingungen bestrahlt. Die zur Härtung verwendete Strahlung lag im Spektralbereich von 300 nm - 400 nm.

Durch diese Filterung der quecksilberdotierten Xenon-Lampe sollte die Aktivierung des kurzwelligen Photoinitiators verhindert werden. Die resultierende Vernetzung wurde somit ausschließlich von dem langwelligen Photoinitiator Irgacure 819 angestoßen.

Wie in Abbildung 5.4 zu erkennen ist, sind die Proben, die in inerter Atmosphäre bestrahlt wurden, vollständig, von der Oberfläche bis zum Untergrund umgesetzt. Selbst die Proben, die nur eine Sekunde unter diesen Bedingungen bestrahlt wurden, besaßen durchgehend einen Umsetzungsgrad von über 90 %.

Die Proben, die an Luft bestrahlt wurden, besaßen in der Tiefe ebenfalls einen Umsetzungsgrad von über 90 %. Das absolute Minimum trat, mit einem Umsetzungsgrad von 70 % direkt an der Oberfläche bei den Proben auf, die nur drei Sekunden bestrahlt wurden.

Mit zunehmender Bestrahlungsdauer stieg der Umsetzungsgrad an der Oberfläche noch leicht an. Weitere Versuche ergaben allerdings, dass die Oberfläche unter diesen Bedingungen nie vollständig ausgehärtet werden konnte.

Dieses Ergebnis zeigt, dass auch der Photoinitiator, der die Vernetzung

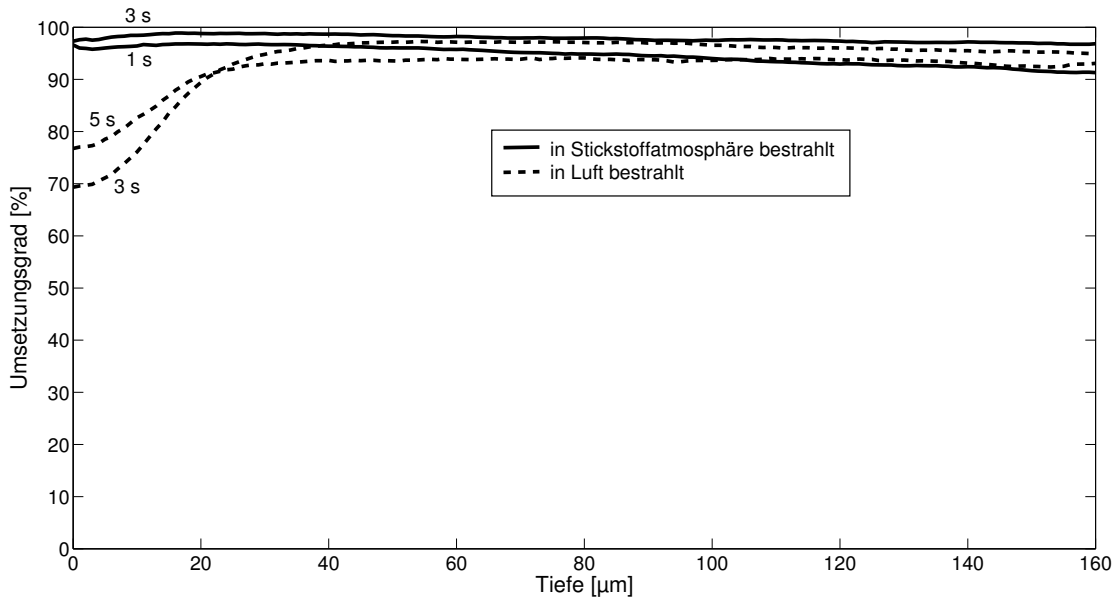


Abbildung 5.4: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 2 % Irgacure 184 und 1 % Irgacure 819, bestrahlt mit langwelliger Strahlung unter verschiedenen Atmosphären

der tieferen Schichten bewirken soll, die Oberfläche aushärten kann, wenn unter inerten Bedingungen gearbeitet wird.

Die gängige Meinung, dass der kurzwellige Photoinitiator benötigt wird, um die Oberfläche zu härten, konnte mit diesen Versuchen widerlegt werden.

Wie bereits in den in Kapitel 5.3.1 und in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen gezeigt werden konnte, lässt sich der Einfluss der kurzwelligen Strahlung noch bis in eine Tiefe von $160 \mu\text{m}$ nachweisen [89]. Das bedeutet, dass die kurzwellige Strahlung nicht nur eine Vernetzung an der Oberfläche bewirkt, sondern sie beeinflusst auch die Prozesse in größere Tiefe.

In Abbildung 5.5 sind die tiefenaufgelösten Umsetzungsgrade der Proben, die in einer sauerstofffreien Atmosphäre bestrahlt wurden gegeneinander aufgetragen. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die langwellige Strahlung bei diesem Lacksystem sowohl an der Oberfläche als auch am Untergrund einen besseren Umsetzungsgrad erzielt.

Die Proben, die nur kurzwelliger Strahlung ausgesetzt wurden, besitzen

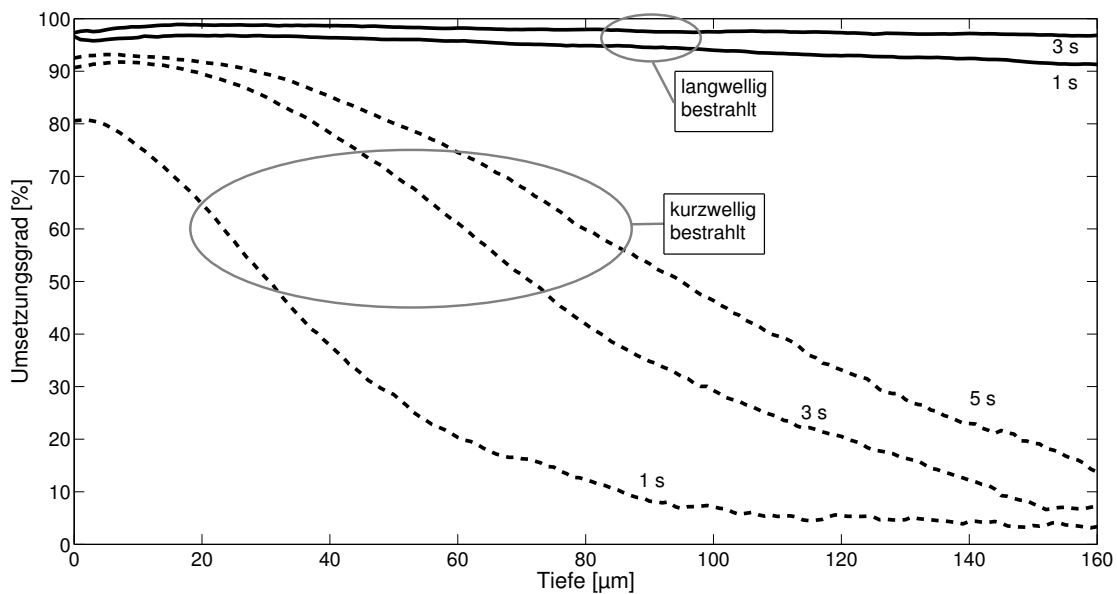


Abbildung 5.5: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 2 % Irgacure 184 und 1 % Irgacure 819, bestrahlt mit langwelliger und kurzwelliger Strahlung in inerter Atmosphäre

hingegen sowohl an der Oberfläche als auch am Untergrund einen geringeren Umsetzungsgrad.

5.4 Einfluss der Formulierung

In vielen großtechnischen UV-Härtungsanlagen werden heute Quecksilberstrahler (Hg-Strahler) oder eisendotierte Quecksilber-Strahler (Fe-Strahler) eingesetzt. Teilweise werden auch beide Strahlertypen in einer Anlage kombiniert verwendet. Dabei soll der Fe-Strahler mit seinem hohen Anteil an UVA-Strahlung tief liegende Schichten und der Hg-Strahler mit seinem hohen UVC-Anteil die Oberfläche härten. Da sich diese Lampen in ihren Emissionsspektren zwar unterscheiden, jedoch bei beiden Typen sowohl UVC, wie auch UVB und UVA erzeugt wird, kommt in vielen Lacken ein kurzwelliger und ein langwelliger Photoinitiator zum Einsatz, um die maximale Anzahl von Startradikalen aus der verfügbaren Strahlungsleistung zu erzeugen.

Die zur Verfügung stehenden Lackproben hatten eine Photoiniatorverteilung von 1 Massenanteil Irgacure 819 zu 2 Massenanteilen Irgacure 184 auf 100 Teile Gesamtformulierung.

5.4.1 Photoiniatormenge

Die Menge an Photoiniator, die einem Lack beigegeben wird, muss für die jeweilige Anwendung angepasst sein. Wenn es sich um pigmentierte Systeme oder um große Schichtdicken handelt, so wird meist die Menge an Photoiniator erhöht, da nach dem Gesetz von Lambert-Beer die Photonenstromdichte mit zunehmender Eindringtiefe exponentiell abnimmt. Gibt das Gesetz von Lambert-Beer die Verhältnisse korrekt wieder, so müsste bei einer tiefenaufgelösten Messung des Umsetzungsgrades eine Abnahme des Umsetzungsgrades mit zunehmender Schichtdicke zu beobachten sein.

Um diesen Zusammenhang zwischen der Konzentration an Photoiniator und dem tiefenabhängigen Umsetzungsgrad beurteilen zu können, wurden Proben mit TPGDA und unterschiedlichen Konzentrationen an Photoiniator hergestellt, wobei das Mischungsverhältnis von Irgacure 184 zu Irgacure 819 konstant bei 2:1 gehalten wurde.

Die Versuche wurden in einer sauerstofffreien Atmosphäre durchgeführt, um einen Einfluss des Sauerstoffs auf den Härtingsprozess zu verhindern. Als Strahlungsquelle kam die in Kapitel 4.1.2 beschriebene Hochdrucklampe zum Einsatz, die so gefiltert wurde, dass nur noch kurzwellige Strahlung am Ort der Probe ankam.

Die Umsetzungsgrade, die sich bei einer Bestrahlung von drei Sekunden einstellten, sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

Die 3 %-Kurve gibt die Verhältnisse wieder, die bei den Messungen in den vorangegangenen Kapiteln vorlagen. Bei diesen Versuchen wurde immer mit einer Photoiniatorkonzentration von 3 % gearbeitet.

Wurde die Menge an Photoiniator auf 6 % verdoppelt, so veränderte sich der Umsetzungsgrad an der Oberfläche nicht, sondern er lag weiterhin bei ca. 90 %. In tieferen Schichten führte die erhöhte Menge an Photoiniator nicht, wie zu erwarten wäre, zu einer Erhöhung des Um-

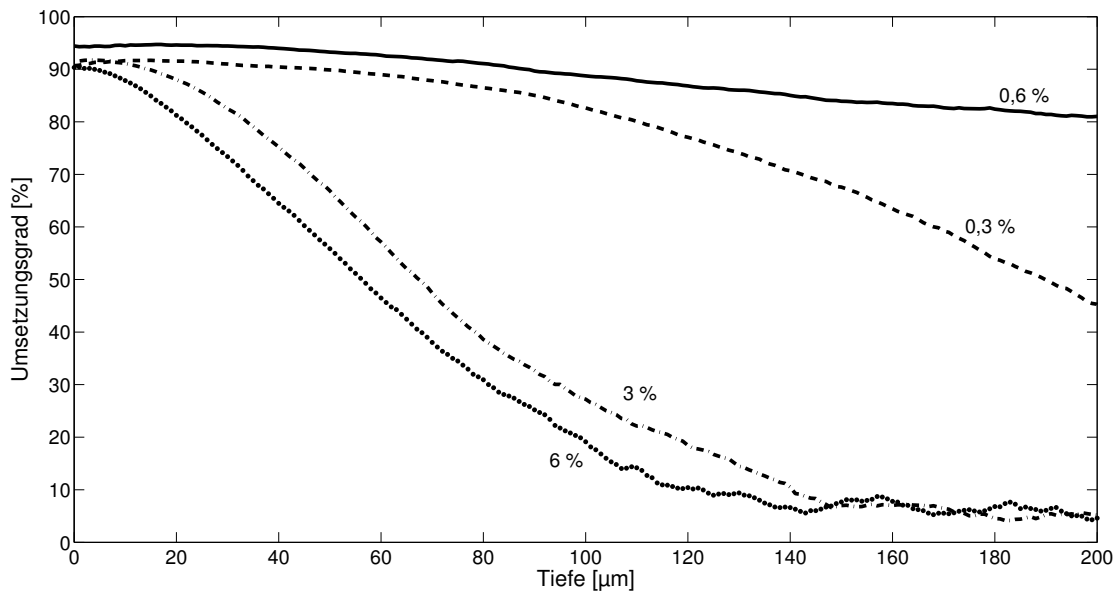


Abbildung 5.6: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit unterschiedlichen Konzentrationen an Photoinitiator; drei Sekunden in inerter Atmosphäre mit kurzzeitig gefilterter Strahlung bestrahlt

setzungsgrades, sondern es kam zu einer Reduktion. Die Ursache ist wahrscheinlich der Sonnenbrilleneffekt, den Photoinitiatoren auslösen können. Wird die Konzentration des Photoinitiators zu hoch, so befinden sich nahe der bereits vollständig umgesetzten Oberfläche noch relativ viele reaktionsfähige Photoinitiatormoleküle, die Strahlung weiterhin absorbieren, jedoch auf Grund des hochvernetzten Umfeldes keinen Beitrag mehr zur Polymerisation leisten können. Die Strahlung, die diese Photoinitiatoren absorbieren, fehlt in tieferen Schichten, wodurch dort weniger Radikale gebildet werden können.

Wurde die Photoinitiatorkonzentration reduziert, so erhöhte sich der Umsetzungsgrad in der Tiefe sehr stark (vgl. Abbildung 5.6). Die Versuche ergaben, dass bei der verwendeten Modellformulierung mit einer Photoinitiatorkonzentration von 0,6 % der maximal erzielbare Umsetzungsgrad erreicht werden konnte.

Wurde die Konzentration weiter reduziert, so nahm der Umsetzungsgrad in der Tiefe wieder ab. Dieser Effekt beruht darauf, dass nach dem Gesetz

von Lambert-Beer in tiefen Schichten weniger Strahlung für die Polymerisation zur Verfügung steht. Diese geringe Menge an Strahlung trifft bei einer zu geringen Photoinitiatorkonzentration auf zu wenige Photoinitiator-moleküle, so dass nicht genügend Startradikale erzeugt werden.

Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, dass unter inerten Bedingungen auch mit kurzweiliger Strahlung ein Umsetzungsgrad von über 80 % bis in eine Tiefe von 200 μm erzielt werden kann. Wird ein Umsetzungsgrad von 90 % gefordert, so können unter den angeführten Bedingungen immer noch Schichten bis zu einer Dicke von ca. 90 μm ausgehärtet werden.

Durch die Eliminierung des störenden Einflusses von Sauerstoff kann die Menge an Photoinitiator, die in einem Lack benötigt wird, deutlich reduziert werden. Eine Erhöhung der Photoinitiatormenge führt im Gegenzug zu einer Verschlechterung des Umsetzungsgrades. In der hier verwendeten Modellformulierung reichen 20 % der ursprünglich eingesetzten Menge aus, um ein deutlich verbessertes Ergebnis zu zielen.

Diese Erkenntnisse zeigen, dass bei einer Härtung unter sauerstoffreduzierter Atmosphäre deutlich geringere Photoinitiatorkonzentrationen benötigt werden, so dass kostengünstigere UV-Lacke eingesetzt werden können.

5.4.2 Variation des Photoinitiators

Die Reaktion der Photoinitiatorkombination aus Irgacure 184 und Irgacure 819 auf Strahlung mit verschiedenen spektralen Anteilen wurde in Kapitel 5.4.1 gezeigt. An diese Untersuchungen schließt sich die Fragestellung an, wie groß der jeweilige Anteil der beiden Photoinitiatoren an dem Härtungsprozess ist. Zur Bearbeitung dieser Fragestellung wurden Proben hergestellt, bei denen die Photoinitiatorkonzentration immer 3 % betrug. Zunächst wurde eine Kombination der beiden Photoinitiatoren im Verhältnis 2:1 (kurzwellig absorbierend : langwellig absorbierend) verwendet. Diese Messreihe kann als Referenz zum Abgleich mit den vorangegangenen Messungen dienen, bei denen die Photoinitiatoren in diesem Verhältnis vorlagen. Außerdem wurden Proben angesetzt, die

nur den kurzwelligen beziehungsweise nur den langwelligen Photoinitiator enthielten.

Die Proben wurden mit einer ungefilterten Xenon-Hochdrucklampe (vgl. Kapitel 4.1.2) jeweils eine Sekunde, drei Sekunden und fünf Sekunden bestrahlt. Da in diesen Versuchen der Einfluss des Sauerstoffs auf die Photoinitiatoren untersucht werden sollte, fand die Aushärtung der Proben an Luft statt.

Die Proben, die die Photoinitiatorkombination - 2 % Irgacure 184 und 1 % Irgacure 819 - enthielten, wiesen, wie in Abbildung 5.7 zu erkennen ist, in der Tiefe einen guten Umsetzungsgrad auf.

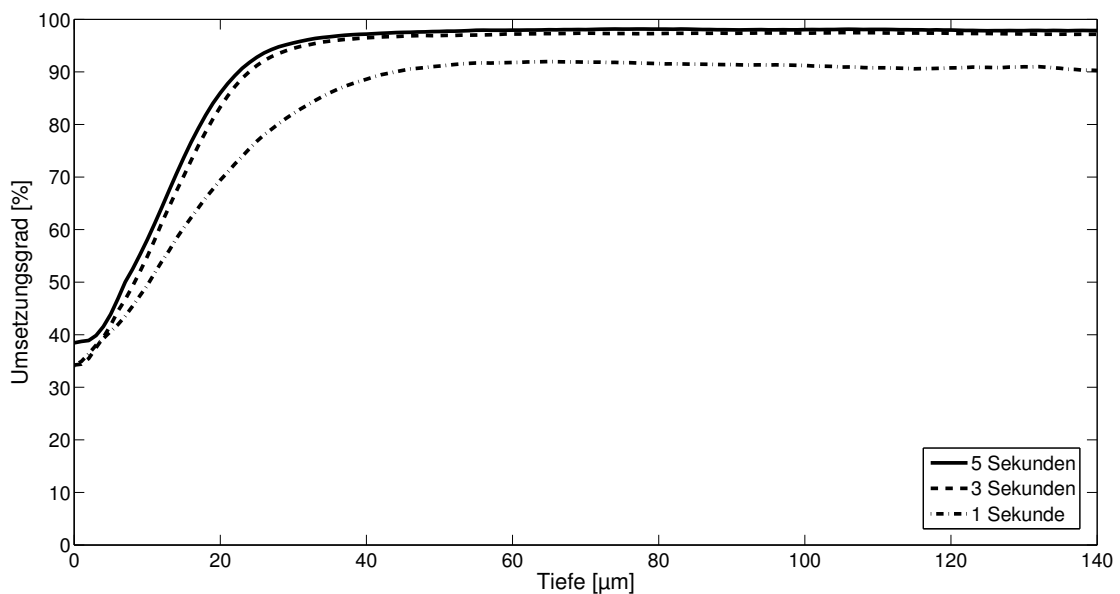


Abbildung 5.7: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 2 % Irgacure 184 und 1 % Irgacure 819 bei unterschiedlichen Bestrahlungsdauern; an Luft bestrahlt

Der Umsetzungsgrad hatte nach einer Bestrahlungszeit von ca. drei Sekunden fast seinen Maximalwert erreicht, der sich auch nach fünf Sekunden nur noch minimal verbesserte. Die Probe, die nur eine Sekunde bestrahlt wurde, wies in tiefer gelegenen Schichten einen schlechteren Umsetzungsgrad auf, der jedoch immer noch über 90 % lag.

Bei allen Proben ist der Einfluss des Sauerstoffs in den ersten 30 µm deutlich zu erkennen, durch den die Umsetzungsgrade an der Oberfläche

bei ca. 35 - 40 % lagen, unabhängig von der Dauer der Bestrahlung. Die Lackhersteller mischen kurzwellig absorbierende Photoinitiatoren in Lackformulierungen ein, da sie davon ausgehen, dass nur mit diesem Photoinitiator die Oberfläche gehärtet werden kann. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurde eine Modellformulierung hergestellt, die ausschließlich den kurzwelligen Photoinitiator, Irgacure 184, mit einer Konzentration von 3 % enthielt. Die Umsetzungsgrade, die sich nach Bestrahlungszeiten von drei beziehungsweise fünf Sekunden einstellen, sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

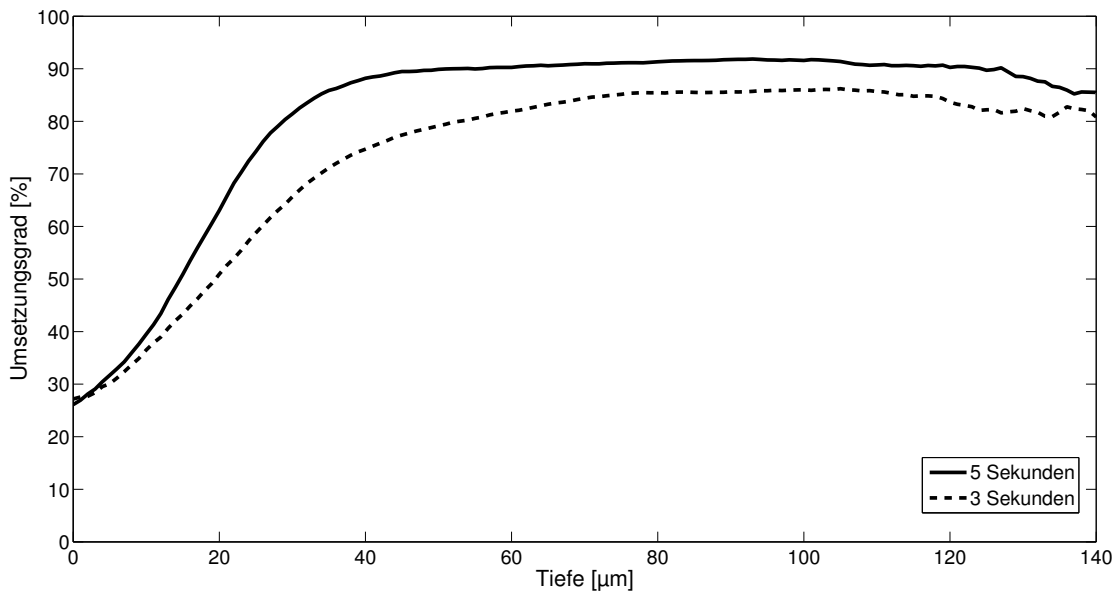


Abbildung 5.8: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 3 % Irgacure 184 (kurzwelliger Photoinitiator) bei unterschiedlichen Bestrahlungsdauern; an Luft bestrahlt

Prinzipiell war der Umsetzungsgrad bei diesen Proben geringer, als bei den Proben, die die Kombination der beiden Photoinitiatoren enthielten. Selbst direkt an der Oberfläche war der Umsetzungsgrad bei diesen Proben ca. 10 % niedriger.

Die Probe, die nur eine Sekunde bestrahlt wurde, war in einem so geringen Maß vernetzt, dass sie nicht reproduzierbar vermessen werden konnte. Die Ergebnisse dieser Probe sind daher nicht in Abbildung 5.8 dargestellt.

Mit der Bestrahlungsdauer stieg auch der Umsetzungsgrad in den tiefen Schichten an. Bei den Proben, die fünf Sekunden bestrahlt wurden, konnte bis in eine Tiefe von 130 μm ein Umsetzungsgrad von über 90 % beobachtet werden.

Der störende Einfluss des Sauerstoffs ließ sich bis in deutlich größere Tiefen nachweisen als bei den Proben, die beide Photoinitiatoren enthielten. Die Proben, die drei Sekunden lang bestrahlt wurden, erreichten ihren maximalen Umsetzungsgrad erst in einer Tiefe von ca. 80 μm , obwohl die Anzahl der verfügbaren Photonen in Richtung Lackoberfläche zunimmt.

Diese Versuche bestätigen nicht die Annahme einiger Lackproduzenten, dass der kurzwellige Photoinitiator die Oberfläche besser härtet oder dass er unempfindlicher gegen den eindiffundierenden Sauerstoff ist. Eine hohe Konzentration an kurzwellig absorbierendem Photoinitiator könnte bei höheren Bestrahlungsstärken den eindiffundierenden Sauerstoff jedoch wahrscheinlich abfangen und dadurch die Eindringtiefe des Sauerstoffs reduzieren.

Mit diesen Versuchen konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, dass ein Lack, der nur kurzwelligen Photoinitiator enthält, bis zu einer Schichtdicke von ca. 130 μm ausgehärtet werden kann. Das bedeutet, dass selbst zur Aushärtung solcher dicken Schichten nicht zwingend langwellige Photoinitiatoren notwendig sind.

Im nächsten Schritt wurden die Versuche mit Proben wiederholt, die nur einen langwelligen Photoinitiator, Irgacure 819, in einer Konzentration von 3 % enthielten.

Die tiefenaufgelösten Umsetzungsgrade, die sich in Folge der Bestrahlungen ergaben, sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

Alle Proben, also auch die Probe, die nur eine Sekunde bestrahlt wurde, wiesen in der Tiefe einen sehr guten Umsetzungsgrad von über 90 % auf.

An der Oberfläche nahm der Umsetzungsgrad mit steigender Bestrahlungsdauer zu, wobei die erzielten Umsetzungsgrade mit mindestens 62 % deutlich über denen lagen, die an dieser Stelle bei der Verwendung des kurzwellig absorbierenden Photoinitiators auftraten.

Der Einfluss des Sauerstoffs war bei diesen Proben nur bis in eine Tiefe von ca. 25 μm nachweisbar.

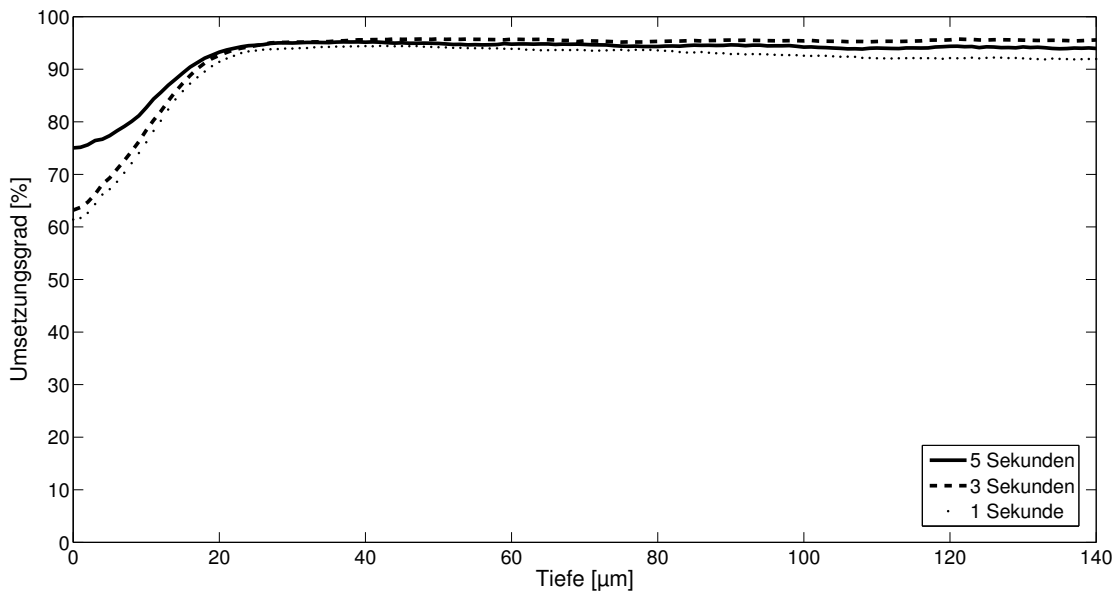


Abbildung 5.9: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 3 % Irgacure 819 (langwelliger Photoinitiator) bei unterschiedlichen Bestrahlungsdauern; an Luft bestrahlt

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen, dass es bei der hier verwendeten Modellformulierung nicht notwendig ist, eine Kombination der beiden Photoinitiatoren zu verwenden, da der kurzwellig aktivierbare Photoinitiator keine Verbesserung der Vernetzungseigenschaften an der Oberfläche bewirkt, sondern im Gegenteil zu einem schlechteren Ergebnis führt.

Für Schichtdicken bis zu 130 μm ist es dagegen nicht zwingend notwendig, einen langwelligeren Photoinitiator einzusetzen, da auch der kurzwellige Photoinitiator bis in diese Tiefenbereiche genug Startradikale bildet, um die Vernetzung vollständig auszubilden.

Der langwellige Photoinitiator weist keine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber dem eindiffundierenden Sauerstoff auf. Er führt sogar zu einer deutlich besser vernetzten Oberflächen im Vergleich zu den Proben, die eine Kombination der beiden Photoinitiatoren enthielten.

Die vorgestellten Untersuchungsergebnisse sind zwar nur für die hier verwendete Modellformulierung gültig, jedoch zeigten ähnliche Versuche mit einem modifizierten handelsüblichen UV-Klarlack vergleichbare

Ergebnisse. Somit liegt die Vermutung nahe, dass zumindest bei Klarlacken nicht beide Photoinitiatoren verwendet werden müssen, sondern dass auch bei relativ dicken Schichten, bei alleiniger Verwendung eines langwellig absorbierenden Photoinitiators, gute Ergebnisse erzielt werden können.

5.5 Einfluss der Temperatur

Die bei der Erzeugung von UV-Strahlung für Härtingsprozesse am häufigsten eingesetzten Strahler sind Mitteldruckstrahler. Da es sich bei diesen Lampen um Plasmastrahlungsquellen handelt, emittieren sie nicht nur UV-Strahlung, sondern auch Licht und infrarote Strahlung. Selbst bei sehr effizienten Lampen muss davon ausgegangen werden, dass höchstens 30 % der eingesetzten elektrischen Energie in ultraviolette Strahlung umgewandelt werden [90]. Die restlichen 70 % führen zu einer Erwärmung der Lampe und ihres Umfeldes.

Der Wärmeeintrag in ein zu lackierendes Objekt wurde mit Hilfe von Standard-Testblechen gemessen. Auf der Unterseite der Bleche wurde ein Temperatursensor angebracht, der während einer Bestrahlung zeitaufgelöst die Temperaturveränderung des Objektes aufzeichnete. Bei diesen Messungen wurde davon ausgegangen, dass die Wärmeleitung von der Oberseite des unlackierten Testblechs, die die Strahlung absorbierte, zur Unterseite als zu perfekt angenommen werden kann. Die Bleche wurden auf einem Dichtungsband aus Silikon gelagert, um zu verhindern, dass die eingetragene Wärme schnell an den metallischen Probenträger abgegeben werden konnte.

Als Strahlungsquellen kamen ein Quecksilber-Mitteldruckstrahler und ein eisendotierter Quecksilber-Mitteldruckstrahler zum Einsatz. Die Proben wurden in einem Abstand von 20 cm unterhalb der Lampe positioniert.

Die Temperaturverläufe, die sich während der Bestrahlung an den Blechen einstellten, sind in Abbildung 5.10 aufgetragen.

Bei einer reduzierten Leistung von 2 kW erwärmten sich die Substrate, unabhängig von der verwendeten Strahlungsquelle, ungefähr gleich.

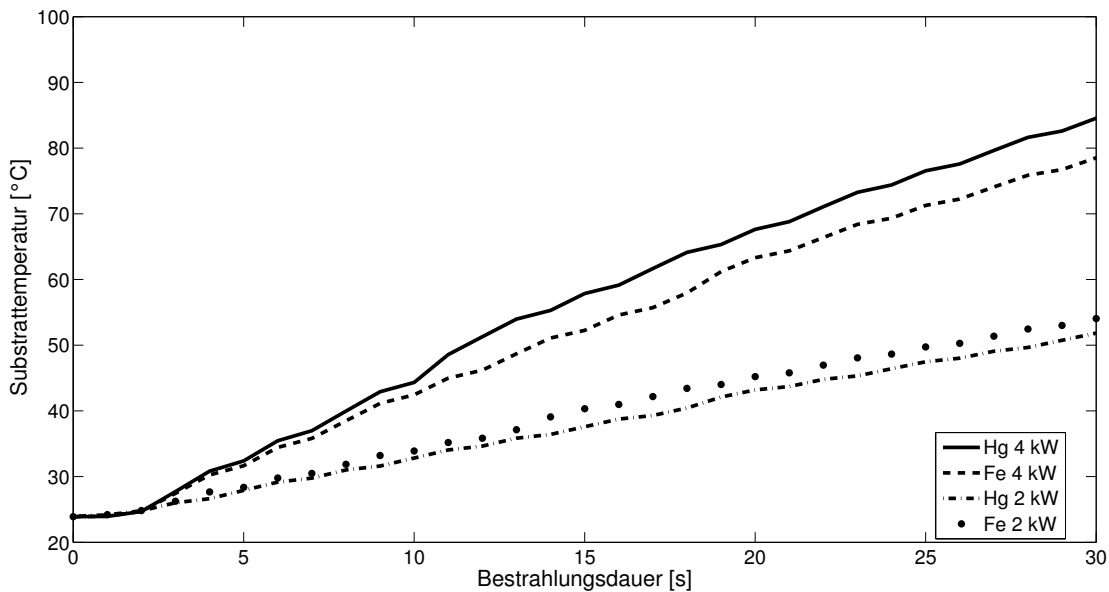


Abbildung 5.10: Temperaturverlauf eines Stahltestblechs während der Bestrahlung mit verschiedenen Lampen und Leistungen

Über einen Zeitraum von 30 Sekunden konnte eine Temperaturerhöhung von ca. 29 °C beobachtet werden.

Wurden die Lampen mit ihrer Nominallast von 4 kW betrieben, so rief der Quecksilberstrahler eine größere Temperaturänderung hervor als der Eisenstrahler. Die Temperatur des Substrates erhöhte sich bei einer halbinütigen Bestrahlung um maximal 61 °C.

Da ein unbehandeltes Stahlblech andere Reflexionseigenschaften hat als eine Polymerschicht, wurden mit der gleichen Versuchsanordnung auch Bleche bestrahlt, die zuvor mit einer 100 µm dicken UV-Klarlackschicht lackiert worden waren.

Zuerst wurden die Bleche unmittelbar nach der Lackierung bestrahlt, um festzustellen, ob die während der Polymerisation entstehende Reaktionswärme zu einer messbaren Temperaturerhöhung führte. Anschließend wurden die gehärteten Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut bestrahlt.

Zwischen den Proben, die während der Bestrahlung aushärteten und den Proben, die bereits polymerisiert waren, konnte kein Unterschied in dem Temperaturverlauf auf der Rückseite der Prüfbleche festgestellt werden.

Deswegen kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die Reaktionswärme im Vergleich zur Wärme, die durch die Bestrahlung eingebracht wurde, keine Rolle spielte.

Wie Abbildung 5.11 verdeutlicht, erwärmten sich die lackierten Proben im Vergleich zu den unlackierten Proben (siehe Abb. 5.10) während der Bestrahlung deutlich schneller.

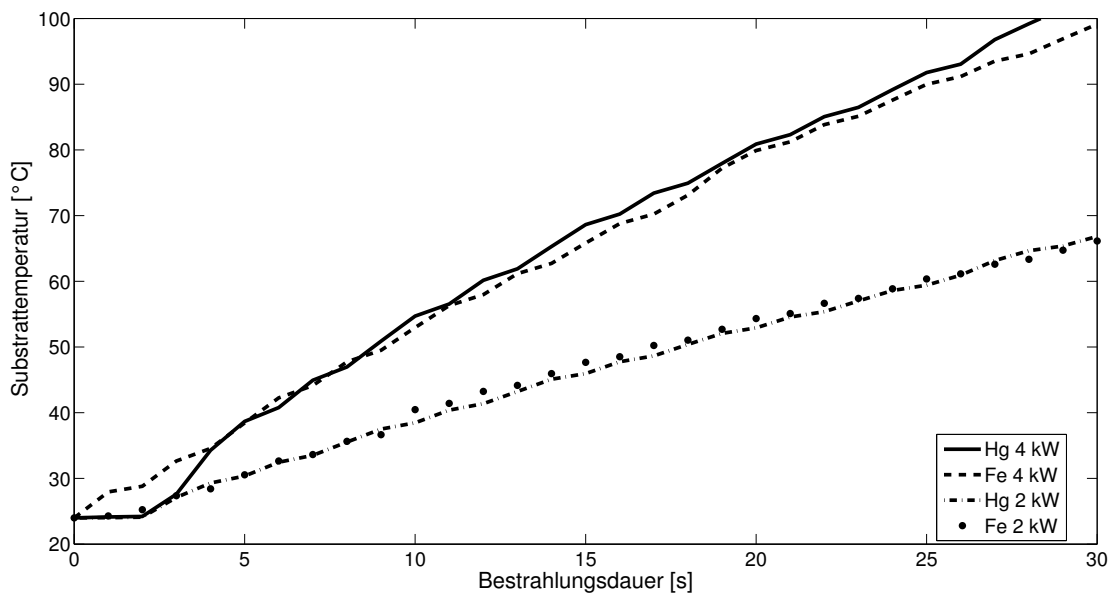


Abbildung 5.11: Temperaturverlauf eines mit Klarlack lackierten Stahltestblechs während der Bestrahlung mit verschiedenen Lampen und Leistungen

Dieser stärkere Temperaturanstieg kann damit erklärt werden, dass das auf den Substraten aufgetragene Polymer im UV-Bereich eine deutlich höhere Absorption aufweist als ein unbehandeltes Stahlblech. Wie in Kapitel 3.2.1 gezeigt wurde, wird selbst bei sehr dünnen Klarlackschichten unterhalb von 300 nm fast die gesamte Strahlung absorbiert und in Wärme umgewandelt. Auch die Anteile der Strahlung, die auf Grund ihrer hohen Energie für die Photopolymerisation verwendet werden können, führen im Endeffekt zu einer Erwärmung des Substrates.

Die Messungen ergaben, dass durch eine Bestrahlung von fünf Sekunden Temperaturanstiege von bis zu 15 °Celsius erzielt werden konnten, obwohl sich die Proben in einem Abstand von 20 cm zur Lampe befanden.

In UV-Band-Trocknungsanlagen, wie sie heute üblicherweise für flache Substrate verwendet werden, beträgt der Abstand zwischen Lampe und Bestrahlungsgut meist nur 7 cm. Durch diesen geringen Abstand wird die Temperaturerhöhung während der Bestrahlung noch weiter zunehmen. Um den Einfluss der Temperatur auf den Härtingsprozess beurteilen zu können, wurde ein Versuchsaufbau erstellt, mit dem dieser Zusammenhang untersucht werden konnte.

Dafür wurde die Strahlung einer HgXe-Höchstdrucklampe mit Hilfe von Kaltlichtspiegeln so gefiltert, dass keine Infrarotstrahlung und nur ein minimaler Lichtanteil auf die Probe gestrahlt wurde. Durch die verwendeten Filter, die im UV-Bereich einen Reflexionsgrad von über 98 % aufwiesen, blieb der Anteil der UV-Strahlung praktisch unverändert und der Teil der Strahlung, der zu einer Erwärmung führt, wurde größtenteils eliminiert.

Um die Temperatur der Proben während der Bestrahlung kontrollieren und regeln zu können, wurde ein Probenhalter aus Aluminium angefertigt, der mit Hilfe einer prozessorgesteuerten Heizplatte auf eine beliebige Temperatur zwischen Raumtemperatur und 200 °C eingestellt werden konnte.

Als Substrat für die Proben wurden erneut Stahlbleche verwendet, um eine gute Wärmeleitung von dem Probenhalter zum Lack zu gewährleisten. Der gesamte Aufbau wurde in eine Umhausung eingebaut, um Luftströmungen und damit Temperaturgradienten zu minimieren. Die Proben wurden fünf Minuten vor der Bestrahlung auf dem Probenhalter befestigt, damit sich eine konstante Temperatur in der Probe einstellen konnte. Bei jeder vorgegebenen Temperaturstufe wurden zusätzlich Proben vermessen, die lediglich fünf Minuten temperiert, jedoch nicht bestrahlt wurden. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Polymerisation durch die Bestrahlung und nicht durch die erhöhte Temperatur gestartet worden war.

Die Bestrahlungen erstreckten sich über einen Zeitraum von drei Sekunden und wurden in normaler Luft durchgeführt, um eine Aussage über die Auswirkung der Temperaturerhöhung während der Aushärtung auf den Umsetzungsgrad an der Lackoberfläche treffen zu können.

Als Modelllackformulierung wurde bei dieser Versuchsreihe TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 verwendet. Wie in Kapitel

5.4.1 gezeigt wurde, konnten mit diesem Mischungsverhältnis die besten Umsetzungsgrade bei Raumtemperatur erzielt werden.

Die gemessenen tiefenaufgelösten Umsetzungsgrade in Abhängigkeit der Proben­temperatur sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

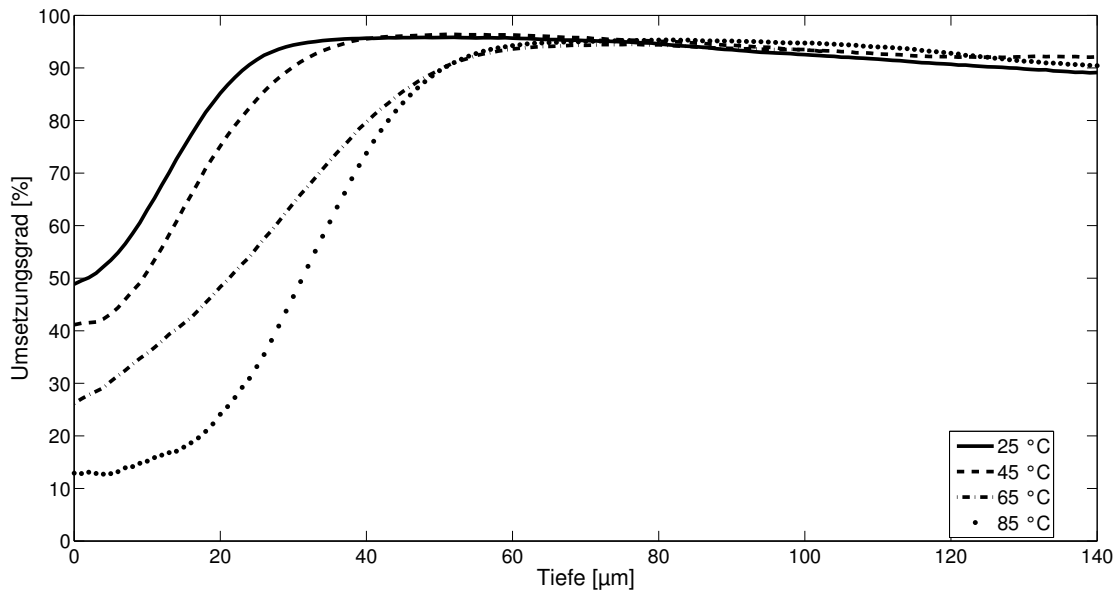


Abbildung 5.12: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Proben­temperatur während der Bestrahlung; Bestrahlungszeit: drei Sekunden

Der Umsetzungsgrad am Untergrund zeigte keinerlei Temperaturabhängigkeit. Durch die Erhöhung der Temperatur wäre zu erwarten gewesen, dass die Reaktivität des UV-Lackes gesteigert wird. Da der Umsetzungsgrad am Untergrund jedoch bei allen Temperaturen über 90 % lag, war eine Änderung nicht eindeutig nachweisbar.

Der Umsetzungsgrad der Oberfläche wies jedoch bei allen Proben eine eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur auf. Bei der Probe, die bei Raumtemperatur bestrahlt wurde, trat mit 50 % der höchste Umsetzungsgrad an der Oberfläche auf. Mit steigender Temperatur sank der Umsetzungsgrad ab, bis auf 12 % bei einer Temperatur von 85 °Celsius. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist, dass die angeregten Photoinitiatormoleküle, bedingt durch die mit der Temperaturerhöhung ver-

bundene Steigerung der Reaktivität, verstärkt mit dem eindiffundierenden Sauerstoff interagieren. Dadurch entstehen weniger Startradikale und der Umsetzungsgrad sinkt.

Es konnte ebenso beobachtet werden, dass der Sauerstoff mit steigender Temperatur tiefer in die Schicht eindringt. Bei der 25 °C-Probe konnte der störende Einfluss bis in eine Tiefe von ca. 30 μm nachgewiesen werden. Diese Nachweistiefe von Sauerstoff verlagerte sich mit zunehmender Temperatur weiter in die Tiefe und lag bei der Probe, die auf 85 °C temperiert worden war, schließlich bei ca. 60 μm .

Die Temperaturerhöhung bewirkt bei dem UV-Lack eine Verringerung der Viskosität. Dieser Effekt wird unter anderem im Heißspritzverfahren (vgl. Kap. 4.1.1.3) genutzt, in dem ein aus Applikationsgründen hochviskoser Lack erwärmt wird, damit er so niederviskos wird, dass er mit einer Spritzpistole gleichmäßig verteilt werden kann. Sobald der Lack auf das Beschichtungsgut auftrifft, kühlt er ab und nimmt wieder hochviskose Eigenschaften an, wodurch sein Ablaufverhalten verbessert wird.

Zusammenfassend ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass der Sauerstoff durch die Verringerung der Viskosität schneller und tiefer in den Lack eindiffundieren kann und dadurch die Polymerisation bis in größere Tiefen stört beziehungsweise behindert.

5.6 Einfluss der Dosis

Die Dosis, die ein UV-Lack benötigt, um zu härten, wird meist experimentell während der Entwicklung des Lackes bestimmt, in dem Lackproben mit verschiedenen Geschwindigkeiten auf einem Bandtrockner unter einer UV-Lampe vorbei geführt werden. Die verschiedenen Bahngeschwindigkeiten entsprechen dabei unterschiedlich langen Zeitspannen, in denen der Lack der UV-Strahlung ausgesetzt ist. Da sich der Abstand zwischen Lack und Lampe nicht ändert, bleibt die maximale Bestrahlungsstärke gleich.

Problematisch ist bei dieser Art der Dosisbestimmung, dass durch die Bewegung des Bestrahlungsgutes unter der Lampe die Bestrahlungsstärke zeitlich nicht konstant ist. Am Anfang sowie am Ende des UV-Trock-

ners ist die Bestrahlungsstärke im Idealfall null. Direkt unter der Lampe tritt die maximale Bestrahlungsstärke auf und in den Abschnitten dazwischen liegen reduzierte Bestrahlungsstärken vor.

Bei einem dynamischen Prozess ist somit die Trennung der beiden Einflussfaktoren Dosis und Bestrahlungsstärke nicht möglich.

5.6.1 Inert

Um den Einfluss der Stellgrößen, Dosis und Bestrahlungsstärke, getrennt voneinander bestimmen zu können, wurde der Modelllack, der entsprechend der Ergebnisse aus Kapitel 5.4.1 die optimale Photoinitiatorkonzentration, mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819, besaß, in inerter Atmosphäre bestrahlt.

Als Strahlungsquelle kam die quecksilberdotierte Xenon-Höchstdrucklampe, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurde, zum Einsatz. Durch den Einsatz von aseptischen Graufiltern wurde die UV-Bestrahlungsstärke auf 350 mW/cm^2 reduziert, da vorangegangene, orientierende Versuche gezeigt hatten, dass der Lack bei höheren Bestrahlungsstärken so schnell polymerisierte, dass die Umsetzungsgrade bei den einzelnen Versuchen so minimal variierten, dass eine fundierte Auswertung nicht möglich war. Die Proben wurden jeweils 1,45 Sekunden, 2 Sekunden, 2,6 Sekunden und 3,45 Sekunden bestrahlt. Somit ergaben sich Dosen von 507 mJ/cm^2 , 700 mJ/cm^2 , 910 mJ/cm^2 und 1208 mJ/cm^2 .

Die Umsetzungsgrade, die sich bei diesen Versuchen einstellten, können Abbildung 5.13 entnommen werden.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Umsetzungsgrad in der Tiefe mit zunehmender Dosis anstieg, während an der Oberfläche nur leichte Steigerungen des Umsetzungsgrades beobachtet werden konnten. Die Polymerisation verlief unter inerten Bedingungen scheinbar von der Oberfläche aus nach unten, Richtung Substrat. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen. Denn nach dem Gesetz von Lambert-Beer nimmt die Photonenstromdichte mit zunehmender Eindringtiefe ab. Somit dauert es in tiefer liegende Schichten länger, bis vergleichbar viele Startradikale mit Hilfe der Photoinitiatoren erzeugt wurden.

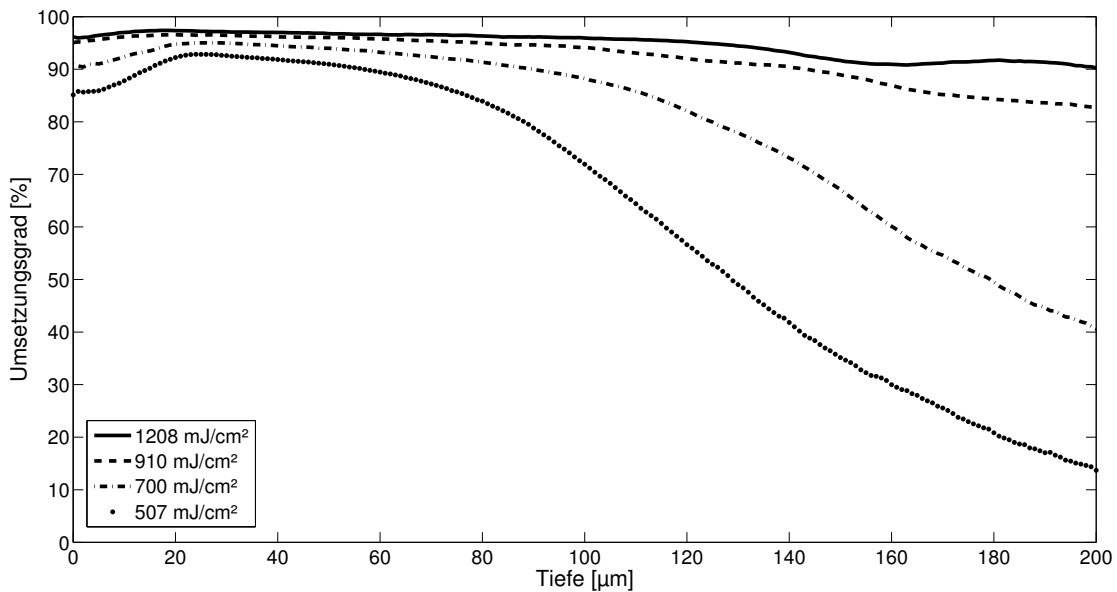


Abbildung 5.13: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Dosis, bei einer UV-Bestrahlungsstärke von 350 mW/cm²; unter inerten Bedingungen

Von der Oberfläche ausgehend, konnte bis in eine Tiefe von ca. 20 μm, bei allen Dosen ein leichter Anstieg des Umsetzungsgrades beobachtet werden. Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, dass sich in dem Bestrahlungsraum immer noch Sauerstoffmoleküle befunden haben. Das heißt die Inertisierung war nicht ideal und vollständig.

5.6.2 An Luft

Da der störende Einfluss des Sauerstoffs bei Bestrahlungen an Luft einen starken Einfluss auf den Umsetzungsgrad an der Oberfläche hat, sollte überprüft werden, ob dieser Effekt durch Erhöhung der Dosis reduziert und eine bessere Vernetzung an der Oberfläche erzielt werden kann.

Hierzu wurde der gleiche Versuchsaufbau wie in Kapitel 5.6.1 verwendet, jedoch wurde der Bestrahlungsraum nicht mehr inertisiert, sondern mit Umgebungsluft geflutet.

Um einen hohen Umsetzungsgrad in der Lackoberfläche zu erreichen,

wurde die Strahlung der Lampe nicht abgeschwächt, sondern mit Hilfe des im Lampengehäuse installierten Linsensystems so auf die Probe fokussiert, dass eine UV-Bestrahlungsstärke von 3220 mW/cm^2 erreicht werden konnte. Die Proben wurden bei dieser Versuchsreihe eine Sekunde, drei Sekunden und fünf Sekunden bestrahlt. Dadurch ergaben sich applizierte Dosen von $3,2 \text{ J/cm}^2$, $9,6 \text{ J/cm}^2$ und 16 J/cm^2 .

Die tiefenaufgelösten Umsetzungsgrade, die mit Hilfe dieser Versuchsanordnung erzielt werden konnten, sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

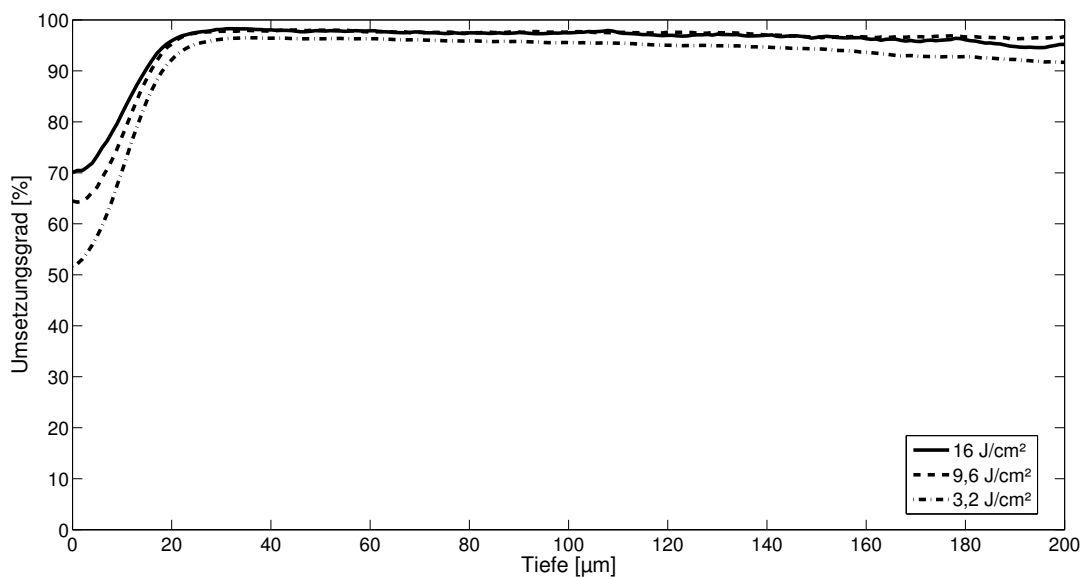


Abbildung 5.14: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Dosis, bei einer konstanten UV-Bestrahlungsstärke von 3220 mW/cm^2 ; an Luft bestrahlt.

Infolge der hohen Bestrahlungsstärke und der sich daraus ergebenden großen Dosen, waren die Proben an Untergrund, in einer Tiefe von $200 \mu\text{m}$, zu über 90 % umgesetzt.

Der polymerisationsstörende Einfluss des Sauerstoffs konnte bei dieser Versuchsanordnung abermals bis in eine Tiefe von $20 - 30 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden. Mit steigender Dosis erhöhte sich zwar der Umsetzungsgrad an der Oberfläche, allerdings wurden selbst bei einer Dosis von 16 J/cm^2 nur maximale Umsetzungsgrade von 70 % erreicht.

Mit diesen Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Dosis den Umsetzungsgrad steigert, so lange die Bestrahlung unter inerten Bedingungen stattfindet.

Auch bei Bestrahlungen an Luft steigt der Umsetzungsgrad, speziell in tiefer gelegenen Schichten, die nicht mehr von dem eindiffundierenden Sauerstoff erreicht werden, mit zunehmender Dosis an.

An der Oberfläche ist ebenfalls eine leichte Zunahme des Vernetzungsgrades zu erkennen. Jedoch kann auch mit extrem hohen Dosen, bei einer Bestrahlung an Luft, keine befriedigende Umsetzung der Lackoberfläche erzielt werden.

Da die Bestrahlungsstärke nicht erhöht wird, können pro Zeiteinheit nur eine bestimmte Anzahl von Photoinitiatoren angeregt werden. Nach einer gewissen Zeit, wenn schon eine bestimmte Menge an Photoinitiatoren zerfallen ist, stellt sich ein Gleichgewicht in der Form ein, dass alle neu angeregten Photoinitiatoren von dem eindiffundierenden Sauerstoff deaktiviert werden. Dieses Gleichgewicht bleibt so lange bestehen, bis die Bestrahlungsstärke erhöht wird und damit mehr Photoinitiatoren angeregt werden als in der gleichen Zeit von dem Sauerstoff gequenchet werden können oder bis die Bestrahlung beendet wird.

5.7 Einfluss der Bestrahlungsstärke

Nachdem in Kapitel 5.6 der Einfluss der Dosis auf das Vernetzungsverhalten behandelt worden ist, soll nun analog zu diesen Versuchsreihen untersucht werden, welchen Einfluss die Bestrahlungsstärke auf den Umsetzungsgrad hat. Hierzu wurde bei den folgenden Versuchen die Dosis, die auf die Proben appliziert wurde, konstant gehalten.

Um eine konstante Dosis sicherzustellen, wurde die Strahlung des quecksilberdotierten Xenon-Hochdruckstrahlers mit verschiedenen Drahtgittern aselektiv abgeschwächt und für jeden Filter die Bestrahlungsstärke am Ort der Probe bestimmt. Ohne eingesetzten Filter lag eine UV-Bestrahlungsstärke von 1204 mW/cm^2 vor, die zur Auswertung der weiteren Versuche mit 100 % gleichgesetzt wurde. Mit Filtern konnte diese UV-Bestrahlungsstärke auf 350 mW/cm^2 (29 %) und 101 mW/cm^2 (8,41 %) reduziert werden.

Die Bestrahlungsdauer musste den entsprechenden Bestrahlungsstärken angepasst werden, um die gleiche Dosis zu erzielen. Da die Dosis das Produkt aus Bestrahlungsstärke und Zeit ist, musste die Bestrahlungszeit den Bestrahlungsstärken angepasst werden.

Dadurch ergaben sich für die einzelnen Bestrahlungsstärken folgende Bestrahlungszeiten, die alle zu einer Dosis von 1204 mJ/cm^2 führten:

- 1204 mW/cm^2 - 1 Sekunde
- 350 mW/cm^2 - 3,45 Sekunden
- 101 mW/cm^2 - 11,9 Sekunden

Als Lackformulierung wurde erneut eine Mischung aus TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 verwendet. Entsprechend der beschriebenen Versuchsanordnung wurden sowohl an Luft als auch in inerter Stickstoffatmosphäre die gleichen Versuche durchgeführt.

5.7.1 An Luft

Die Proben, die an Luft, bei einem Sauerstoffgehalt von 21,6 % bestrahlt wurden, zeigten den in Abbildung 5.15 dargestellten Umsetzungsgrad auf.

An der Oberfläche nahm der Umsetzungsgrad mit zunehmender Bestrahlungsstärke zu. Gleichzeitig reduzierte sich die Tiefe, bis in die der störende Einfluss des Sauerstoffs nachgewiesen werden konnte. Dieser Zusammenhang entspricht den allgemeinen Erwartungen, dass mit einer Erhöhung der Bestrahlungsstärke mehr Startradikale pro Zeiteinheit gebildet werden und der Lack dadurch schneller umgesetzt wird. Auf Grund der schneller steigenden Viskosität einer bereits teilvernetzten Matrix bei hohen Bestrahlungsstärken, kann der Sauerstoff, bei hohen Bestrahlungsstärken nicht mehr in tiefer gelegene Schichten vordringen.

Die Bestrahlungsstärke ist proportional zu der Anzahl der Photonen, die

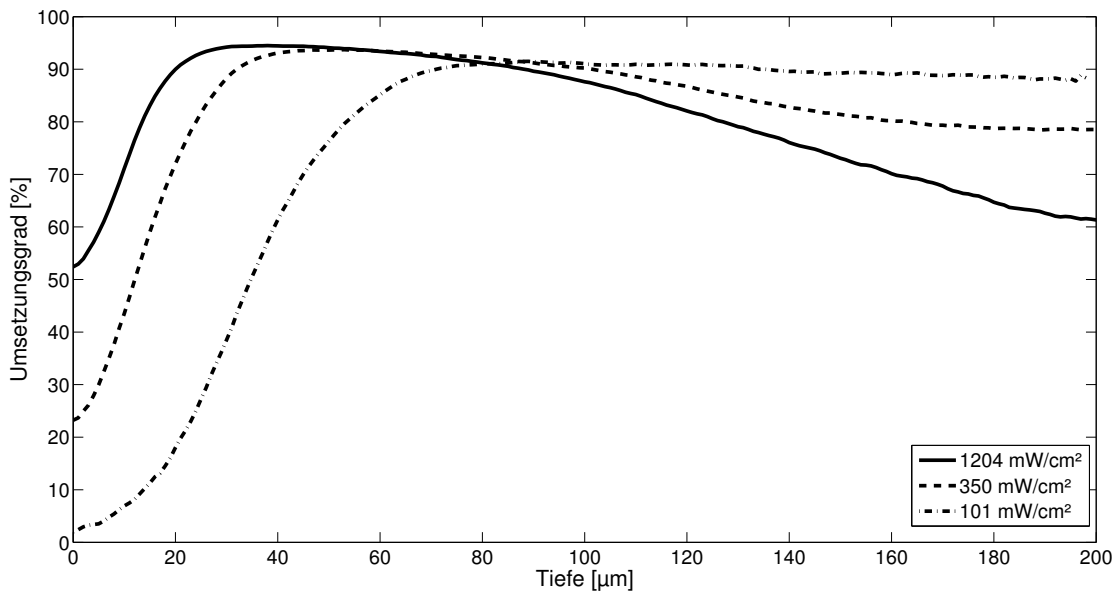


Abbildung 5.15: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke, bei einer konstanten Dosis von 1204 mJ/cm²; an Luft bestrahlt

in einer definierten Zeit auf einer Einheitsfläche auftreten. Wird diese Photonenanzahl zu gering, so werden zu wenig Startradikale gebildet und der Lack kann zumindest in den Bereichen, in denen Sauerstoff vorhanden ist, kaum polymerisieren. Dieser Effekt zeigte sich besonders deutlich bei den Proben, die mit 101 mW/cm² bestrahlt wurden. Bei ihnen wurde direkt an der Oberfläche nur ein Umsetzungsgrad kleiner 10 % erreicht.

In tiefer gelegenen Schichten kehrte sich das Verhältnis von Bestrahlungsstärke zu Umsetzungsgrad um. In der Nähe der Grenzschicht Lack/Substrat stellte sich mit steigender Bestrahlungsstärke ein schlechtere Vernetzung ein.

Dieser Effekt beruht auf der in Kapitel 2.2.2.2 beschriebenen Käfigreaktion, bei der aktivierte Photoinitiatormoleküle von Sauerstoff gequenchet werden. Durch eine hohe Bestrahlungsstärke werden überproportional viele Photonen verbraucht, um eine hohe Anzahl von Startradikalen zu erzeugen. Diese große Anzahl an Radikalen führt zwar zu einer Verbes-

serung des Umsetzungsgrades an der Oberfläche, jedoch stehen in tieferen Schichten entsprechend weniger Photonen zur Verfügung, um die Polymerisation voran zu treiben.

Eine weitere Ursache für die Abnahme des Umsetzungsgrades mit der Tiefe bei hohen Bestrahlungsstärken könnte darin liegen, dass sich die radikalisierten Gruppen auf Grund des schnellen Verkettungsvorgangs nicht so gut in dem Polymer bewegen und ausbreiten können, da sie größtenteils bereits in die Matrix eingebunden sind. Auch bei dieser Annahme würde die Oberfläche besser als der Untergrund umgesetzt werden.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass bei geringen Bestrahlungsstärken sich die Polymerisation gleichmäßiger über die Tiefe verteilt, wobei jedoch weniger Startradikale pro Zeiteinheit gebildet werden. In tieferen Schichten reicht allerdings eine relativ geringe Anzahl von Startradikalen aus, um die Polymerisation voran zu treiben, da der Sauerstoff dort keinen Einfluss hat. An der Oberfläche hingegen, werden fast alle aktivierten Photoinitiatoren und erzeugten Radikale sofort von dem eindiffundierenden Sauerstoff abgefangen und stehen nicht mehr zur Polymerisation zur Verfügung.

5.7.2 Inert

Der Zusammenhang zwischen Bestrahlungsstärke und Umsetzungsgrad wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen in wie Kapitel 5.7.1 untersucht, jedoch erfolgt die Bestrahlung in einer inerten Atmosphäre. Die sich ergebenden tiefenaufgelösten Umsetzungsgrade sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

Bei allen Proben wurde auf Grund des nicht vorhandenen Sauerstoffs die Oberfläche fast vollständig (ca. 96 %) umgesetzt. Das bedeutet, dass die Bestrahlungsstärke unter inerten Bedingungen keinen, oder zumindest keinen dominierenden Einfluss auf den Härtungsprozess hat.

In der Tiefe trat hingegen die gleiche Reaktion auf, die bereits bei den Versuchen an Luft beobachtet wurde.

Die Proben, die nur eine kurze Zeitspanne einer hohen Bestrahlungsstärke ausgesetzt waren, wiesen am Untergrund die schlechteren Umset-

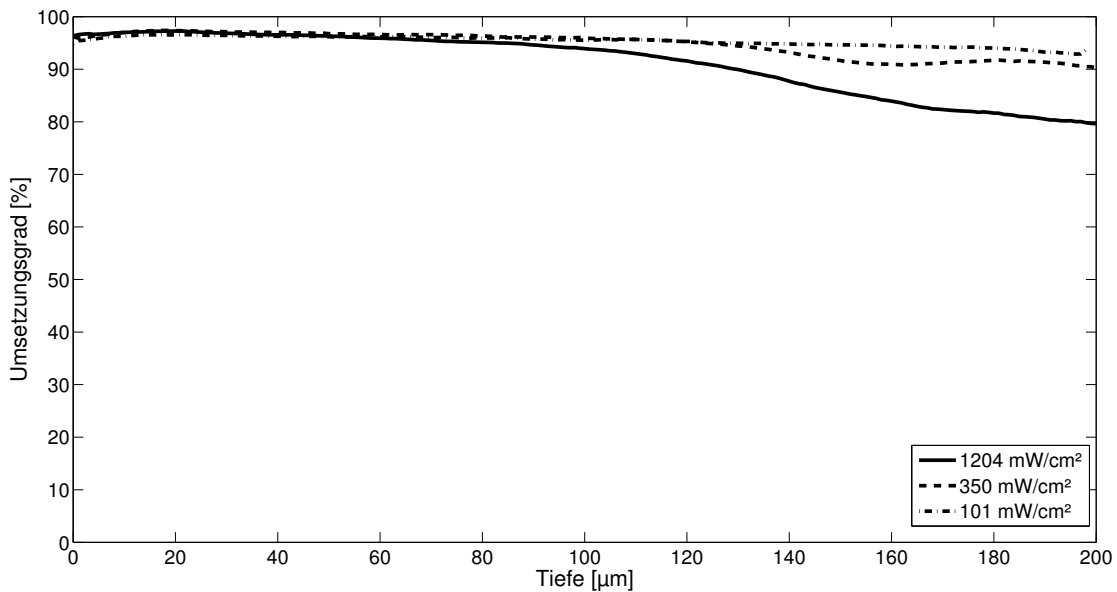


Abbildung 5.16: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke, bei einer konstanten Dosis von 1204 mJ/cm²; inert bestrahlt

zungsgrade auf. Proben, die über einen längeren Zeitraum einer geringen Bestrahlungsstärke ausgesetzt waren, waren in der Tiefe besser vernetzt. Der Interpretation der Ergebnisse liegt ebenso wie in Kapitel 5.7.1 die Annahme zugrunde, dass sich die erzeugten Radikale bei geringen Bestrahlungsstärken besser in dem noch nicht vollständig ausgehärteten Polymer bewegen können und es dadurch zu einer gleichmäßigeren Umsetzung über die komplette Tiefe kommt.

Wenn hingegen sehr viele Radikale in der Nähe der Oberfläche gebildet werden und sich diese auf Grund der schnellen Vernetzung nicht, oder nur noch sehr eingeschränkt, bewegen können, ist zwar die Oberfläche gut vernetzt, aber in tieferen Schichten fehlen die Radikale für eine vollständige Aushärtung.

5.8 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Bisher wurde in fast allen Kapiteln immer wieder der polymerisationsstörende Einfluss des Sauerstoffs aufgezeigt. Um diesen Einfluss zu eliminieren, wurde bei einigen Versuchen die Probenkammer mit Stickstoff gespült. Dadurch ergaben sich Sauerstoffkonzentrationen von weniger als 0,1 Prozent Restsauerstoff. Um so geringe Konzentrationen zu erreichen, stehen technisch zwei Möglichkeiten zur Auswahl.

Bei der zeitlich schneller durchführbaren Methode wird der Probenraum mit Hilfe passender Vakuumpumpen evakuiert. Anschließend wird das Vakuum mit reinem Stickstoff geflutet. Dieses Verfahren kann bei Trocknungsobjekten angewendet werden, die keine flüchtigen Bestandteile enthalten. Sobald in dem aufgetragenen Lack zum Beispiel Wasser als Lösungsmittel eingemischt wurde, kann das Bestrahlungsgut nicht mehr evakuiert werden, da das Wasser aus dem Lack herausgezogen werden würde. Dieses Vakuumverfahren kann bei Lacken, die auf Wasserbasis hergestellt wurden, nur angewendet werden, wenn das Wasser vor der Polymerisation den Lack verlassen soll.

Bei einem zweiten Verfahren, das auch im industriellen Umfeld häufiger eingesetzt wird, wird die Bestrahlungskammer mit reinem Stickstoff durchgespült. Der Sauerstoff, der sich in der Luft befindet, wird dabei kontinuierlich verdünnt. Dieser Spülvorgang muss so lange fortgesetzt werden, bis sich die gewünschte Restsauerstoffkonzentration eingestellt hat. Je größer das Volumen ist, das gespült werden muss, desto länger dauert auch der Spülvorgang. Bei der Spülung handelt es sich um einen Diffusions- und Massentransportprozess. Die Restsauerstoffkonzentration und die Zeit sind über einen exponentiellen Zusammenhang miteinander verknüpft. Je weniger Sauerstoff noch in der Kammer vorhanden ist, desto länger dauert es, eine weitere Sauerstoffreduktion zu erzielen, da mit geringerer Sauerstoffkonzentration auch der Diffusionsgradient sinkt.

Zur Verdeutlichung der zeitlichen Abhängigkeit der Restsauerstoffkonzentration wurde eine Kammer mit den Abmessungen 320 mm x 120 mm x 10 mm durch Spülen inertisiert und dabei die zeitabhängige Sauerstoffkonzentration aufgezeichnet. Als Restsauerstoffanalysator wurde bei die-

sem Versuch ein Polytron 7000¹ verwendet.

Abbildung 5.17 zeigt den gemessenen zeitlichen Verlauf der Restsauerstoffkonzentration in der Bestrahlungskammer.

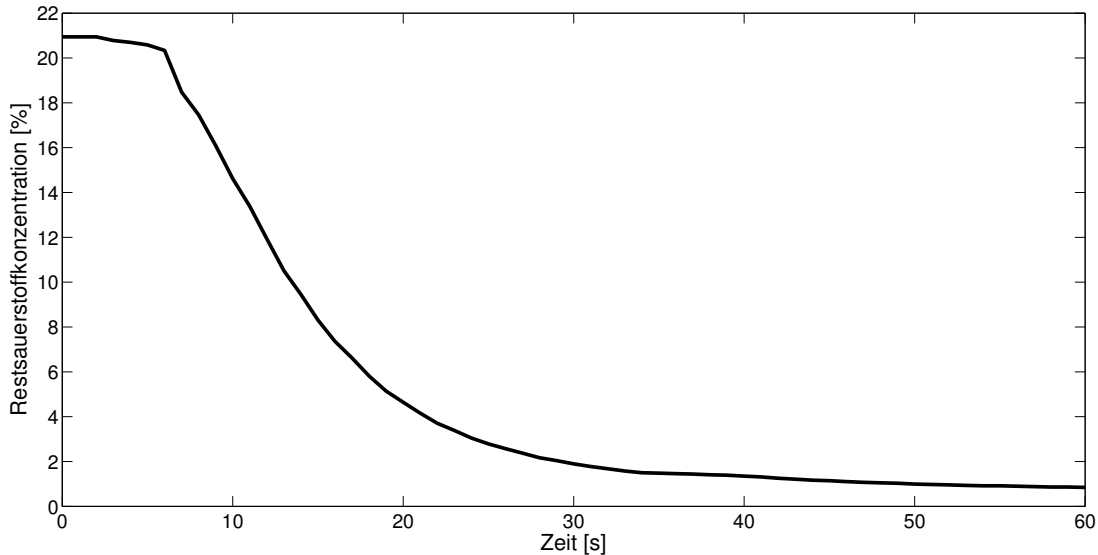


Abbildung 5.17: Restsauerstoffkonzentration in der Bestrahlungskammer in Abhängigkeit der Zeit bei der Spülung mit Stickstoff

Die Pumpe des Messgerätes war über einen 50 cm langen Schlauch mit dem Auslassventil der Probenkammer verbunden. Diese Pumpstrecke verursachte die zeitliche Verzögerung, mit der die Sauerstoffkonzentration absank, da das Probegas zuerst durch dieses Schlauchstück gepumpt werden musste, bevor es zu der Sauerstoffmesszelle gelangen konnte.

Die Kammer wurde ab dem Beginn des Inertisierungsvorganges mit einem Durchfluss von 10 Normalliter² Stickstoff pro Minute durchspült.

Bis der Sauerstoffgehalt dieses vergleichsweise kleinen Volumens von 384 cm³ auf einen Werte kleiner 1 % gesunken war, dauerte es ca. eine Minute. Ein Sauerstoffgehalt von 2 % wurde hingegen schon nach 30 Sekunden erreicht.

Zur Reduzierung der Spülzeit, und somit zur Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit muss überprüft werden, wie groß der Einfluss verschie-

¹Polytron 7000 mit Pumpenaufsatz, Dräger Safety AG & Co. KGaA, 23560 Lübeck

²Normalliter - Volumen unter Normalbedingungen (1013 mbar Umgebungsdruck, 0 °C)

dener Restsauerstoffkonzentrationen auf den Aushärtungsprozess ist. Dazu wurden Proben in einem Bestrahlungsraum gehärtet, bei dem die Sauerstoffkonzentration zwischen 0 Vol.-% und 21,6 Vol.-% frei eingestellt werden konnte.

Da der verwendete Sauerstoffsensord³ relativ langsam auf Änderungen reagierte, wurde der Probenraum so lange mit einem Luft-Stickstoff-Gemisch gespült, bis der angezeigte Restsauerstoff einen stabilen Wert erreicht hatte.

Als Modellformulierung für diese Versuchsreihe wurde TPGDA mit einer Beimischung von 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 verwendet. Die Proben wurden fünf Sekunden mit einer UV-Bestrahlungsstärke von 1204 mW/cm² bestrahlt.

In Abbildung 5.18 ist der tiefenaufgelöste Umsetzungsgrad einiger Proben in Abhängigkeit des jeweiligen Restsauerstoffgehalts dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reduzierung des Sauerstoffgehalts zu einer Verbesserung des Umsetzungsgrades in der Oberfläche führt. Bereits bei einer Reduktion des Sauerstoffgehalts auf 9 % konnte in der Oberfläche eine Steigerung des Umsetzungsgrades von 50 % auf 65 % beobachtet werden.

Bei den Sauerstoffkonzentrationen 19,0 % und 9,9 % ist der Umsetzungsgrad ab einer Tiefe von mehr als 15 μm nahezu identisch. Die quenchende Wirkung von Sauerstoff kann bei diesen Proben bis in eine Tiefe von ca. 20 μm nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit sinkender Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre, während der Bestrahlung, der störende Einfluss des Sauerstoffs nicht mehr so deutliche ausgeprägt ist.

Ab einem Restsauerstoffgehalt von weniger als 0,8 % kann der Umsetzungsgrad der Oberfläche nicht mehr erhöht werden.

Liegt der Sauerstoffanteil in der Atmosphäre während der Aushärtung unter 2,8 %, so kann bereits ein Umsetzungsgrad von knapp 90 % in der Oberfläche erzielt werden, obwohl die Polymerisation immer noch bis in eine Tiefe von 15 μm vom Sauerstoff beeinträchtigt wird.

Wird der Umsetzungsgrad im ersten Mikrometer der Lackschicht, also an der Oberfläche, über der Konzentration des Sauerstoffs in der Be-

³GMH 3690 GL, GREISINGER electronic GmbH, Hans-Sachs-Strasse 26, 93128 Regenstauf

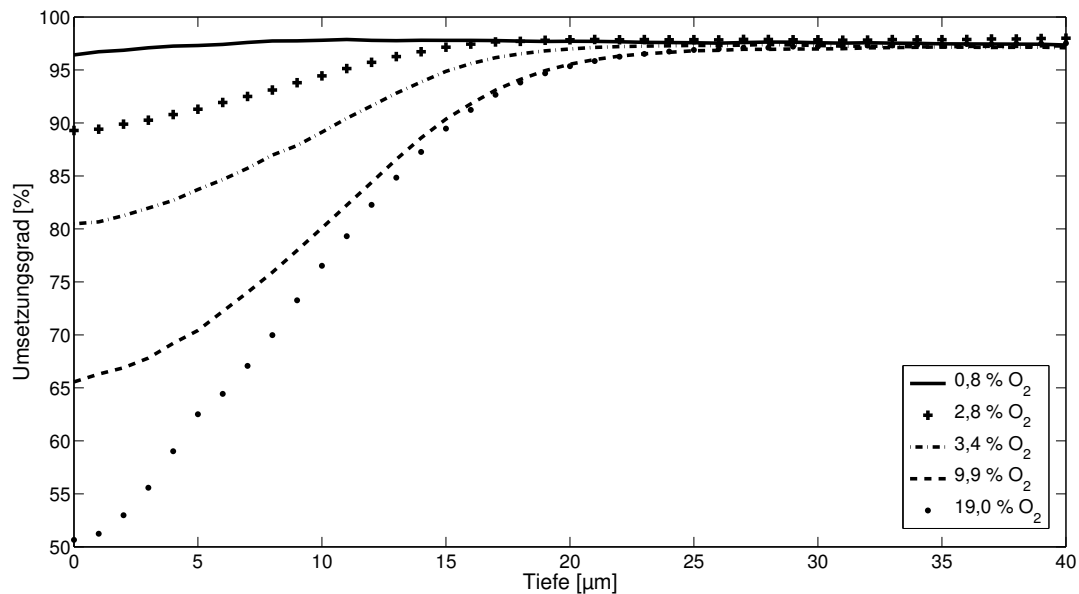


Abbildung 5.18: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Restsauerstoffkonzentration in der Bestrahlungskammer

strahlungskammer während der Bestrahlung aufgetragen, so ergibt sich der in Abbildung 5.19 dargestellte Zusammenhang.

Bei dem verwendeten Lack kann bei einer UV-Bestrahlungsstärke von 1204 mW/cm^2 und einem Sauerstoffanteil von ca. 2 %, in der Oberfläche bereits ein Umsetzungsgrad von ca. 90 % erzielt werden.

Der für einen hohen Umsetzungsgrad benötigte Restsauerstoffgehalt von 2 % hat prinzipiell nur für die Eigenschaften der hier verwendeten Modelllackformulierung Gültigkeit. Jedoch zeigt dieses Ergebnis, dass eine ideale, beziehungsweise vollständige Inertisierung nicht zwangsweise notwendig ist, um einen hohen Umsetzungsgrad zu erzielen.

Dieser Zusammenhang dürfte für großindustrielle Lackierungen von besonderem Interesse sein, denn je höher der akzeptable Restsauerstoffgehalt ist, desto schneller kann die Atmosphäre in der Bestrahlungskammer auf diesen Sauerstoffgehalt abgesenkt werden.

Speziell bei voluminösen dreidimensionalen Gebilden, bei denen die Bestrahlungskammer systembedingt relativ groß ist, ist es wichtig den notwendigen Inertisierungsgrad zu kennen, da dort auf Grund des großen

5.8 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

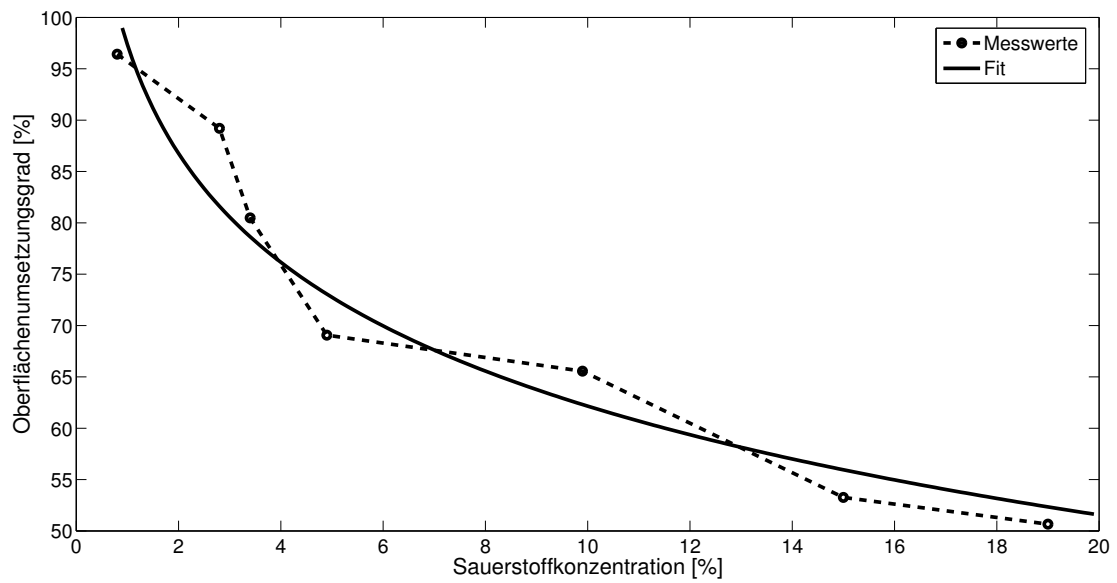


Abbildung 5.19: Umsetzungsgrad an der Oberfläche der Lackschicht in Abhängigkeit des Restsauerstoffgehalts während der Bestrahlung

Volumens der Bestrahlungskammer eine Sauerstoffreduktion sehr zeitaufwendig und kostenintensiv ist.

5.9 Pulsinertisierung

Durch die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Sauerstoff einen großen Einfluss auf das Umsetzungsverhalten einer Lackschicht, speziell der Oberfläche, besitzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass es ausreicht, die Konzentration des Sauerstoffs während der Bestrahlung abzusenken und nicht notwendiger Weise eine inerte Atmosphäre (Restsauerstoff $\leq 0,1\%$) geschaffen werden muss, um einen akzeptablen Umsetzungsgrad an der Oberfläche zu erreichen.

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Verfahren entwickelt und zum Patent [91] angemeldet, mit dem es möglich ist, die Stickstoffmenge, die für die Inertisierung benötigt wird, auf ein Minimum zu reduzieren. Gleichzeitig kann mit diesem Verfahren die Zeitspanne, die für eine Inertisierung normalerweise benötigt wird (vgl. Kap. 5.8), quasi eliminiert werden.

Das Verfahren basiert darauf, dass das Bestrahlungsgut nicht in einer Kammer bestrahlt wird, die zuvor vollständig inertisiert wurde, sondern dass die Inertisierung nur während des eigentlichen Bestrahlungsvorganges stattfindet. Da die Inertisierung nur für einen kurzen Zeitraum stattfindet, wird im Folgenden von einer Pulsinertisierung gesprochen.

5.9.1 Applikationstechnik

Zur Überprüfung und Verifizierung des Verfahrens wurde ein Versuchsaufbau konzipiert, mit dem der Stickstoff bis kurz vor die Probe transportiert und dort über ein Ventil für eine definierte Zeit auf die Lackprobe gesprüht werden konnte.

Sowohl das Stickstoffventil, als auch der Shutter, der den Strahlengang der Lampe blockierte oder freigeben konnte, wurden so synchronisiert, dass beliebige Zeitmuster einstellbar waren.

Wie in der schematischen Zeichnung der Versuchsanordnung (vgl. Abbildung 5.20) zu erkennen ist, wurde die Strahlung durch ein Quarzfenster geleitet. Dieses Fenster hatte für den eigentlichen Aufbau keine Bedeutung, es sollte lediglich die Vergleichbarkeit der Proben dieser Ver-

suchsreihen mit den Proben aus den vorangegangenen Versuchen ermöglichen.

Der Sprühkopf diente der Aufweitung und Homogenisierung des Stickstoffstroms und stellte sicher, dass die gesamte Probe gleichmäßig mit Stickstoff überspült werden konnte. Mit Hilfe des vorgeschalteten Stickstoffventils konnten Spülzeiten zwischen 100 Millisekunden und 5 Sekunden realisiert werden.

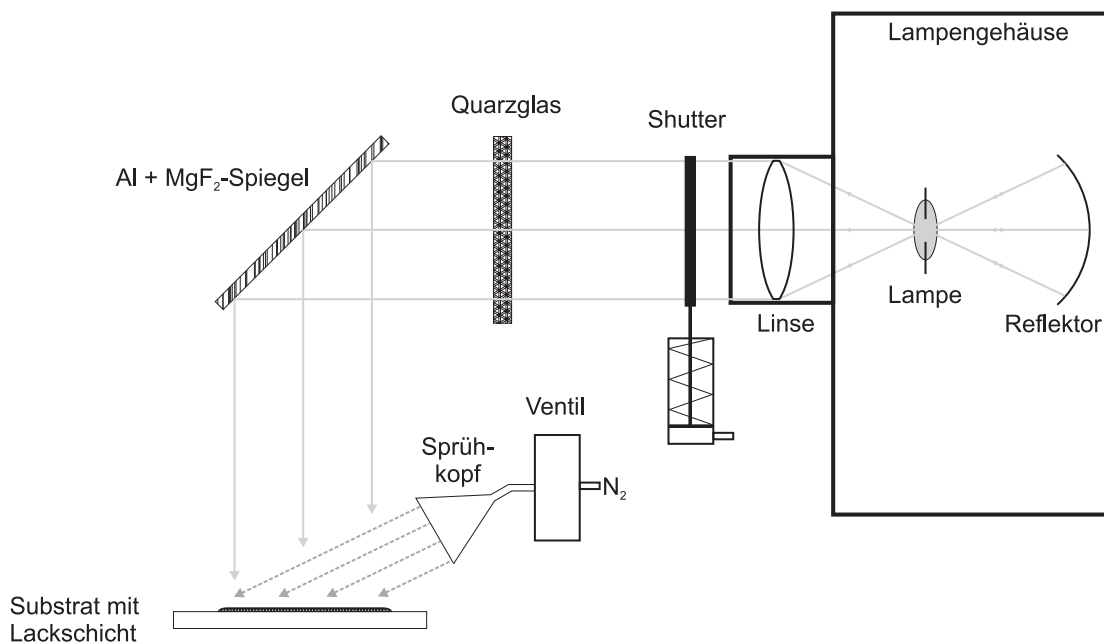


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Pulsinertisierung

Mit dem in Abbildung 5.20 beschriebenen Versuchsaufbau wurde am Ort der Probe eine UV-Bestrahlungsstärke von 1193 mW/cm^2 gemessen. Als Modelllackformulierung wurde erneut TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 benutzt. Die Steuerung des Shutters wurde so eingestellt, dass alle Proben fünf Sekunden lang bestrahlt wurden.

5.9.2 Einfluss des Spüldrucks

Als erstes wurde untersucht, wie sich verschiedene Stickstoffmengen, die während eines Spülvorgangs über die Probe strömten, auf den Umsetzungsgrad auswirkten. Hierzu wurden auf der Eingangsseite des Ventils verschiedene Stickstoff-Drücke angelegt. Das Ventil wurde bei diesen Versuchen während der kompletten Bestrahlungszeit, das heißt für fünf Sekunden, geöffnet. Die daraus resultierenden tiefenaufgelösten Umsetzungsgrade sind für einige exemplarische Drücke in Abbildung 5.21 dargestellt.

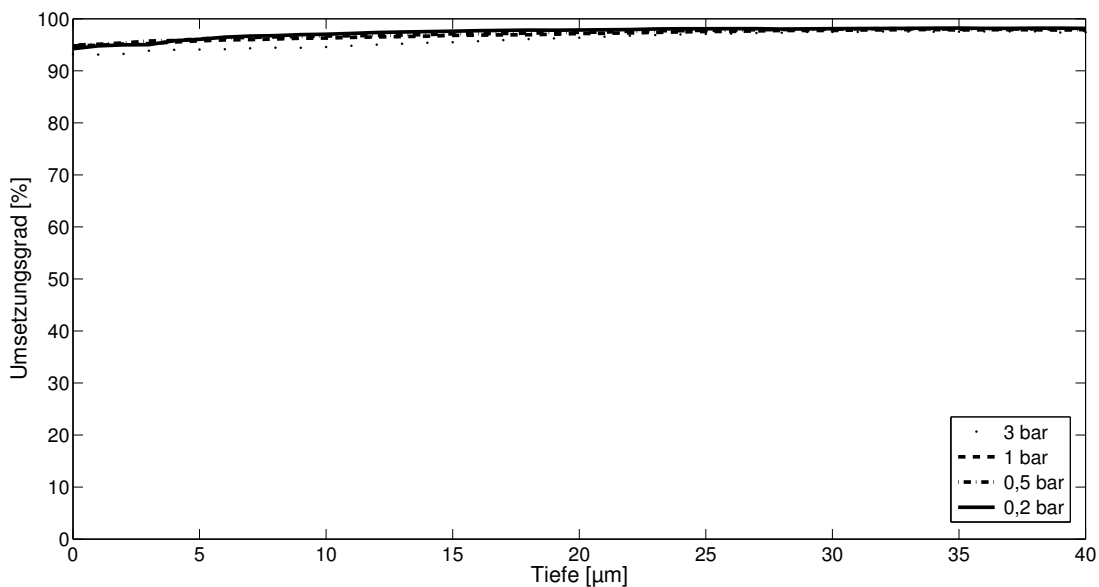


Abbildung 5.21: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit des Spüldrucks während der Pulsinertisierung

Durch die Verwendung eines Sprühkopfes wurde der Stickstoffstrom aufgeweitet und gleichzeitig seine Austrittsgeschwindigkeit reduziert. Allerdings war der Volumenstrom ab einem Eingangsdruck von mehr als drei bar so groß, dass es in der ausgehärteten Lackschicht zu Wellenbildung kam, da der Stickstoff, den zu Beginn der Bestrahlung noch flüssigen Lack verformte.

Ab einem Eingangsdruck von weniger als 0,2 bar öffnete das Stickstoff-

ventil nicht mehr vollständig, so dass keine kleineren Druckbereiche untersucht werden konnten.

Wie Abbildung 5.21 zu entnehmen ist, wiesen alle Proben, die bestrahlt und vermessen worden sind, einen nahezu idealen Umsetzungsgrad, sowohl an der Oberfläche als auch in tiefer gelegenen Schichten auf. Der Druck hat somit, zumindest innerhalb der gemessenen Grenzen, keinerlei Einfluss auf das Aushärtungsergebnis.

Diese Versuchsreihe verdeutlicht, dass es für eine gute Vernetzung ausreichend ist, den Sauerstoff nur während der Bestrahlungszeit von der Oberfläche fern zu halten. Allein dadurch kann ein Eindiffundieren des Sauerstoffs in den Lack verhindert werden. Bei der Stickstoff-Besprühung genügte bereits ein Druck von 0,2 bar, um an der Oberfläche der Lackschicht einen Umsetzungsgrad von über 95 % zu erzielen. Bei vergleichbaren Messungen, bei denen die Probe nicht mit Stickstoff sondern mit Luft besprüht wurde, stellte sich an der Oberfläche nur ein Umsetzungsgrad von ca. 50 % ein.

Dieses Ergebnis bestätigt die Anwendbarkeit der Pulsinertisierung sowie die Funktionsweise des konzipierten Versuchsaufbaus.

5.9.3 Einfluss der Spüldauer

Der eindiffundierende Sauerstoff quencht in der Nähe der Oberfläche sowohl die Singulett- wie vor allem die Triplett-Zustände der angeregten Photoinitiatoren und verhindert damit die Bildung von Startradikalen. Wie in Kapitel 2.2.2.2 bereits beschrieben wurde, besitzt auch der langlebigere Triplett-Zustand nur eine Lebensdauer von ca. 10^{-3} Sekunden. Nach dieser Zeit zerfällt der Photoinitiator entweder in Startradikale, relaxiert wieder in den Grundzustand, oder er gibt seine Energie an den Sauerstoff ab und wird somit gequencht.

Die Diffusion von Sauerstoff ist in flüssigem Lack deutlich größer als in einem bereits vollständig umgesetzten Lack. Das heißt, je schneller die Oberfläche des zu vernetzenden Polymers umgesetzt werden kann, desto geringer wird der Einfluss des eindiffundierenden Sauerstoffs.

Um diese Theorie zu untermauern, wurde die Zeitspanne, in der der Lack

5 Ergebnisse

mit Stickstoff besprüht wurde, variiert. Der Sprühvorgang begann bei dieser Versuchsreihe gleichzeitig mit der Bestrahlung. Die Proben wurden insgesamt fünf Sekunden bestrahlt und die Spülzeit variierte zwischen 0,1 Sekunden und fünf Sekunden. Der Spüldruck betrug 0,5 bar. Die Umsetzungsgrade, die sich bei dieser Versuchsanordnung einstellen, sind in Abbildung 5.22 tiefenaufgelöst dargestellt.

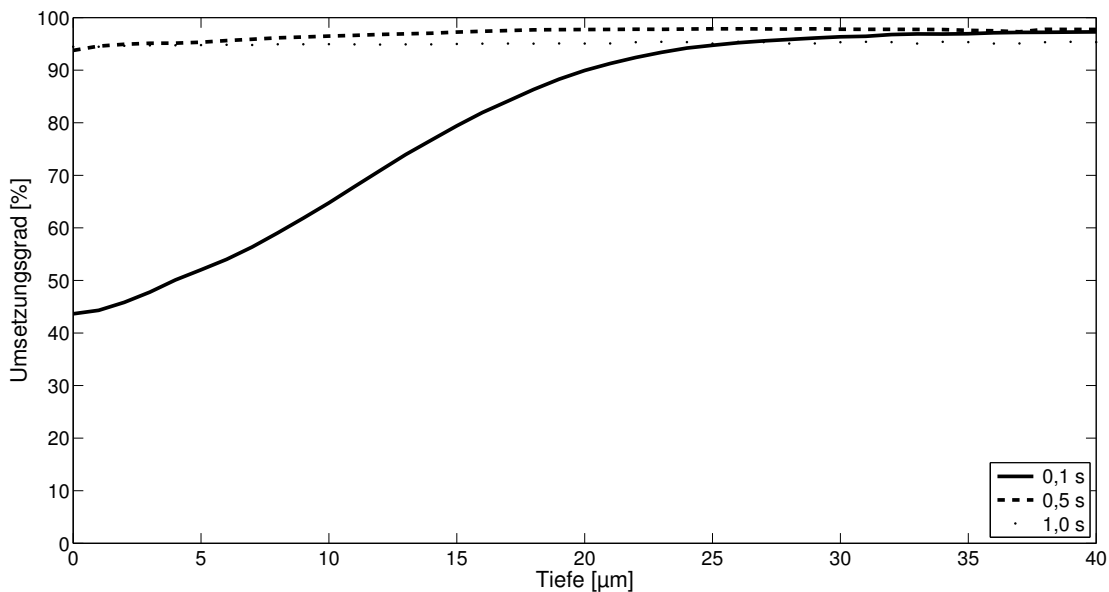


Abbildung 5.22: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 in Abhängigkeit der Spüldauer während der Pulsinertisierung

Die Messungen zeigen, dass das Polymer ab einer Spülzeit von 0,5 Sekunden über die komplette Tiefe vollständig umgesetzt war. Das spiegelte sich in durchgehenden Umsetzungsgraden von über 95 % wider. Eine Verlängerung der Spüldauer trug nicht mehr zu einer weiteren Steigerung der Vernetzung bei.

Die einzige Probe, bei der von der Oberfläche bis in eine Tiefe von 25 µm ein deutlich schlechterer Umsetzungsgrad aufgezeichnet wurde, war die Probe, die nur 0,1 Sekunden mit Stickstoff besprüht worden war. Bei dieser kurzen Sprühzeit entsprach die Charakteristik des Umsetzungsgrades

den Proben, die nicht mit Stickstoff besprüht worden waren.

Entsprechend der Darstellung in Abbildung 5.20 war der Sprühkopf zwar so nah wie möglich an dem Stickstoffventil angebracht worden, jedoch befand sich bis unmittelbar vor dem Spülvorgang normale Umgebungsluft in allen Bauteilen hinter dem Ventil. Bei der Montage des Sprühkopfes musste ein gewisser Abstand zur Probe eingehalten werden, damit er nicht in den Strahlengang der Lampe hinein ragte und dadurch eine Abschattung verursachte. Die Schaltzeiten des Ventils lagen, mit ca. 24 ms zum Öffnen und ca. 18 ms zum Schließen, in der zeitlichen Größenordnung, die das Ventil geöffnet sein sollte. Es konnte somit nicht sichergestellt werden, dass das Ventil bei der kurzen Aktivierungszeiten von 0,1 Sekunden tatsächlich vollständig geöffnet war.

Diese rein mechanisch und konstruktionstechnisch bedingten Effekte waren vermutlich die Ursache dafür, dass eine Spüldauer von 0,1 Sekunden zu kurz war, um auf der Oberfläche der Probe für eine lokale Sauerstoffreduzierung zu sorgen.

Bei allen anderen Proben dieser Versuchsreihe waren die sehr kurzen Inertisierungszeiten bei gleichzeitig geringem Stickstoffvolumen ausreichend, um einen nahezu idealen Umsetzungsgrad der Proben zu bewirken.

5.9.4 Einfluss des Spülzeitpunktes

Welchen polymerisationsstörenden Reaktionsmechanismus der eindiffundierende Sauerstoff in Gang setzt, der vor allem in der Nähe der Oberfläche einen besonders schlechten Umsetzungsgrad verursacht, konnte bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt werden.

Sauerstoff, der mit Startradikalen reagiert und Peroxyradikale bildet, verursacht eine Störung der Polymerisation, da die Photoinitiatoren, die bereits in Radikale zerfallen sind, durch den Sauerstoff gebunden werden und nicht erneut angeregt werden können. Sollte dieser sogenannte Scavenging-Prozess (vgl. Kapitel 2.2.2.2) die dominierende Ursache für den Störeinfluss des eindiffundierenden Sauerstoffs sein, so dürfte eine Nachbestrahlung der Proben nicht zu einer Erhöhung des Umsetzungs-

grades an der Oberfläche führen. Auch bei einer Nachbestrahlung unter inerten Bedingungen dürfte keine Veränderung auftreten.

Beim Quenching hingegen geben die angeregten Photoinitiatoren ihre Energie an den Sauerstoff ab, stehen danach aber wieder im energetischen Grundzustand für den Polymerisationsvorgang zur Verfügung. Sollte das Quenching der dominierende Prozess sein, würde eine Nachbestrahlung in Stickstoffatmosphäre zu einer Steigerung des Umsetzungsgrades führen.

Um zu untersuchen, welche der beiden Reaktionen die maßgebende ist, wurden Proben während der Bestrahlung 0,5 Sekunden mit Stickstoff besprüht. Der Zeitpunkt, zu dem die Besprühung der Proben begann, wurde innerhalb der fünf Sekunden andauernden Bestrahlung zwischen null und vier Sekunden variiert.

Als Modelllackformulierung wurde erneut TPGDA mit einer Kombination aus 0,4 % Irgacure 184 und 0,2 % Irgacure 819 verwendet.

Wie Abbildung 5.23 zeigt, hat der Zeitpunkt, zu dem die Proben für 0,5 Sekunden besprüht werden, fast keinen Einfluss auf den resultierenden Umsetzungsgrad.

Lediglich die Proben, die vier Sekunden an Luft bestrahlt wurden, bevor sie für 0,5 Sekunden puls inert bestrahlt wurden und anschließend noch einmal weitere 0,5 Sekunden an Luft nachbestrahlt wurden, wiesen einen minimal schlechteren Umsetzungsgrad an der Oberfläche auf. Es ist zu vermuten, dass die Restbestrahlungszeit von einer Sekunde ab dem Beginn der Inertisierung bei diesen Proben nicht mehr ausgereicht hat, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen.

Bei allen anderen Proben hatte der Zeitpunkt der Pulsinertisierung keinen Einfluss auf den tiefenaufgelösten Umsetzungsgrad.

Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass nicht das Scavenging sondern das Quenching den dominanten Prozess, mit dem der Sauerstoff die Polymerisation behindert, darstellt. Eine Nachbestrahlung in inerter Atmosphäre kann daher durchaus sinnvoll sein, um den Umsetzungsgrad an der Oberfläche noch weiter zu erhöhen.

Da die Probe die erst nach vier Sekunden besprüht wurde, einen minimal schlechteren Umsetzungsgrad aufwies als alle anderen Proben, liegt die Vermutung nahe, dass auch eine Nachbestrahlung an normaler Luft zu einer Verbesserung des Umsetzungsgrades führen kann, wenn zuvor die

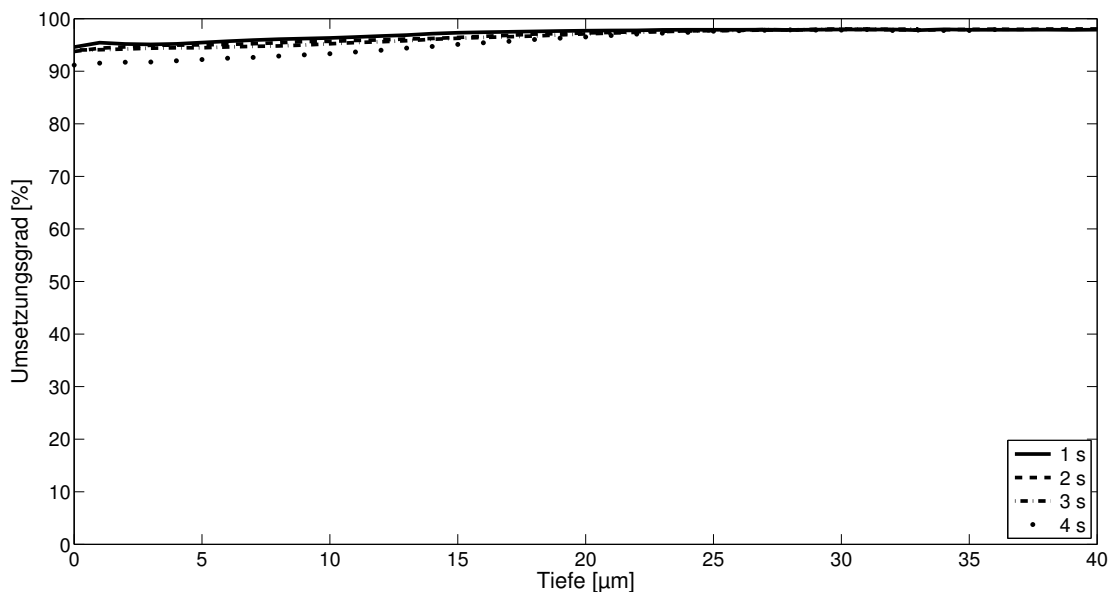


Abbildung 5.23: Tiefenaufgelöster Umsetzungsgrad von TPGDA mit 0,4 % Ir-gacure 184 und 0,2 % Ir-gacure 819 in Abhängigkeit des Spülzeitpunktes bei einer Spüldauer von 0,5 Sekunden

Oberfläche der Lackschicht so weit vernetzt wurde, dass die Diffusion des Sauerstoffs dadurch behindert wird.

5.9.5 Vergleich der Pulsinertisierung mit konventioneller Inertisierung

Zur Erreichung eines guten Umsetzungsgrades in der Oberfläche bei moderaten Bestrahlungsstärken ist eine Inertisierung des Bestrahlungsgutes unumgänglich.

In Kapitel 5.8 wurde aufgezeigt, dass eine konventionell durchgeführte Inertisierung relativ zeitaufwendig und dadurch der Stickstoffverbrauch entsprechend hoch ist. Bei Inertisierungsversuchen in einer strömungsoptimierten Kammer mit einem Volumen von 384 cm^3 wurde das 26-fache Kammervolumen an Stickstoff benötigt, um nach einer Minute einen Restsauerstoffgehalt kleiner 1 % zu erreichen. Dies entspricht einer Stickstoffmenge von ca. 10 dm^3

Die Versuchsreihen zur Pulsinertisierung zeigen, dass mit Hilfe einer Kurzzeit-Inertisierung vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können wie bei einer konventionellen Sauerstoffreduzierung, wobei der Stickstoffverbrauch auf ein Minimum absinkt. Dadurch dass bei der Pulsinertisierung nicht die komplette Bestrahlungskammer inertisiert werden muss, ist der Stickstoffverbrauch primär von der Größe des Bestrahlungsobjektes abhängig.

Die hier verwendeten Prüfbleche hatten Abmessungen von 51 mm x 89 mm. Zur Pulsinertisierung dieser relativ großen Oberfläche reichte ein Stickstoffvolumen von ca. 44 cm³ aus, um einen zufriedenstellenden Umsetzungsgrad an der Oberfläche zu erzielen. Anschaulich betrachtet heißt das, dass bei der Pulsinertisierung nur ca. 0,45 % der Menge an Stickstoff verbraucht wurde, die bei einer konventionellen Inertisierung normalerweise benötigt wird, um den Probenraum durch Spülen auf unter 1 % Restsauerstoffgehalt zu inertisieren.

6 Diskussion

Der negative Einfluss von Sauerstoff auf den Umsetzungsgrad wurde in der Literatur schon häufig diskutiert.

Decker [92] zeigte zum Beispiel, dass bei Lackproben in Anwesenheit von Sauerstoff kein akzeptabler Umsetzungsgrad erzielt werden konnte. Da zur Untersuchungen des Umsetzungsgrades jedoch in den meisten Fällen Transmissionsmessungen durchgeführt wurden, konnte keine Aussage über lokale Unterschiede des Vernetzungsgrades des Lackes getroffen werden. Die Messergebnisse zeigten immer nur eine integrale Änderung über die komplette Schicht auf. Bei dieser Methode war, bedingt durch die Schichtdicke der untersuchten Proben, der Einfluss des Sauerstoffs bei dünneren Proben deutlicher ausgeprägt als bei dicken Proben.

Scherzer [93] untersuchte den tiefenaufgelösten Umsetzungsgrad von TPGDA mit Hilfe von Echtzeit ATR-FTIR-Spektroskopie. Er bestimmte den Umsetzungsgrad an der Unterseite der Probe, wobei er die Proben- dicke zwischen $4\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$ variierte. Hierdurch erhielt er ein Stufenmodell des Umsetzungsgrades innerhalb einer Lackschicht. Bedingt durch den Messaufbau, konnte bei diesen Versuchen nur mit relativ geringen Bestrahlungsstärken von ca. $60\ \text{mW}/\text{cm}^2$ gearbeitet werden, so dass der Vergleich mit industrienahen Bestrahlungsbedingungen schwierig ist. Zudem waren die Schichten mit maximal $20\ \mu\text{m}$ so dünn gewählt worden, dass der Sauerstoff bei diesen Versuchen bis in die Tiefe einen Einfluss auf jede der vermessenen Schichten hatte.

Bei Studer [36] wurde der Zusammenhang zwischen Temperaturerhöhung und dem Verhalten des Umsetzungsgrades in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre aufgezeigt. Sie kommt zu dem Schluss, dass eine Temperaturerhöhung bei nicht inerten Bedingungen zu einer vollständigen Unterbindung der Polymerisation führt und der Lack überhaupt nicht umgesetzt wird. Diese Aussage lässt sich jedoch auf Grund der ge-

ringen Schichtdicke, die untersucht wurde, nicht auf dickere Schichten übertragen. Die verwendeten Bestrahlungsstärken lagen mit 15 mW/cm^2 ebenfalls nicht in der Größenordnung, in der normalerweise eine industrielle Photopolymerisation stattfindet.

Ivanov [94] beschrieb die Kinetik der photoinduzierten Polymerisation, indem er Gleichungen herleitete, mit denen die Erzeugung von Radikalen in einem beliebigen Volumenelement berechnet werden können. Er ging bei seinen Betrachtungen jedoch von idealen Bedingungen aus, in die keine äußeren Verlustprozesse einfließen.

Für eine erfolgreiche quantitative Formulierung der Polymerisation ist es jedoch notwendig, nicht nur die Erzeugung von Startradikalen beschreiben zu können, sondern auch die Verlustprozesse, die zur Behinderung der Polymerisation beitragen, bestimmen zu können. Die Polymerisation kann nur dann voranschreiten, wenn in jedem Volumenelement und zu jedem Zeitpunkt mehr Radikale erzeugt werden, als gleichzeitig durch Verlustprozesse terminiert werden.

Wird nur die lokale Erzeugung von Radikalen betrachtet, so haben folgende Parameter einen Einfluss auf die Generierung von Startradikalen:

- Lokale Bestrahlungsstärke
- Photoinitiatorkonzentration
- Quantenwirkungsgrad des Photoinitiators
- Anzahldichte der verfügbaren Reaktionspartner

Die **lokale Bestrahlungsstärke** stellt neben der Temperatur einen weiteren Parameter dar, der bei der Aushärtung von außen gesteuert werden kann. Sie ist von der Bestrahlungsstärke an der Oberfläche der Lackschicht und von dem Abstand des jeweiligen Volumenelements von der Oberfläche abhängig. Für einen stationären Fall kann sie nach dem Gesetz von Lambert-Beer berechnet werden. Je höher die lokale Bestrahlungsstärke ist, desto mehr Photonen stehen zur Verfügung, die mit den vorhandenen Photoinitiatoren interagieren können.

Die **Photoinitiatorkonzentration** verringert sich im Laufe der Polymerisation dadurch, dass die Photoinitiatoren durch die Einwirkung von

Photonen mit passender Energie in Startradikale zerfallen. Je höher die Photoinitiatorkonzentration ist, desto mehr Startradikale können pro Zeiteinheit erzeugt werden. Mit zunehmender Bestrahlungszeit stehen immer weniger Photoinitiatoren zur Verfügung, wodurch sich der Aushärtungsprozess verlangsamt.

Der **Quantenwirkungsgrad des Photoinitiators** beschreibt, wie viele Photonen notwendig sind, um ein Photoinitiatormolekül in einen Singulett-Zustand anzuregen. In der Literatur wird jedoch meist der Initiierungswirkungsgrad Φ_I als Quantenwirkungsgrad definiert. Hierbei wird das Verhältnis von gebildeten Startradikalen zu einfallenden Photonen berechnet. Je besser das Absorptionsspektrum des Photoinitiators an das Emissionsspektrum der verwendeten Strahlungsquelle angepasst ist, desto größer wird der Quantenwirkungsgrad.

Die **Anzahl der verfügbaren Reaktionspartner** reduziert sich mit fortschreitender Kettenbildung. Bei einem noch vollständig unpolymersierten Lack können die gebildeten Radikale sofort mit einem benachbarten Monomer reagieren. Je höher der Umsetzungsgrad in der Matrix jedoch wird, desto schwerer finden die Startradikale Reaktionspartner. In einem fast vollständig umgesetzten Lack, in dem noch Photoinitiatoren vorhanden sind, ist es möglich, dass sich ein angeregtes Startradikal unter Umständen nicht mehr in dem Polymer bewegen kann.

Bei einer Erweiterung des Modells von Ivanov um die Radikalvernichtungsprozesse, die bei jeder Polymerisation auftreten, müssen folgende Parameter näher betrachtet werden:

- Startradikale, die zur Vernetzung beitragen
- Anzahldichte der Radikale
- Anzahldichte der verfügbaren Reaktionspartner
- Sauerstoffkonzentration

Die **Startradikale, die zur Vernetzung beitragen** und mit Monomeren reagieren, stellen im eigentlichen Sinn keinen Verlustprozess dar. Diese Reaktion ist für die Polymerisation notwendig und erwünscht. Trotzdem handelt es sich hierbei um eine Reaktion, die Startradikale vernichtet.

Je höher die **Anzahl der Radikale** in einem bestimmten Volumenelement ist, desto höher wird auch die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Radikale miteinander reagieren. Reagiert ein Startradikal mit einem Polymerradikal, so wird die Polymerkette terminiert und das Wachstum und somit die Polymerisation gestoppt. Im ungünstigsten Fall könnten zwei Startradikale miteinander reagieren und sich gegenseitig terminieren, so dass die Polymerisation durch diese beiden Startradikale nicht gestartet werden kann.

Wie bereits bei den Erzeugungsprozessen hat die **Anzahl der verfügbaren Reaktionspartner** einen starken Einfluss auf die Terminierung von Startradikalen. Je mehr reaktionsfähig Moleküle sich in der Nähe des Startradikals befinden, desto eher wird dieses Radikal seine Energie an einen Reaktionspartner abgeben. In einem fast vollständig polymerisierten Lack hat ein Startradikal nur noch wenige Reaktionspartner und ist auf Grund der festen Polymerstruktur nicht mehr in der Lage diese zu erreichen.

Der Einfluss von **Sauerstoff** stellt den mit Abstand dominantesten Verlustprozess dar. Er kann bei allen Prozessschritten der Polymerisation störend wirken. Am deutlichsten zeigt sich sein Einfluss bei der Bildung der Startradikale, die er nachhaltig behindert. Bei den Störmechanismen muss zwischen zwei prinzipielle Prozessen unterschieden werden - Quenching und Scavenging (vgl. Kapitel 2.2.2.2). Beim Quenching geben die angeregten Photoinitiatoren ihre Anregungsenergie an den Sauerstoff ab, noch bevor sie in Radikale zerfallen können. Das Scavenging bezeichnet den Prozess, bei dem die Startradikale mit Sauerstoff reagieren und Peroxyradikale bilden. Bei diesen Prozessen ist die lokale Sauerstoffkonzentration die entscheidende Einflussgröße. Je höher die Sauerstoffkonzentration in einem Volumenelement ist, desto wahrscheinlicher ist, auf Grund seiner hohen Reaktivität, ein störender Einfluss auf die zur Verfügung stehenden Radikale. Die Sauerstoffkonzentration ist speziell in der Nähe der Lackoberfläche stark von der Viskosität abhängig.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die

Eindringtiefe von Sauerstoff deutlich größer ist, als bisher in der Wissenschaft angenommen worden ist. Durch die Untersuchung von dickeren Lackschichten, die teilweise bis zu einige hundert Mikrometern dick waren, konnte der Einfluss des Sauerstoffs erstmals in produktionsähnlichen Schichtdicken nachgewiesen werden.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde das Polymerisationsverhalten nicht während der Aushärtung verfolgt, sondern es wurden fertig prozessierte Proben untersucht, bei denen auch Nachhärtungseffekte mit berücksichtigt wurden. Die Prozessparameter wurde so nah wie möglich an real existierenden Beschichtungsanlagen ausgerichtet.

Es zeigte sich, dass Einflussgrößen die scheinbar zu einer Verbesserung des Vernetzungsverhaltens beitragen sollen, bei genauerer Betrachtung negative Effekte hervorrufen können.

So bewirkt eine Erhöhung der Photoinitiatorkonzentration, dass in der Nähe der Oberfläche viele Startradikale gebildet werden, jedoch verhindern diese Photoinitiatoren, dass ausreichend Strahlung in tiefer gelegene Schichten vordringt. Eine Erhöhung der Photoinitiatorkonzentration führt somit zu einer Verbesserung des Umsetzungsgrades an der Oberfläche, jedoch ebenso zu einer Verschlechterung des Umsetzungsgrades am Lackuntergrund.

Auch die Auswahl des verwendeten Photoinitiators hinsichtlich seines spektralen Quantenwirkungsgrades stellt eine entscheidende Stellgröße für einen optimalen Lack dar. Die spektrale Absorption des Photoinitiators sollte ideal auf das durch die jeweilige Lampe zur Verfügung gestellte Emissionsspektrum angepasst sein. Nur auf diese Weise kann eine hohe Anregungsrate sicher gestellt werden.

Die Verwendung von Photoinitiatorkombinationen ist hinsichtlich eines effizienten Prozesses ebenso zu hinterfragen. Sobald ein Photoinitiator nur dazu eingesetzt wird, um den eindiffundierenden Sauerstoff abzufangen, bietet sich mit Hilfe der Pulsinertisierung ein deutlich eleganteres Verfahren an, um die oberflächennahen Schichten eines Lackes zu härten.

Die Photonenstromdichte beziehungsweise der Zusammenhang zwischen Bestrahlungsstärke und Bestrahlungszeit beeinflusst ebenfalls den Umsetzungsgrad des Lackes. So führt eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke zwar immer zu einem besseren Umsetzungsgrad der kompletten Schicht.

Wird jedoch die Dosis, d. h. die eingetragene Energie dabei gleich gelassen, so verringert sich der Umsetzungsgrad in der Tiefe. Für eine energieeffiziente Härtung sollte also nicht mit zu hohen Bestrahlungsstärken gearbeitet werden.

Hohe Bestrahlungsstärken werden bei einer Härtung in nicht-inerter Atmosphäre nur dazu benötigt, um in der Oberfläche mehr Photoinitiatoren anzuregen, als in der gleichen Zeit durch den eindiffundierenden Sauerstoff wieder gequenchet werden können. In den Bereichen der Lack-schicht, die nicht mehr durch den Sauerstoff beeinflusst werden, reichen wie bei einer inerten Härtung deutlich geringere Bestrahlungsstärken aus, um den Lack vollständig umzusetzen.

In vielen industriell üblichen Bestrahlungsanlagen werden Kombinationen aus eisendotierten Mitteldruckstrahlern und Quecksilber-Mitteldruckstrahlern eingesetzt. Häufig ist die Argumentation hierfür, dass der Quecksilberstrahler mit seinem hohen UVC-Anteil die Oberfläche härtet und der etwas langwelliger emittierende Eisenstrahler die tiefer gelegenen Schichten umsetzt. In dieser Arbeit konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, dass auch mit kurzwelliger UV-Strahlung bis in Tiefen von deutlich über 100 μm die Polymerisation vorangetrieben werden kann. Im Gegensatz dazu ist es aber auch möglich nur mit langwelliger UV-Strahlung eine Lackoberfläche vollständig umzusetzen.

In dieser Arbeit konnte der Sauerstoff als Hauptverlustmechanismus bei der photoinduzierten radikalischen Polymerisation identifiziert werden. Dabei stellt der im Lack gelöste Sauerstoff kein größeres Problem dar, da er zu Beginn der Reaktion sofort in die Lackmatrix eingebaut wird. Nur die Bereiche, in die der Sauerstoff während der Bestrahlung vordringen kann, zeigen eine deutliche Störung bei der Polymerisation auf.

Die Konzentration des Sauerstoffs in einer Lackschicht ist von vielen Faktoren abhängig, unter anderem von der Viskosität des Lackes, die wiederum von der Temperatur abhängig ist. Je niederviskoser der Lack ist, desto schneller kann der Sauerstoff eindiffundieren.

Häufig wird die These vertreten, dass der Sauerstoff nur die Polymerisation an der Lackoberflächen stört. Fast alle Versuche, die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführt wurden, haben deutlich gezeigt, dass der eindiffundierende Sauerstoff nicht nur an der Oberfläche, sondern bis in eine Tiefe von ca. 30 μm das Voranschreiten der Polymerisation behindert.

Da es sich bei der Polymerisation um einen sehr schnellen Prozess handelt, ist es für eine vollständige Polymerisation ausreichend, wenn während der Bestrahlung der Sauerstoff kurzzeitig von der Lackoberfläche entfernt wird. Es ist keinesfalls notwendig während der kompletten Bestrahlungszeit in einer inerten Atmosphäre zu arbeiten. Denn sobald die Oberfläche umgesetzt ist, kann der Sauerstoff nicht mehr schnell genug in den Lack eindiffundieren, um den Polymerisationsprozess nachhaltig zu beeinflussen. Prinzipiell würde die Polymerisation wahrscheinlich vollständig ablaufen, wenn zuerst die Oberfläche unter inerten Bedingungen schnell vernetzt und danach der Rest der Schicht langsam an normaler Luft weiter polymerisiert würde.

7 Zusammenfassung

Lacke werden schon seit vielen Jahrhunderten zur Veredelung von Oberflächen verwendet. Seit Beginn der industriellen Revolution kommen den Lacken neben dekorativen Eigenschaften immer mehr schützende Funktion zu, die die Lebensdauer der lackierten Güter steigern soll. In der heutigen Zeit können mit Hilfe von Nanopartikeln in Lackformulierungen Effekte erzielt werden, die weit über einen einfachen Korrosionsschutz hinausgehen.

In den meisten Lacken sind Lösemittel enthalten, die die Verlaufs- und Auftragseigenschaften einstellen sollen. Bei der Aushärtung von solchen Lacken muss das Lösemittel aus dem Lack verdampfen. Es kann Stunden bis Tage dauern, bis die Reaktion bei solchen Lacken vollständig abgelaufen ist. Im industriellen Maßstab wird diese Reaktion zwar durch den Einsatz von Trockenstrahlen, in denen die Objekte aufgeheizt werden, beschleunigt, jedoch ist der Energieverbrauch solcher Trockner sehr hoch, wodurch die Aushärtung zu einem kostenintensiven Prozess wird.

Im Zuge des neuen Bewusstseins für Umweltproblematiken wird die Emission von Lösemitteln heute sehr kritisch betrachtet. Als Folge werden die Umweltauflagen für Lackieranlagen zunehmend strenger. Die Lösemitteldämpfe dürfen zum Beispiel nicht mehr direkt in die Umwelt emittiert werden, sondern müssen durch aufwendige Waschprozesse aus der Abluft gefiltert oder kontrolliert verbrannt werden.

Seit einigen Jahrzehnten werden Lacke untersucht, die mit Hilfe von UV-Strahlung aushärten können. Bei sogenannten 100-%-Systemen, wird vollständig auf flüchtige Lösemittel verzichtet. Diese Lacke starten mit Hilfe hochenergetischer UV-Strahlung den Aushärtungsprozess, der dann in den meisten Fällen innerhalb von wenigen Sekunden abgeschlossen ist. Durch die schnellen Aushärtezeiten und den geringen Energieverbrauch solcher Anlagen wird die UV-Lack-Technologie verstärkt in den Bereichen eingesetzt, in denen große Stückzahlen produziert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie die bereits energiesparende Photopolymerisation noch weiter optimiert werden kann.

Die meisten standardisierten Prüfmethode gewichten die Qualität der Oberfläche überproportional gegenüber den tiefer liegenden Bereichen innerhalb einer Lackschicht. Daher liegt ihr Anwendungsbereich in der Überwachung gleichbleibender Qualität in der Produktion. Sie eignen sich jedoch nicht, um gezielt einzelne Effekte im Verlauf der Photopolymerisation zu untersuchen.

Zur detaillierten labortechnischen Untersuchung von Beschichtungen bieten sich optische Messmethoden im besonderen Maß an, da sie in den meisten Fällen zerstörungsfrei arbeiten. Allerdings wird bei den meisten Messmethoden ein integral gemittelter Messwert als Gütemerkmal ermittelt, der keine tiefenaufgelöste Bewertung einer Lackschicht zulässt. Die ATR-FTIR-Messtechnik ermöglicht es, den Umsetzungsgrad an der Oberfläche einer Lackprobe zu bestimmen, jedoch fehlt auch bei dieser Messtechnik die Möglichkeit den Umsetzungsgrad in der Tiefe zu bestimmen.

Die konfokale Ramanspektroskopie ist im Gegensatz dazu ein Messverfahren, mit dem in optisch dünnen Medien der Umsetzungsgrad eines kleinen Volumens an einer beliebigen Stelle in der Polymerschicht ermittelt werden kann. Der große Vorteil dieses Messverfahrens liegt darin, dass mit ihm Tiefenprofile des Umsetzungsgrades über Schichten von bis zu 300 μm Dicke aufgezeichnet werden können.

Durch die Anwendung dieser Messtechnik konnten verschiedenste Faktoren, die den Prozess der Photopolymerisation beeinflussen, untersucht werden. Es war somit nicht nur möglich einen Effekt nachzuweisen, sondern der Effekt konnte auch lokalisiert werden.

Auf diese Weise konnte aufgezeigt werden, dass der Sauerstoff bei dem verwendeten Modellack den Prozess der Photopolymerisation bis in eine Tiefe von ca. 30 μm beeinflusste beziehungsweise störte. Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Störung der Polymerisation nicht durch den im Lack gelösten Sauerstoff hervorgerufen wurde, sondern durch den während der Polymerisation eindiffundierenden Sauerstoff.

Neben dem Sauerstoff ist das Ergebnis eines Härtingsprozesses von weiteren Faktoren abhängig. So konnte durch die Variation der spektralen

Zusammensetzung der Bestrahlung festgestellt werden, dass nur mit kurzwelliger UV-Strahlung der Umsetzungsgrad des Modelllacks bis in eine Tiefe von 200 μm gesteigert werden kann. Ebenso konnte nachgewiesen werden, dass eine vollständige Härtung einer Lackschicht von der Oberfläche bis zum Untergrund bei alleiniger Verwendung von langwelliger Strahlung möglich ist.

Einen weiteren Einflussparameter stellen die Photoinitiatoren dar, die einem Lack eingemischt sind. Es konnte nachgewiesen werden, dass unter sauerstoffreduzierten Bestrahlungsbedingungen eine Verringerung der Photoinitiatorkonzentration eine deutliche Erhöhung des Umsetzungsgrades speziell in tieferen Schichten bewirkt. Eine Erhöhung der Konzentration verursacht hingegen auf Grund des Sonnenbrilleneffekts geringere Umsetzungsgrade in der Tiefe.

Da Mitteldruckstrahler neben der UV-Strahlung auch einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Wärme in die Beschichtung eintragen, wurde auch dieser Effekt bezüglich seiner Auswirkung auf den Umsetzungsgrad, sowohl an der Lackoberfläche, als auch am Untergrund der Lackschicht untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass eine Erhöhung der Temperatur die Reaktivität des Polymersystems steigert. Dadurch verbesserte sich mit steigender Temperatur der Umsetzungsgrad in tieferen Lackschichten, dort wo kein Sauerstoff mehr eindiffundieren kann. An der Lackoberfläche kehrte sich dieser Sachverhalt jedoch um. Dort verschlechterte sich der Umsetzungsgrad mit steigender Temperatur, da auch der Sauerstoff reaktiver wird und leichter eindiffundieren kann.

Unter der Voraussetzung, dass die Bestrahlung in einer sauerstofffreien Atmosphäre stattfindet, kann die Bestrahlungsstärke und auch die Dosis, die benötigt wird, um einen Lack vollständig umzusetzen, deutlich reduziert werden. Bei dem untersuchten Modelllack war eine Reduzierung der benötigten Bestrahlungsstärke um 91,6 % möglich, was gleichzeitig eine Energieeinsparung in der gleichen Größenordnung bedeutet.

Bei großindustriellen Anlagen spiegelt sich eine geringere Bestrahlungsstärke vor allem in den Investitionskosten für eine Härtungsanlage wieder. Da die Anlage auf eine viel geringere maximale Bestrahlungsstärke ausgelegt werden kann, kann die Kühlung und der komplette Materialeinsatz reduziert werden.

Durch die Anwendung der konfokalen Ramanspektroskopie, die es er-

laubt den Umsetzungsgrad tiefenaufgelöst zu bestimmen, wurde es möglich, die Abhängigkeit des Umsetzungsgrades von der Bestrahlungsstärke und der Dosis zu untersuchen. Zunächst konnte beobachtet werden, dass bei Bestrahlungen an Luft hohe Bestrahlungsstärken benötigt werden, um die Oberfläche zu vernetzen. In tiefer gelegenen Schichten führen geringere Bestrahlungsstärken zu einem höheren Umsetzungsgrad, wenn die gleiche Dosis appliziert wird.

Im Gegensatz dazu wurde die Oberfläche bei einer Bestrahlung unter inerten Bedingungen bereits bei sehr geringen Bestrahlungsstärken nahezu ideal umgesetzt. Auch unter inerten Bedingungen trat der Effekt auf, dass höhere Bestrahlungsstärken zu geringeren Umsetzungsgraden am Lackuntergrund führen. Allerdings war dieser Effekt unter inerten Bedingungen nicht so stark ausgeprägt wie bei einer Bestrahlung an Luft. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass unter inerten Bedingungen der Umsetzungsgrad mit einer Erhöhung der Dosis so lange ansteigt, bis der maximale Umsetzungsgrad erreicht ist.

Bei Proben, die an Luft bestrahlt wurden, bewirkt eine Steigerung der Dosis zwar eine Verbesserung der Vernetzung in tieferen Schichten, jedoch bleibt die Lackoberfläche davon unbeeinflusst, das heißt, sie weist weiterhin einen geringen Umsetzungsgrad auf.

Durch die schrittweise Reduktion des Sauerstoffs in der Prozesskammer während der Bestrahlung wurde deutlich, dass der im Lack gelöste Sauerstoff keinen Einfluss auf den Umsetzungsgrad hat. Eine Änderung der Sauerstoffkonzentration spiegelte sich lediglich im Umsetzungsgrad der obersten 25 μm des Lackes wider, also in dem Tiefenabschnitt, der von dem eindiffundierenden Sauerstoff erreicht wird. Diese Untersuchungen ergaben ebenfalls, dass eine Inertisierung bis in den ppm-Bereich nicht notwendig ist, da bereits mit einem Restsauerstoffanteil von weniger als 2 % Umsetzungsgrade in der Oberfläche von über 90 % erzielt werden können.

Da die Photopolymerisation innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne abläuft, wurde mit der "Pulsinertisierung" ein zum Patent angemeldetes Verfahren entwickelt, bei dem die Proben nur für einen kurzen Zeitraum von weniger als einer Sekunde inertisiert werden. Mit diesem Verfahren lassen sich die Vorteile einer Bestrahlung in inerter Atmosphäre mit einem Stickstoffverbrauch realisieren, der im Vergleich zu einer konven-

tionellen Inertisierung durch Spülung um bis zu Faktor 270 geringer ist. Zusammengefasst wurden damit in dieser Arbeit drei wichtige Zusammenhänge untersucht und optimiert:

- Anpassung der Photoinitiatorkonzentrationen und -zusammensetzungen an die Lampenspektren
- Reduktion der Bestrahlungsstärke durch Inertisierung
- Anwendung der Pulsinertisierung

Gerade bei industriellen Prozessen bietet es sich an, die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse umzusetzen und die einzelnen Produktionsschritte entsprechend anzupassen. Bei einer kombinierten Anwendung der drei Optimierungsmöglichkeiten kann eine Energieeinsparung von bis zu 80 % erzielt werden. Auf der Kostenseite muss im Vergleich zu einer nicht-inerten Bestrahlung der Stickstoffverbrauch als neu hinzukommender Posten gerechnet werden. Insgesamt scheint allerdings eine Reduktion der laufenden Kosten auf 50 % als realistisch, wobei dieser Kostenpunkt von den Dimensionen des Bestrahlungsobjektes abhängt. Die bereits heute energiesparende UV-Lack-Technologie könnte auf diese Weise durch die Optimierung der Produktionsanlagen noch einmal einen großen Schritt in Richtung Umweltschutz unternehmen und würde dabei auf Grund der deutlich reduzierten Betriebskosten gleichzeitig weitere Wettbewerbsvorteile gegenüber konventionellen Lackiereinrichtungen erreichen.

8 Ausblick

Die Ergebnisse aus dieser Arbeit lassen sich am besten auf radikalisch härtende Klarlacksysteme auf Acrylatbasis anwenden, da bei diesen Lacken zumindest optisch sehr ähnliche Eigenschaften vorliegen.

Noch vollkommen unbekannt ist, ob sich die in dieser Arbeit erarbeiteten Schlussfolgerungen auch auf andere Lacksysteme übertragen lassen.

Eine spezielle Lackgruppe stellen die pigmentierten Lacke dar, da bei ihnen Pigmente eingemischt werden, die Strahlung absorbieren. Neben der Frage, ob sich bei diesen Lacken ebenfalls die erarbeiteten Zusammenhänge bestätigen lassen, ist speziell die Reduktion der verwendeten Photoinitiatoren von Interesse, da bei diesen optisch dichten Formulierungen bis jetzt die Härtung dicker Schichten problematisch ist.

Solche farbigen Polymere lassen sich jedoch nicht mit der konfokalen Ramanspektroskopie untersuchen, da die Chromophore die schwache Ramanstreuung absorbieren oder stark streuen würden. Außerdem könnten solche Proben durch die starke Fokussierung der Anregungsstrahlung eventuell verbrennen.

Da alle Versuche gezeigt haben, dass es deutlich schwieriger ist, einen hohen Umsetzungsgrad in der Oberfläche zu erreichen, im Vergleich zu tiefer liegenden Lackschichten, könnten farbige Proben eventuell mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht werden. Diese Technik liefert die gleichen Ergebnisse wie die Ramanspektroskopie, allerdings ohne Tiefenauflösung.

Prinzipiell bedarf auch die Pulsinertisierung noch weiterer Untersuchungen, um sie für die Praxis zu optimieren. So bietet es sich an, die Grenzen der Pulsinertisierung noch weiter zu verfeinern, da vermutlich sowohl der Spüldruck, als auch die Spülzeit von Objekt zu Objekt variieren.

Es ist davon auszugehen, dass bei einer perfekt angepassten Prozesstechnik die Spülzeit noch verringert werden kann und damit die Menge an verbrauchtem Stickstoff und somit die Kosten noch weiter reduziert wer-

den können.

Aus betriebswirtschaftlichen Gründen sollte bei jeder UV-Bestrahlungsanlage das individuelle Optimum aus Bestrahlungsstärke, Bestrahlungszeit und Pulsinertisierungsparametern ermittelt werden, da das Zusammenspiel dieser drei Komponenten einen entscheidenden Einfluss auf das Härtungsergebnis hat.

Literaturverzeichnis

- [1] BAUMANN, WERNER und ANNELIESE MUTH: *Farben und Lacke, 2 Bände*. Springer, Berlin, 1. Auflage, 1997.
- [2] GENTNER, GUIDO: *Möglichkeiten zur elektrooptischen Messung des Polymerisationsgrades von UV-härtenden Lacken*. Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut der Universität Karlsruhe, 1991.
- [3] DAUB, HANS-PETER: *Untersuchung zur optischen Online-Messung der Durchhärtung dicker UV-Lackschichten*. Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut der Universität Karlsruhe, 2002.
- [4] SCHRÖTER, JÖRG und WOLFGANG HEERING: *Screening effects in UV lacquers by UV-generated radicals*. In: *Proceedings UV-Karlsruhe*, 2004.
- [5] *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik, Benennung der Wellenlängenbereiche*, Januar 1984. DIN 5031 - Teil 7.
- [6] GAUS, RAINER, KAI BÄR, ROLF WIRTH und KLAUS GABEL: *Weltweites Patent: WO/2002/070973 - METHOD FOR PRODUCING A COATING ON A QUASI-CONTINUOUSLY FED MATERIAL STRIP*, 2001.
- [7] WIRTH, ROLF und MICHAEL DIENZ: *NIR-Technologie - ein neuer Ansatz für thermische Prozesse bei der Verpackung von Pharmaprodukten - Teil I*. Pharm. Ind., 69:234 – 238, 2007.
- [8] KLESSINGER, MARTIN und JOSEF MICHL: *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. VCH, Weinheim, 1990.
- [9] GARRATT, PETER G.: *Strahlenhärtung*. Vincent Verlag, Hannover, 1996.

- [10] GLÖCKNER, PATRICK, TUNJA JUNG und SUSANNE STRUCK: *Radiation Curing (European Coatings Tech Files)*. Vincentz Network, 1. Auflage, 2009.
- [11] KITTEL, HANS: *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen 9*. Hirzel S. Verlag, 2004.
- [12] KOLLER, LEWIS R.: *Ultraviolet radiation*. Wiley, 2. Auflage, 1965.
- [13] HEERING, WOLFGANG: *Efficient Generation of UV Radiation*. In: *Proceedings of RadTech Europe*, Seiten 333–338, 1999.
- [14] FLESCH, PETER: *Light and light sources*. Springer, 2006.
- [15] TRAMPERT, KLAUS: *Ladungstransportmodell dielektrisch behinderter Entladungen*. Doktorarbeit, Lichttechnisches Institut der Universität Karlsruhe, 2009.
- [16] COWIE, JAN M. G. und VALERIA ARRIGHI: *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. CRC Press, 3. Auflage, 2008.
- [17] BASF AG: *Laromer TPGDA - Technisches Datenblatt EVP 003204d*, Januar 2008.
- [18] SYKES, PETER: *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie*. VCH, 9. überarb. Auflage, 1988.
- [19] BRAUN, ANDRÉ M., MARIE-THÉRÈSE MAURETTE und ESTHER OLIVEROS: *Photochemical technology*. Wiley, 1991.
- [20] CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC.: *Produktdatenblatt Irgacure 184*, September 2001.
- [21] ROFFEY, C. G.: *Photogeneration of Reactive Species for UV Curing*. JOHN WILEY & SONS, 1997.
- [22] POTTH, ULRICH: *Lackformulierung und Lackrezeptur*. Vincentz Network GmbH & C, 1 2006.

- [23] KOLCZAK, URSZULA, GÜNTHER RIST, KURT DIETLIKER und JAKOB WIRZ: *Reaction Mechanism of Monoacyl- and Bisacylphosphine Oxide Photoinitiators Studied by ^{31}P -, ^{13}C -, and ^1H -CIDNP and ESR*. J. Am. Chem. Soc., 118:6477–6489, 1996.
- [24] CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC.: *Photoinitiators for UV Curing*, Oktober 2003.
- [25] PIEKE, STEFAN: *Untersuchung des Strahlungstransportes in einer UV-Lackschicht*. Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut der Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [26] MEISTER, ERICH: *Grundpraktikum Physikalische Chemie: Theorie und Experimente (Uni-Taschenbücher L): Theorie und Experimente*. UTB, 2006.
- [27] DROBNY, JIRI GEORGE: *Radiation technology for Polymers*. CRC Press, 2003.
- [28] FOUASSIER, J.P.: *Photoinitiated Polymerisation (Rapra Review Reports)*. Rapra Technology Ltd, 12 1998.
- [29] ODIAN, GEORGE: *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience, 4 Auflage, 2 2004.
- [30] FOUASSIER, J .P. (Herausgeber): *Photochemistry and UV Curing: New Trends 2006*. Research Signpost, 1st Auflage, 1 2006.
- [31] FENG, LI und BYOUNG I. SUH: *Acrylic Resins Resisting Oxygen Inhibition During Free-Radical Photocuring. I. Formulation Attributes*. Journal of Applied Polymer Science, 112:1565 – 1571, 2009.
- [32] STUDER, KATIA, CHRISTIAN DECKER, ERICH BECK und REINHOLD SCHWALM: *Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part II*. Progress in Organic Coatings, 48:101–111, 2003.
- [33] DECKER, CHRISTIAN und AUBREY D. JENKINS: *Kinetic Approach of O_2 in Ultraviolet- and Laser-Induced Polymerization*. Macromolecules, 18:1241–1244, 1985.

- [34] ITOH, SHINGO, SHIN-ICHI NAGAOKA, KAZUO MUKAI, SATORU IKESU und YUTAKA KANEKO: *Kinetic Study of Quenching Reactions of Singlet Oxygen and Scavenging Reactions of Free Radicals by α -, β -, γ - and δ -Tocopheramines in Ethanol Solution and Micellar Dispersion*. *Lipids*, 29:799–802, 1994.
- [35] WIGHT, FREDERICK R.: *Oxygen Inhibition of Acrylic Photopolymerization*. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 16:121–127, 1978.
- [36] STUDER, KATIA, CHRISTIAN DECKER, ERICH BECK und RHEINHOLD SCHWALM: *Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I*. *Progress in Organic Coatings*, 48:92–100, 2003.
- [37] SCHROF, WOLFGANG und LUKAS HÄUSSLING: *Tiefenauflösung der Trocknungsvorgänge in Lackfilmen*. *Farbe und Lack*, 103:22–27, 1997.
- [38] DECKER, CHRISTIAN: *Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing*. *Macromolecular Rapid Communications*, 23:1067–1093, 2002.
- [39] DECKER, CHRISTIAN: *Handbook of Polymer Science and Technology*, Kapitel : Effect of UV Radiation on Polymers, Seiten 541 – 599. Marcel Dekker, 1989.
- [40] BELFIELD, KEVIN D. und JAMES V. CRIVELLO (Herausgeber): *Photoinitiated Polymerization (Acs Symposium Series)*. An American Chemical Society Publication, 2003.
- [41] RABEL, PHILIPP: *Untersuchung von Sauerstofftransportvorgängen in UV-Lacken*. Studienarbeit, Lichttechnisches Institut der Universität Karlsruhe, 2008.
- [42] HOLLEMAN, ARNOLD F., EGON WIBERG und NILS WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter, 1995.

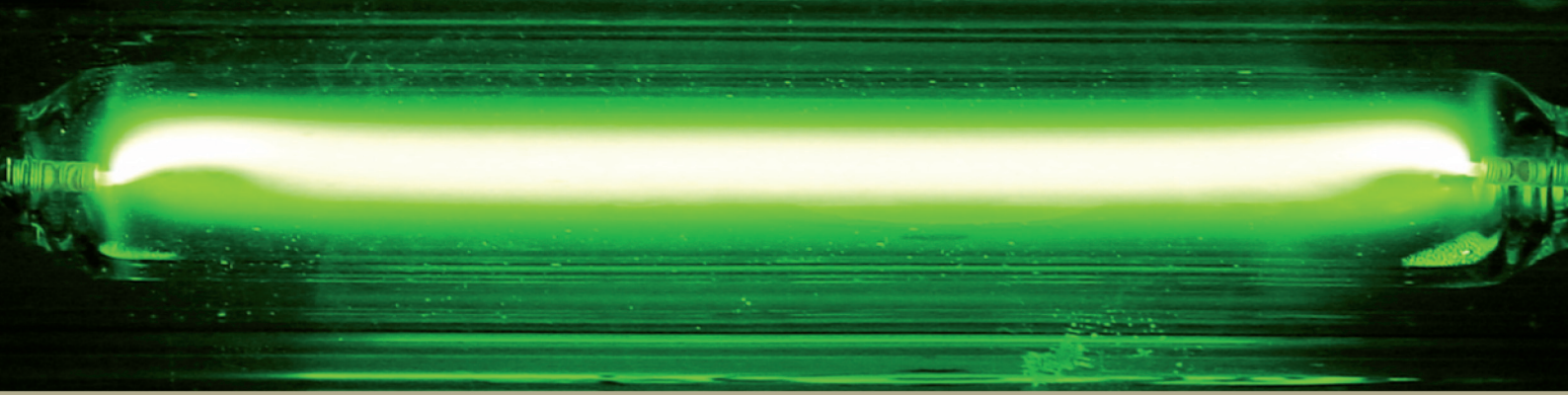
- [43] ATKINS, PETER W.: *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 3. Auflage, 2002.
- [44] VOGL, GERO: *Wandern ohne Ziel: Von der Atomdiffusion zur Ausbreitung von Lebewesen und Ideen (German Edition)*. Springer, 2007.
- [45] CUSSLER, E. L.: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems (Cambridge Series in Chemical Engineering)*. Cambridge University Press, 1997.
- [46] *Beschichtungsstoffe - Pendeldämpfungsprüfung*, April 2007. DIN EN ISO 1522.
- [47] *Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung*, August 2007. DIN EN ISO 2409.
- [48] *Umweltprüfungen - Teil 2: Prüfungen - Prüfung Ka: Salznebel*, Februar 2000. DIN EN 60068-2-11.
- [49] *Umweltprüfungen - Teil 2: Prüfverfahren - Prüfung Kb: Salznebel, zyklisch (Natriumchloridlösung)*, Oktober 1996. DIN EN 60068-2-52.
- [50] *Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären - Salzsprühnebelprüfungen*, Oktober 2006. DIN EN ISO 9227.
- [51] *Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Brinell*, März 2006. DIN EN ISO 6506.
- [52] *Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers*, März 2006. DIN EN ISO 6507.
- [53] *Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Rockwell*, März 2006. DIN EN ISO 6508.
- [54] *Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter*, Mai 2003. DIN EN ISO 14577.

- [55] SKOOG, DOUGLAS A. und JAMES J. LEARY: *Instrumentelle Analytik*. Springer, 1996.
- [56] RIEDEL, ERWIN und CHRISTOPH JANIAK: *Anorganische Chemie*. De Gruyter, 7. Auflage, 2007.
- [57] BOWER, D. I. und W. F. MADDAMS: *The Vibrational Spectroscopy of Polymers (Cambridge Solid State Science Series)*. Cambridge University Press, 1992.
- [58] GÜNZLER, HELMUT und HANS-ULRICH GREMLICH: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Auflage, 2003.
- [59] SCHERZER, TOM: *Depth Profiling of the Degree of Cure during the Photopolymerisation of Acrylates Studied by Real-Time FT-IR Attenuated Total Reflection Spectroscopy*. *Applied Spectroscopy*, 56:1403–1412, 2002.
- [60] FOX, MARYE ANNE und JAMES K. WHITESELL: *Organic chemistry*. Jones & Bartlett Publishers, 2004.
- [61] SCHERZER, TOM und ULRICH DECKER: *Real-time FTIR-ATR spectroscopy to study the kinetics of ultrafast polymerization reactions induced by monochromatic UV light*. *Vibrational Spectroscopy*, 19:385–398, 1999.
- [62] DECKER, CHRISTIAN und KHALIL MOUSSA: *A new method for monitoring ultra-fast photopolymerizations by real-time infra-red (RTIR) spectroscopy*. *Makromol. Chem.*, 189:2381–2394, 1988.
- [63] HARRICK, N. J.: *SURFACE CHEMISTRY FROM SPECTRAL ANALYSIS OF TOTALLY INTERNALLY REFLECTED RADIATION*. *Journal of Physical Chemistry*, 64:1110 – 1114, 1960.
- [64] BOUGEARD, DANIEL: *Infrared and raman spectroscopy*. VCH, 1995.

- [65] POPOV, V. YA. und V. V. LAVRENT'EV: *Role of depth of penetration in ATR spectroscopy*. Journal of Applied Spectroscopy, 32-2:193–198, 1980.
- [66] PIETSCHMANN, NORBERT, EMMANNOIL SPYROU, DIETBERT KORGE, MICHAEL KRAFT, ULLRICH KRAATZ, MANFRED NIEDERKLOSTERMANN und JÖRG SCHROETER: *Umweltfreundliche Polymerisationsschichten mit verbesserter Einsatzcharakteristik - Abschlussbericht Förderkennzeichen 01RC0004/0*. Technischer Bericht, BMBF, 2003.
- [67] HERZBERGER, GERHARD: *Infrared and raman spectra of polyatomic molecules*. van Nostrand Reinhold Comp., 1945.
- [68] COLTHUP, NORMAN B., LAWRENCE H. DALY und STEPHEN E. WIBERLEY: *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, 1964.
- [69] WALKER, STANLEY: *Spectroscopy*. Chapman and Hall, 1976.
- [70] SCHROF, W., E. BECK, R. KÖNIGER, W. REICH und R. SCHWALM: *Depth profiling of UV cured coatings containing photostabilizers by confocal Raman microscopy*. Progress in organic coatings, 35:197–204, 1998.
- [71] NICHOLS, M. E., C. M. SEUBERT, W. H. WEBER und J. L. GERLOCK: *A simple Raman technique to measure the degree of cure in UV curable coatings*. Progress in Organic Coatings, 43:226–232, 2001.
- [72] HECHT, EUGENE: *Optik*. Oldenburg Wissenschaftsverlag, 2001.
- [73] BALDWIN, K. J. und D. N. BATCHELDER: *Confocal Raman Microspectroscopy through a Planar Interface*. Applied Spectroscopy, 55:517–524, 2001.
- [74] EVERALL, NEIL J.: *Confocal Raman Microscopy: Why the Depth Resolution and Spatial Accuracy Can Be Much Worse than You Think*. Applied Spectroscopy, 54:1515–1520, 2000.

- [75] EVERALL, NEIL J.: *Modeling and Measuring the Effect of Refraction on the Depth Resolution of Confocal Raman Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 54:773–782, 2000.
- [76] WILSON, T.: *Confocal Microscopy*. Academic Press limited, 1990.
- [77] SCHABEL, WILHELM: *Trocknung von Polymerfilmen - Messung von Konzentrationsprofilen mit der Inversen-Mikro-Raman-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 2004.
- [78] TEMPLE, PAUL A. und C. E. HATHAWAY: *Multiphonon Raman Spectrum of Silicon*. Physical Review B, 7:3685–3697, 1973.
- [79] MESCHEDÉ, DIETER: *Gerthsen Physik*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [80] BAIA, L., K. GIGANT, U. POSSET, G. SCHOTTNER, W. KIEFER und J. POPP: *Confocal Micro-Raman Spectroscopy: Theory and Application to a Hybrid Polymer Coating*. Applied Spectroscopy, 56:534–540, 2002.
- [81] SPELLS, STEPHEN J., HELMUT REINECKE, JAVIER SACRISTÁN, JACK YARWOOD und CARMEN MIJANGOS: *Depth Profiling of Polymer Films by Confocal Raman Spectroscopy*. Macromolecular Symposia, 203:147–154, 2003.
- [82] EVERALL, NEIL: *Depth Profiling With Confocal Raman Microscopy, Part 1*. Spectroscopy, 19:22–27, 2004.
- [83] PIETSCHMANN, JUDITH: *Industrielle Pulverbeschichtung. Grundlagen, Anwendungen, Verfahren*. Vieweg Verlag, 2002.
- [84] BROCK, THOMAS: *Lehrbuch der Lacktechnologie (Coatings Compendien) (German Edition)*. Vincentz, 1998.
- [85] Q-LAB CORPORATION: *Datenblatt - Q-Panel, Standardized Test Panels*.

- [86] SAVITZKY, A. und M. J. E. GOLAY: *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*. Analytical Chemistry, 36:1627–1639, 1964.
- [87] PIETSCHMANN, N., W. HEERING, S. PIEKE, C. BRANDT, U. KRAATZ, O. TREICHEL, R. CREMER, M. KRAFT und K. RÄBINGER: *Dekorative und kratzfeste UV-Lackschichten mit reduzierter Schichtdicke - Abschlussbericht Förderkennzeichen 01RC0406*. Technischer Bericht, BMBF, 2008.
- [88] PIEKE, STEFAN und WOLFGANG HEERING: *Depth tracing the influence of oxygen on UV curing*. Proceedings of SPIE - Optical Measurement Systems for Industrial Inspection V, 6616:66163–X1 to 66163–X9, 2007.
- [89] PIEKE, STEFAN und WOLFGANG HEERING: *Influence of Different Wavelengths on the Local Polymerization in UV Coatings*. In: *Rad-Tech Europe Conference Proceedings*, 2007.
- [90] HEERING, WOLFGANG: *Plasmastrahlungsquellen - Vorlesungsskript 2009*. Technischer Bericht, Lichttechnisches Institut der Universität Karlsruhe, 2009.
- [91] PIEKE, STEFAN, WOLFGANG HEERING, OLIVER TREICHEL, RUBEN CREMER und ARMIN BEYING: *Europäisches Patent: EP000001967284A3 - Verfahren und Vorrichtung zur UV-Strahlungshärtung von Substratbeschichtungen*, 2008.
- [92] DECKER, CHRISTIAN: *In Situ Monitoring of Ultrafast Photopolymerisations by Real-Time Infrared Spectroscopy*. Polymer News, 30:34–48, 2005.
- [93] SCHERZER, TOM: *Depth profiling of the conversion during the photopolymerization of acrylates using real-time FTIR-ATR spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 29:139–145, 2002.
- [94] IVANOV, VLADIMIR V. und CHRISTIAN DECKER: *Kinetic study of photoinitiated frontal polymerization*. Polymer International, 50:113 – 118, 2001.



In der vorliegenden Arbeit werden grundlegende Untersuchungen zur schnellen und energiesparenden Vernetzung von Oberflächenbeschichtungen durch UV-Strahlung vorgestellt. Durch den Einsatz der tiefenaufgelösten Raman-Spektroskopie kann der Umsetzungsgrad in jedem beliebigen Punkt in der Lackschicht betrachtet werden. Mit diesem Verfahren wurde speziell der störende Einfluss von Sauerstoff auf die Polymerisation untersucht. Auf der Grundlage der erzielten Ergebnisse wurde ein neuartiges Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, die Vorteile einer sauerstofffreien Härtung zu nutzen, ohne die Kosten einer konventionellen Inertisierung aufbringen zu müssen.

ISBN 978-3-86644-452-2

