

Beiträge zur Optimierung polymerer Referenzmaterialien

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Julia Victoria Schubert, M. Sc.

[2020]

Referentin: Prof. Dr. rer. nat. Carla Vogt
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese
Tag der Promotion: 24.01.2020

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.

Justus Freiherr von Liebig

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meiner Betreuerin, *Frau Prof. Dr. Carla Vogt*, für die Möglichkeit, meine Dissertation zu diesem spannenden und vielseitigen Themengebiet in ihrem Arbeitskreis zu erstellen, sowie für die Möglichkeit, meine Arbeiten so frei und vielschichtig zu gestalten aber auch für den regelmäßigen Meinungsaustausch.

Mein Dank gebührt ebenfalls *Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese*, der das Koreferat dieser Arbeit übernommen hat und mir bei der Erstellung dieser Dissertation stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle bei *Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro* für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt auch *Frau Stella Kittel*, der guten Seele des Arbeitskreises, mit der ich mich stets auf fachlicher und freundschaftlicher Ebene austauschen konnte.

Herrn Dr. Kelim Vano Herrera vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie Hannover, danke ich für das stets offene Ohr bei fachlichen Fragen, sowie den fachlichen Meinungsaustausch bei statistischen und polymerchemischen Herausforderungen.

Auch möchte ich mich bei *Herrn Damian Motz*, dem zweiten verbliebenen Kämpfer auf dem Posten des alten Arbeitskreises Analytik, und Laborpartner für knapp ein Jahr, bedanken. Trotz so mancher Meinungsdivergenz, konnte ich stets auf deine Hilfe zählen.

Herrn Prof. Dr. Denis Gebauer, *Herrn Maxim Gindele* und *Herrn David McDonogh* danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre während der letzten Monate meiner Arbeit.

Ich möchte mich auch bei all denjenigen bedanken, die mich bei den Analysen unterstützt haben. *Herrn Viktor Rose*, vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie Hannover, danke ich herzlich für die schnelle und so unkomplizierte Hilfe bei den TEM-Messungen der Nanopartikel. *Frau Dr. Erica Brendler*, der TU Bergakademie Freiberg, danke ich für die Festkörper-NMR-Messungen der oberflächenmodifizierten Nanopartikel. *Frau Christine Gottschalk* und *Frau Julia Bode* der TU Bergakademie Freiberg möchte ich herzlich für die μ RFA sowie die LA-ICP-MS-Analysen danken. *Frau Dr. Ute Resch-Genger* der BAM – Abteilung für Biophotonik, für den fachlichen Austausch bei Fragestellungen zu der Bestimmung der Schichtdicke. *Herrn Christopher Schlesiger* und *Herrn Sebastian Praetz*, des Instituts für Optik und Atomare Physik der TU Berlin, danke ich für die Messungen der polymeren Schichten

mittels der Labor-XANES. *Frau Katharina Nolte* des Instituts für Anorganische Chemie danke ich für die TG-Analysen der Polymerproben.

Mein Dank gilt auch meiner kleinen „*Arbeitsgruppe polymere Referenzmaterialien*“, bestehend aus den Studenten *Frau Sandra Reinhard*, *Frau Nina Thürnaus*, *Frau Ramona Hecker* und *Herrn Vincent Borges*, die unter meiner Betreuung ihre Forschungs-, Bachelor- oder Masterarbeiten erstellt haben.

Frau Sabrina Stein gilt hierbei mein besonderer Dank für die sehr produktiven, teilweise anstrengenden, aber auch sehr lustigen und entspannenden sechs Monate zum Ende meiner Promotionszeit. Ebenso danke ich dir, für die tolle Freundschaft, die sich aus deiner Zeit als Forschungspraktikantin bei mir entwickelt hat sowie dein stets offenes Ohr bei einer Vielzahl unterschiedlicher Gelegenheiten.

Zum Abschluss möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die in den letzten Monaten viel auf mich verzichten mussten. Ich danke meinem „Mädels-Stammtisch“, bestehend aus *Vanessa*, *Anica*, *Rebecca*, *Sina* und *Lailah*, für den fachlichen aber auch den privaten Austausch. Mit eurer Unterstützung und Zusprache habt ihr zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Swetlana danke ich für die entspannte gemeinsame Zeit, bei der die fachlichen Gespräche auch mal in den Hintergrund traten.

Moritz für die tolle Freundschaft sowie die Hilfe bei Problemen mit dem UltraTurrax®.

Als letztes möchte ich mich bei meinen Eltern *Pia* und *Bernd* für ihre Hilfe und Unterstützung während all der vergangenen Jahre bedanken. Mit eurer liebevollen Unterstützung und dem moralischen Beistand habt ihr mich immer wieder aufs Neue motiviert, und habt maßgeblich zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen. Dafür möchte ich mich von Herzen bei euch bedanken.

Alle, die bisher nicht namentlich genannt wurden und doch zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben, können sicher sein, dass auch ihnen mein aufrichtiger Dank gilt.

Hannover, Januar 2020

Kurzzusammenfassung

In der analytischen Chemie gehören Referenzmaterialien zu einem unverzichtbaren Mittel bei einer Vielzahl unterschiedlicher Fragestellungen. Sie werden als Standards zur Quantifizierung, für die Methodenentwicklung und -validierung sowie im Rahmen der täglichen Qualitätskontrolle eingesetzt.

Ein stetig wachsender Bereich ist die orts aufgelöste, festkörperspektroskopische Analyse von Proben mit einer leichten organischen Matrix z.B. biologische Proben, mittels zerstörungsfreier bzw. quasi-zerstörungsfreier Methoden. Da die Matrix einen entscheidenden Einfluss auf das Analyseergebnis hat, müssen matrixangepasste Standards für die Quantifizierung verwendet werden, deren Verfügbarkeit jedoch begrenzt ist. Aufgrund des hohen Bedarfs, beschäftigt sich diese Arbeit mit verschiedenen Bereichen, die für eine erfolgreiche Präparation sowie Charakterisierung polymerer Referenzmaterialien notwendig sind. Voraussetzung bei der Entwicklung neuer Referenzmaterialien ist eine gründliche Charakterisierung verschiedener Parameter, wie z.B. der Analytgehalt und -spezies, oder die Schichtdicke, sowie der homogenen Verteilung des Füllstoffes in der gewählten Matrix.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Optimierung der Schichtdickenbestimmung ein organischer Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt, durch den eine UV-VIS-Methode zur Schichtdickenbestimmung erprobt werden konnte.

Des Weiteren wurden unterschiedliche nanopartikuläre Füllstoffe, TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , sowie oberflächenmodifizierte Partikel in einem Gehaltsbereich von 1 Gew% - 10 Gew% in die Matrix eingebracht und als Schichtsystem appliziert. Die jeweilige Präparation wurde hierbei für den jeweiligen Analyten optimiert bzw. entwickelt. Die präparierten Schichten bzw. polymeren Mischungen wurden mittels diverser Analyseverfahren, ICP-OES, REM-EDX, LA-ICP-MS, μRFA und der Lichtmikroskopie hinsichtlich ihres Elementgehaltes, der realen Schichtdicke sowie der Elementverteilung innerhalb der Schicht analysiert. Durch Auswertung der orts aufgelösten Messungen war es möglich unterschiedliche Präparationsverfahren, verschiedene Additive, sowie Oberflächenmodifikationen zu analysieren, zu bewerten und zu optimieren.

Stichworte: Referenzmaterial, polymere Matrix, Festkörperspektroskopie, μRFA , Schichtdickenbestimmung, Oberflächenmodifizierung, UV-VIS-Spektroskopie

Abstract

Reference materials are an indispensable in analytical chemistry as a means for standards for quantification, method development and validation as well as daily quality control.

Spatial resolution of solid state samples with a light organic matrix e.g. biological samples by using of non-destructive or quasi-non-destructive methods by spectroscopic analysis is currently limited by the standards quality. Based on the critical impact of the matrix on analysis results, matrix matched standards are need to be used for quantification, but their availability is limited. Due to the high demand, this dissertation deals with various areas, which are necessary for the successful preparation and characterization of polymeric reference materials. A prerequisite for the development of new reference materials is a thorough characterization of various parameters, such as the analyte content and spices or the layer thickness, as well as the homogeneous distribution of the filler material in the selected matrix.

In the present work, an organic fluorescent dye was used to optimize the determination of the layer thickness, by which a UV-VIS method for layer thickness determination could be attempted.

Furthermore, different nanoparticulate fillers, TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , and surface-modified particles were incorporated into the matrix in an analyte content range of 1% w/w to 10% w/w and applied as a layer system. The respective preparation was optimized or developed for each analyte. The prepared layers or polymer mixtures were analyzed by used of various methods, such as ICP-OES, SEM-EDX LA-ICP-MS, μRFA and light microscopy, in regard to their elemental content, the real layer thickness and the elemental distribution within the layer. Due to the use of the spatially resolved measurements, it was possible to analyze, evaluate and optimize different preparation methods, various additives and surface modifications.

Keywords: reference material, polymer matrix, solid state spectroscopy, μRFA , layer thickness determination, surface modification, UV-VIS spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VI
1 Einleitung	2
2 Stand der Forschung	7
3 Theoretische Grundlagen	12
3.1 Referenzmaterialien.....	12
3.2 Lackformulierungen	16
3.2.1 <i>Lackrezeptur</i>	18
3.2.2 <i>Strahlenhärtende Lackformulierungen auf Acrylat-Basis</i>	20
3.2.3 <i>Additive</i>	23
3.2.4 <i>Füllstoffe</i>	28
3.2.5 <i>Dispergiermethoden</i>	29
3.2.6 <i>Applikationsmethoden</i>	31
3.3 Nanopartikuläre Feststoffe.....	32
3.3.1 <i>Aluminiumoxid</i>	34
3.3.2 <i>Eisen(III)-oxid</i>	36
3.3.3 <i>Titandioxid</i>	37
3.4 Oberflächenmodifizierung	38
3.4.1 <i>Silane coupling agents</i>	38
3.5 Grundlagen der verwendeten Analysemethoden	40
3.5.1 <i>Spektroskopische Methoden</i>	40
3.5.2 <i>Elektronenmikroskopie</i>	50
3.5.3 <i>Thermogravimetrie</i>	53
4 Charakterisierung der verwendeten Ausgangsstoffe	54
4.1 Probenpräparation	54
4.2 Ergebnisse und Diskussion.....	56
4.2.1 <i>Substrat</i>	56
4.2.2 <i>Füllstoffe</i>	58
4.2.3 <i>Lacksystem</i>	62
4.3 Zusammenfassung	65
5 Schichtdickenbestimmung polymerer Systeme	67
5.1 Farbstoff – <i>Lumogen® F305 rot</i>	68
5.2 Charakterisierung des verwendeten Fluoreszenzfarbstoffes.....	70
5.2.1 <i>Löslichkeitsversuche</i>	70

5.2.2	<i>UV-VIS-spektroskopische Analyse</i>	72
5.2.3	<i>Fluoreszenzspektroskopische Analyse</i>	76
5.2.4	<i>Infrarot-Spektroskopie</i>	77
5.2.5	<i>Massenspektrometrie</i>	79
5.2.6	<i>Kernresonanzspektroskopie</i>	80
5.3	Präparation der monolagigen Schichten.....	81
5.4	Charakterisierung der Schichtsysteme mittels mikroskopischer Methoden.....	83
5.4.1	<i>Analyse mittels Lichtmikroskopie</i>	84
5.4.2	<i>Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie</i>	90
5.5	Schichtdickenbestimmung mittels UV-VIS-Spektroskopie.....	95
5.5.1	<i>Probenpräparation</i>	95
5.5.2	<i>Probencharakterisierung</i>	96
5.5.3	<i>UV-VIS-Analyse</i>	105
5.5.4	<i>Beispielanwendungen für polymere Schichten mit Füllstoffen</i>	111
5.6	Schichtdickenbestimmung mittels Fluoreszenz (<i>Proof of Concept</i>).....	114
5.7	Zusammenfassung	117
6	Optimierung der Homogenität von nanopartikulärem Titandioxid durch unterschiedliche Netz- und Dispergieradditive	120
6.1	Probenpräparation	120
6.2	Überprüfung der Homogenität	125
6.3	Bestimmung der realen Konzentration	134
6.4	Schichtdickenbestimmung	137
6.5	Zusammenfassung	139
7	Oberflächenmodifikation von nanopartikulären Füllstoffen.....	141
7.1	Synthese zur Oberflächenmodifikation der Nanopartikeln.....	141
7.1.1	<i>Oberflächenmodifizierung von Titandioxid</i>	141
7.1.2	<i>Übertrag auf Aluminiumoxid</i>	144
7.1.3	<i>Überprüfung der Synthese</i>	144
7.2	Kommerziell modifizierte Füllstoffe	161
7.2.1	<i>Charakterisierung der kommerziell modifizierten Füllstoffe</i>	162
7.3	Einbringen der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in die polymere Matrix.....	171
7.3.1	<i>Präparation der Lackformulierungen</i>	172
7.3.2	<i>Charakterisierung der hergestellten Polymerproben</i>	174
7.4	Zusammenfassung	182
8	Herstellung polymerer Systeme mit hohem partikulärem Füllstoffgehalt am Beispiel von Titandioxid und Eisen(III)-oxid.....	185

8.1	Herstellung der Titandioxid-Lackformulierungen	186
8.1.1	<i>Up-Scaling des Standardverfahrens</i>	186
8.1.2	<i>Einsatz von Reaktivverdünnern</i>	188
8.1.3	<i>Direktansätze</i>	194
8.1.4	<i>Oberflächenmodifikation</i>	196
8.2	Schichten mit einem hohen Eisenanteil	197
8.2.1	<i>Up-Scaling des Standardverfahrens</i>	198
8.2.2	<i>Einsatz von Reaktivverdünnern</i>	202
8.2.3	<i>Optimierung der Lackrezeptur</i>	203
8.2.4	<i>Oberflächenmodifizierung von Eisen(III)-oxid</i>	211
8.3	Charakterisierung der Lackformulierungen.....	215
8.3.1	<i>Bestimmung der realen Füllstoffkonzentration</i>	215
8.3.2	<i>Bestimmung der Schichtdicke</i>	217
8.4	Präparation von Proben für eine Kalibrationsreihe	218
8.5	Anwendungsbeispiel Labor-XANES	220
8.6	Zusammenfassung	222
9	Methodenvalidierung zur Bestimmung des Elementgehaltes (Aluminium und Eisen) in Polymersystemen mittels ICP-OES	224
9.1	Validierungsplan	226
9.2	Vergleich externe Kalibration und Standardadditionsverfahren.....	226
9.3	Wiederfindungsrate.....	234
9.4	Messunsicherheit.....	236
9.5	Zusammenfassung	239
10	Fazit und Ausblick	240
11	Literaturverzeichnis	249
12	Anhang I.....	I
13	Anhang II.....	XVIII
14	Anhang III.....	XXXVIII
15	Publikationen und Konferenzbeiträge	LII
16	Lebenslauf	LIII

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten nahm der Qualitätsanspruch der Gesellschaft in Bezug auf die Produkte des täglichen Lebens, Nahrungsmittel, Pharmazeutika etc. aber auch in Bezug auf die Umwelt, sauberes Wasser und Luft, stetig zu. Um diesen gerecht zu werden, wurden entsprechende gesetzliche oder normative Grundlagen geschaffen z.B. das Medizinproduktegesetz (MPG) und diverse nationale und internationale Normen. Hierbei ist das Wissen um die Grenzen, die Messunsicherheit und die Belastbarkeit von chemischen, physikalischen und analytischen Mess- und Analyseverfahren, die z.B. für die Bestimmung der geforderten Grenzwerte eingesetzt werden, unabdingbar um präzise und richtige Ergebnisse zu erhalten. Die Basis für diese Ergebnisse sind geeignete Referenzmaterialien. Diese eignen sich nicht nur für die Durchführung einer Kalibration, sie können ebenfalls für die Bestimmung von Messunsicherheiten sowie für die Validierung neuer Messmethoden oder Analyseverfahren eingesetzt werden. Im Rahmen der Qualitätssicherung haben Referenzmaterialien einen hohen Stellenwert, da sie z.B. für eine Akkreditierung zwingend vorgeschrieben sind. Neben dem Nachweis der fachlichen Kompetenz, steigert eine Akkreditierung die gesellschaftliche Akzeptanz der Prüfeinrichtung bzw. der Analyseergebnisse.

Allgemein kann festgehalten werden, dass eine Vielzahl von Referenzmaterialien für unterschiedliche Fragestellungen kommerziell verfügbar sind. Dies gilt jedoch nicht für alle Forschungsfelder gleichermaßen. Eines dieser Forschungsgebiete stellt die Festkörperelementspektroskopische Analyse von Proben mit einer leichten organischen Matrix dar. Hierunter fallen sowohl polymere Schichten als auch biologische Proben, wie z.B. Gewebeschnitte. Im Vergleich zu dem Bereich der Flüssiganalytik, in dem eine große Anzahl an Referenzmaterialien für unterschiedliche Analyten und Matrices verfügbar sind, ist die Anzahl der Festkörperelementstandards limitiert. Als Basismaterial für diese Festkörperstandards werden häufig Metalle oder Gläser verwendet. Diese können nicht an die jeweilige Probenmatrix z.B. eine organische Matrix angepasst werden, wodurch es zu einer fehleranfälligen Quantifizierung bei der Analyse von Proben mit einer abweichenden Matrix kommen würde.

Wie oben beschrieben fallen polymere Schichtsysteme in eines der Forschungsfelder für die nur bedingt Standardmaterialien verfügbar sind. Die Einsatzmöglichkeiten von Schichtsystemen auf Polymerbasis bzw. von Beschichtungen sind vielfältig. Sie werden beispielsweise in der Lackindustrie, der Archäometrie, aber auch im medizinischen Bereich eingesetzt.

In der Archäometrie sind polymere Schichten häufig im Bereich der Echtheitsbestimmung von Kunstwerken und Gemälden anzutreffen. Durch die Analyse der Zusammensetzung der mehrfachen Malschichten können Rückschlüsse auf die Echtheit eines Objektes gezogen werden. Die verwendeten Farben setzen sich hierbei grundsätzlich aus verschiedenen organischen Lacken zusammen, jedoch wird die Farbgebung vor allem durch die zugegebenen

Pigmente bestimmt. Je nach Zeitepoche wurden unterschiedliche Materialien für die Beschichtung bzw. die Farbgebung verwendet. Anhand dieser können Rückschlüsse auf die Entstehungsepoche sowie die Echtheit gezogen werden. [1]

In der Lackindustrie werden Pigmente bzw. Füllstoffe nicht allein aus dekorativen Gründen einer Lackmischung beigefügt. Die eingebrachten Füllstoffe können hierbei für die Herstellung einer stabilisierenden, schützenden oder belastbaren Beschichtung eingebracht werden. So sind beispielsweise aluminiumhaltige Beschichtungen kratzbeständiger, Ruß hingegen sorgt für eine stabilere Lackformulierung und einen geringeren Abrieb. [2] Durch den schnellwachsenden Bereich der Nanotechnologie und der hieraus resultierenden neu entwickelten Nanomaterialien wurden die Eigenschaften der füllstoffhaltigen Beschichtungen noch einmal erweitert. Aufgrund der Entwicklung von anorganisch-organischen Hybrid-Polymeren konnten Schutzbeschichtungen u.a. gegen Schmutz oder Pilzbefall entwickelt werden, die heute u.a. in der Fahrzeug- und Bautechnik eingesetzt werden. [1]

Der medizinische- bzw. medizintechnische Bereich gehört heute zu einem der schnellst wachsenden Einsatzbereiche für Polymerbeschichtungen. Implantate werden bereits heute mit einer polymeren Schicht überzogen um auf diese Weise geforderte Eigenschaften, wie eine höhere Stabilität oder Beständigkeit zu erzielen. Ein Beispiel hierfür ist das Cochlea-Implantat bei welchem ein metallisches Bauteil zusätzlich mit einer Beschichtung ausgestattet ist. In die Schnecke des Ohres wird eine Elektrode, meist ein Platindraht, eingeführt, welcher durch eine Silikonbeschichtung isoliert wird. [3]

Neben Platin sind auch Titan und verschiedene Titanlegierungen weitverbreitete und anerkannte Implantatmaterialien. Dennoch werden heute intensive Forschungen für eine weitere Verbesserung dieser Implantate durchgeführt. Der Fokus dieser Forschung liegt vor allem auf pharmakologischen und biomedizinischen Aspekten. Ein Forschungsschwerpunkt liegt hierbei auf dem sog. *Drug-Delivery*. Das *Drug-Delivery* beschreibt den Prozess der gezielten Freisetzung eines Medikaments am Implantationsort. Hierfür wird das Medikament mithilfe einer beispielsweise polymeren Beschichtung auf das jeweilige Implantat aufgebracht, so dass das Medikament nur in dem gewünschten Zielbereich z.B. Implantationsbereich freigesetzt wird und es lediglich zu einer lokalen Behandlung kommt. Neben der Medikamentengabe stellen die Beschichtungen eine Möglichkeit zur besseren Annahme und Einwachsen des Implantates dar. (vgl. Thassu et al. [4]; Hillery et al. [5] u. v. m.)

Der Entwicklung dieser Werkstoffe, sowie des Implantates als auch der Beschichtung, stehen jedoch eine Vielzahl von analytischen Herausforderungen gegenüber. Einerseits müssen die neuentwickelten Werkstoffe hinsichtlich ihrer allgemeinen Eigenschaften (Stabilität, Zug- und Biegeverhalten, Verhalten in einem biologischen System etc.) charakterisiert werden, andererseits müssen ebenfalls die Abbauprodukte z.B. der Beschichtung, oder freigesetzte Elemente des Implantats, bestimmt werden, da Implantate über einen längeren Zeit-

raum im Körper verbleiben. Zusätzlich nimmt das Interesse an der Verteilung der Abbauprodukte sowohl der Beschichtung als auch des Implantats im umliegenden Gewebe stetig zu, dies gilt insbesondere für abbaubare bzw. resorbierbare Implantatmaterialien. [6] Daher nahm in den letzten Jahren das Interesse an sog. Elementverteilungsbildern biologischer Proben stetig zu.

Für eine Vielzahl an Fragestellungen reicht der qualitative Nachweis der Elemente z.B. der Abbauprodukte allein nicht aus, da ebenfalls quantitative Informationen von Interesse sind. Häufig weisen die zu analysierenden Elemente erst ab einem bestimmten Grenzwert toxische Eigenschaften auf. [7] [8] Eine zu geringe Konzentration eines bestimmten Elementes kann jedoch ebenfalls schädlich sein, da in diesem Fall Mangelerscheinungen auftreten können. [9]

Bei den beschriebenen biologischen oder archäometrischen Proben handelt es sich häufig um einmalige Proben, so dass eine zerstörungs- oder quasi-zerstörungsfreie Analyse wünschenswert ist. Vorteil dieser Methoden ist, dass die Proben nach Abschluss der Analyse noch für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen. In der Festkörperspektroskopie stehen eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden zur Verfügung, zu denen u.a. die RFA, ortsaufgelöste Messungen sind mittels μ RFA möglich, die LA-ICP-MS, das REM-EDX, die XANES oder die PIXE zählen. In der Festkörperspektroskopie werden Quantifizierungen häufig über ein mathematisches Fundamentalparametermodell durchgeführt. Da dies jedoch die Besonderheit der jeweiligen Matrix nicht ausreichend berücksichtigt, müssen für die Quantifizierung geeignete Referenzmaterialien entwickelt und hergestellt werden. Wie oben beschrieben ist die Anzahl von Referenzmaterialien für die Festkörperspektroskopie begrenzt. Derzeit stellt die Geologie einen der größten Einsatzgebiete für die LA-ICP-MS dar, so dass für dieses Gebiet eine vergleichsweise große Anzahl matrixangepasster Referenzmaterialien verfügbar sind. Ebenso sind Standards auf Glas oder Metallbasis verfügbar. Diese Matrices weichen jedoch weit von der leichten organischen Matrix biologischer Proben ab, so dass diese nur bedingt für eine Quantifizierung verwendet werden können. Je nach vorliegender Matrix können bei der Analyse andere Interferenzen und (Stör-)Effekte beobachtet werden, so dass eine Matrixanpassung der Referenzmaterialien an das jeweilige Probenmaterial unabdingbar wird. Dabei können unterschiedlichste Interferenzen wie z.B. ein differentes Ablationsverhalten oder Beprobungsvolumen in Abhängigkeit des Analyseverfahrens auftreten. Näheres zu den hierbei auftretenden Fehlerquellen kann in der jeweiligen Gerätetheorie (Kapitel 3) eingesehen werden.

Da jedoch eine vollständige Matrixanpassung praktisch nicht möglich ist, haben sich Referenzmaterialien auf Polymerbasis als vielversprechendes Forschungsfeld für Proben mit einer leichten organischen Matrix gezeigt. Die polymere Matrix bietet den Vorteil, dass durch sie wenige Interferenzen auftreten, da z.B. die Massenunterschiede zwischen den Analyten

und dem Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff der Matrix ausreichend groß sind, um isobare Interferenzen zu vermeiden. In den röntgenspektroskopischen Analysenverfahren treten andere Interferenzen wie beispielsweise die Absorption der ein- und ausgehenden Röntgenstrahlung oder die Sekundäranregung durch schwerere Elemente auf.

Die vorliegende Dissertation befasst sich aus den oben genannten Gründen mit der Optimierung unterschiedlicher Aspekte, die bei der Herstellung und Charakterisierung von Referenzmaterialien für die festkörperspektroskopische Elementanalytik berücksichtigt werden müssen. Hierfür sollen monolagige polymere Schichtsysteme im unteren μm -Bereich mit einer Elementkonzentration von bis zu 10 Gew% hergestellt werden.

Im ersten Teil von Kapitel 3 werden die theoretischen Hintergründe des eingesetzten UV-strahlenhärtenden Polymers sowie die Funktionsweisen der verwendeten Additive vorgestellt. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird ein Überblick über die Funktionsweise der eingesetzten Analysemethoden gegeben.

In Kapitel 4 werden die für die Herstellung des Referenzmaterials notwendigen Ausgangsstoffe mit unterschiedlichen analytischen Methoden charakterisiert. Die Charakterisierung der Ausgangsstoffe ist notwendig, um den Einfluss dieser auf die spätere Analyse des Referenzmaterials bestimmen bzw. besser abschätzen zu können. Zu den Ausgangsstoffen zählen das Substrat, die eingesetzten nanopartikulären Füllstoffe sowie die UV-strahlenhärtenden Glanzlacke. Die Elementgehalte der Ausgangsstoffe werden mittels unterschiedlicher Methoden bestimmt. Des Weiteren werden unterschiedliche spektroskopische Methoden für die Identifizierung einzelner Bestandteile eingesetzt.

In Kapitel 5 werden unterschiedliche Verfahren zur Ermittlung der Schichtdicke der applizierten polymeren Schichten erprobt. Es werden vergleichende Versuche zwischen einem eingefärbten und einem transparenten Polymer mittels Lichtmikroskopie durchgeführt. Als ergänzende Technik wird ebenfalls das Rasterelektronenmikroskop für die Schichtdickenbestimmung eingesetzt und mit den Ergebnissen der Lichtmikroskopie verglichen. In der zweiten Hälfte des Kapitels werden zwei neue Methoden für die Schichtdickenbestimmung vorgestellt. Zum einen die Bestimmung mittels der UV-VIS-Spektroskopie, zum anderen mit der Fluoreszenzspektroskopie, wobei Letztere lediglich als sog. *Proof of Concept*-Versuch durchgeführt wird.

In den Kapiteln 6 und 7 werden zwei unterschiedliche Möglichkeiten zur Optimierung der homogenen Verteilung nanopartikulärer Füllstoffe in der polymeren Matrix erprobt. Zur Überprüfung der unterschiedlichen Aspekte wurden u.a. die TGA, die IR- und Raman-

Spektroskopie für die Charakterisierung sowie die μ RFA für die Überprüfung der Elementverteilung eingesetzt. Die Schichtdicke wurde mittels der Lichtmikroskopie und die Elementkonzentration mittels ICP-OES bestimmt.

In einem ersten Schritt (Kapitel 6) wird ein Herstellungsschema für die Präparation titanhaltiger Schichten entwickelt. Im Anschluss werden unterschiedliche Netz- und Dispergieradditive für eine Verbesserung der Homogenität erprobt. Ergänzend wird in diesem Kapitel eine Methode der digitalen Bildbearbeitung vorgestellt, durch die eine Bestimmung der Anzahl von Flokkulaten innerhalb der ausgehärteten Schicht ermöglicht wird.

Als zweite Möglichkeit (Kapitel 7) wird die Oberflächenmodifikation mit zwei *silane coupling agents* zur Verbesserung der homogenen Verteilung der Füllstoffe in dem polymeren System vorgestellt. Hierfür werden zum einen Titandioxid- zum anderen Aluminiumoxidnanopartikel modifiziert.

Da das Herstellen polymerer Systeme mit einem hohen Füllstoffanteil, bis 10 Gew%, in den vorherigen Versuchsreihen an diesem polymeren System mit keiner ausreichenden Homogenität realisiert werden konnte, werden in Kapitel 8 verschiedene Verfahren zur Herstellung höher konzentrierter Schichten für nanopartikuläres Eisen(III)-oxid und Titandioxid erprobt. Es werden Füllstoffkonzentrate auf der Basis eines Reaktivverdünners hergestellt und die jeweiligen Herstellungsschemata angepasst. Die Homogenität wird sowohl mittels μ RFA als auch für ausgewählte Proben mittels LA-ICP-MS überprüft. Auch diese Schichten werden hinsichtlich ihrer Schichtdicke und des Füllstoffgehaltes charakterisiert. Für die Bestimmung der Elementkonzentration wird zum einen die TGA (für titanhaltige Proben) zum anderen die ICP-OES (für eisenhaltige Proben) eingesetzt.

In Kapitel 9 wird die ICP-OES-Methode zur Bestimmung des Elementgehalts für zwei Elemente, Eisen und Aluminium, validiert. Es werden die externe Kalibration und das Standardadditionsverfahren mit einander verglichen sowie die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen mit zwei unterschiedlichen Verfahren, der Leerwert- und der Kalibrationsmethode, bestimmt. Im Anschluss wird ebenfalls die Messunsicherheit über zwei gängige Methoden näher betrachtet.

Abschließend werden die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation in Kapitel 10 zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere Forschungsfelder gegeben.

2 Stand der Forschung

Wie in der Einleitung beschrieben sind nur wenige Referenzmaterialien für festkörperspektroskopische Analysen biologischer Proben bzw. für Proben mit einer leichten organischen Matrix erhältlich. Zu den relevanten Herstellern von Referenzmaterialien zählen im europäischen Raum das INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS (IRMM), in Deutschland die BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND PRÜFUNG (BAM) und in den Vereinigten Staaten das NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Diese Hersteller vertreiben unterschiedliche zertifizierte Referenzmaterialien aller drei Aggregatzustände für diverse Fragestellungen. Jedoch sind nur stark eingeschränkt Referenzmaterialien mit den geforderten Eigenschaften, beispielsweise polymere Schichten mit einem zertifizierten Elementgehalt, wie sie für die Quantifizierung eines Elementgehaltes z.B. in biologischen oder polymeren Proben mit festkörperspektroskopischen Methoden benötigt werden, verfügbar.

Beispielhaft werden an dieser Stelle zwei zertifizierte Referenzmaterialien auf Polymerbasis vorgestellt. Zum einen der BAM-Standard BAM-H010 und zum anderen der NIST Standard SRM 2569.

BAM-H010 ist ein zertifiziertes Material für Blei, Brom, Cadmium und Chrom im oberen $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ -Bereich auf einer Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS) Basis. Zusätzlich wird der Gehalt für Quecksilber angegeben, dieser ist jedoch aufgrund von Stabilitätsproblemen nicht zertifiziert. Ein Nachteil dieses Materials besteht darin, dass lediglich eine Gehaltsstufe zertifiziert wurde, somit ist das Erstellen einer Kalibrationsgeraden nicht möglich. Mit den angegebenen Stärken von 1 mm – 6 mm ist dieses Material zu dem vergleichsweise dick, so dass es bei der Anwendung für die Analyse von später geplanten Multischichtverfahren nicht für eine tiefen aufgelöste Analyse eingesetzt werden kann. Das Material ist nach Angaben der BAM für den Einsatz bei Röntgenfluoreszenzanalysen geeignet. Jedoch zeigte sich, neben der oben beschriebenen Stabilitätsproblematik des Quecksilbers, ebenfalls eine Stabilitätsproblematik bei einer längeren Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Dies hat u.a. eine Verfärbung sowie eine Abnahme des Analysensignals zur Folge (s. Abbildung 2.1). [10] [11]

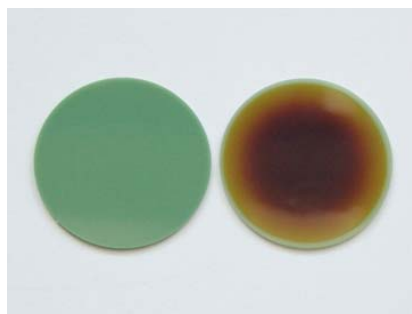


Abbildung 2.1: Probenkörper des zertifizierten Referenzmaterials BAM-H010.

Links: vor der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung Rechts: nach der Bestrahlung für 18 h bei einer Dosisleistung von ca. $380 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$. [10]

Der oben benannte NIST-Standard SRM 2569 besteht aus Lackschichten, für die ein zertifizierter Bleigehalt angegeben wird. Diese weisen mit einer Schichtdicke von 20 μm – 45 μm vergleichsweise dünne Schichten auf, sind jedoch nur in zwei verschiedenen Konzentrationen erhältlich. Auch mit diesem Material kann keine Kalibrationsgerade für eine ausreichende Quantifizierung von Proben mit einem unbekanntem Elementgehalt erstellt werden. Ein weiterer Nachteil dieses Materials ist die relativ inhomogene Verteilung des Bleis. In den Lack sind Bleipartikel eingelassen, die jedoch keine homogene Verteilung aufweisen, so dass von dem Hersteller eine minimale Messfläche von 0.75 mm^2 empfohlen wird. [12]

Aufgrund der benannten Problematiken werden in der Literatur unterschiedliche Ansätze für die Herstellung sog. matrixangepasster Referenzmaterialien verfolgt. In Kapitel 3 Tabelle 3.1 sind einige Beispiele für matrixangepasste bzw. *inhouse* Standardmaterialien auf Polymerbasis aufgeführt.

AUSTIN ET AL. [13] entwickelten für die Quantifizierung von Zn und Cu in einer biologischen Probe mittels LA-ICP-MS ein Verfahren, bei der eine dünne PMMA-Folie mittels des *Spin-Coatings* hergestellt wurde. Bei der Herstellung wurden Metalle, wie Y oder Ru, mit in die Folie eingearbeitet. Die hergestellte Folie wurde im Anschluss auf einen Glasträger aufgebracht und mit der zu analysierenden Probe bedeckt. Das so erhaltene Schichtsystem wurde im Anschluss mittels der LA-ICP-MS analysiert. Um sicherzustellen, dass es zu einer vollständigen Ablation der Probenschicht kam, wurden die eingebrachten Metalle ebenfalls analysiert, so dass diese quasi als interner Standard dienen. [13] [14] Nachteilig an dieser Methode ist jedoch, dass das verwendete Probenstück nicht mehr für weitere Analysen zur Verfügung steht, wie dies nach einer externen Kalibration der Fall wäre.

NAKANO ET AL. [15] stellten polymere Referenzmaterialien für die Röntgenfluoreszenzanalyse auf der Basis von Polyester und Polyurethan her. Hierbei verwendeten sie jeweils ein Zweikomponenten-System. Für das Einbringen wurden u.a. organometallische Verbindungen von Vanadium, Chrom, Cobalt und Nickel in Xylen gelöst und dem Polymersystem in unterschiedlicher Konzentration hinzugefügt, um Standards unterschiedlicher Konzentration herzustellen. Die Mischung wurde nach einem Dispersionsschritt in einen, auf einer Glasplatte befindlichen, Aluminiumhalter gegeben und härtete über 12 h aus. Bei der Analyse einer Blindprobe mittels Röntgenfluoreszenz konnten einerseits Zink- und Eisenverunreinigungen, andererseits Cobalt, welches als Katalysator für die Polymerisation eingesetzt wurde, festgestellt werden. Somit konnten diese drei Elemente nicht für die Quantifizierung herangezogen werden.

SIMONS ET. AL. [16] brachten unter anderem unterschiedliche Bleispezies in ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) ein und untersuchten die Homogenität mittels LA-ICP-MS. Als Maß für die Homogenität nahmen sie den Quotienten aus der relativen Standardabweichung des Analytsignals und des ^{13}C -Signals. Aus den Ergebnissen konnte abgeleitet

werden, dass die Homogenität durch das Einbringen von metallorganischen Verbindungen verbessert werden konnte.

Neben der Herstellung von Referenzmaterialien auf Polymerbasis kann ebenfalls z.B. mit dotiertem biologischem Material gearbeitet werden. Dieses Vorgehen wurde u.a. durch PAVEL ET AL. [17] für die Herstellung von Referenzmaterialien auf Gelatinebasis vorgestellt. Hierfür wurde eine wässrige Gelatine mit Einzelelementstandards von Blei, Cadmium, Chrom, Kalium, Phosphor, Titan, Silizium und Zink dotiert. Diese wurde im Anschluss in ein mit einer Polyesterfolie ausgelegten Metallring überführt und härtete aus. Die Elementkonzentration wurde im Anschluss an einem Teilstück der Probe mittels Flammen-Absorptionsspektroskopie und Photometrie bestimmt. Durch dieses Vorgehen konnten Schichten von 3 – 30 μm hergestellt werden. Die hergestellten Schichten wurden für die Analyse von Umweltpollen, Stäube und Aerosole auf Filtern, mittels Röntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt.

Weiterhin ist die Präparation von homogenisiertem und dotiertem Gewebe für die Referenzmaterialherstellung möglich. Dies wurde u.a. durch BECKER ET AL. [18] [19] und JUROWSIK ET AL. [20] [21] beschrieben. Bei dieser Herstellung wurde ein Gewebe homogenisiert und mit einem Elementstandard dotiert. Die Mischung wurde direkt im Anschluss mit flüssigem Stickstoff eingefroren um eine homogene Verteilung zu gewährleisten. Abschließend wurden mit Hilfe eines Cryomikrotom Schichten der gewünschten Schichtdicke präpariert. (vgl. [22]) Durch die Dotierung mit Flüssigstandards ist es zwar möglich, Kalibrationsstandards mit unterschiedlichen Elementkonzentrationen herzustellen, jedoch muss im Vorfeld sichergestellt werden, dass das zu dotierende Material frei von den zu analysierenden Elementen ist.

Aufgrund der oben beschriebenen Problematiken besteht somit weiterhin ein Bedarf an der Entwicklung und Erforschung geeigneter Referenzmaterialien für festkörperspektroskopische Fragestellungen, die sowohl eine ausreichende Homogenität (s. Kapitel 3.1) ausgewählter Elemente als auch eine entsprechende Schichtdicke aufweisen.

In den Dissertationen von SCHAUMANN [23], SCHWARTZE [24] und DREYER [25] wurden bereits Erkenntnisse auf dem Forschungsgebiet der Herstellung polymerer Referenzmaterialien gewonnen.

In der Dissertation von SCHAUMANN [23] wurden zwei unterschiedliche Systeme für die Herstellung polymerer Referenzmaterialien erprobt. Der erste Teilaspekt der Dissertation befasste sich mit der Präparation von Multischichtsystemen auf der Basis eines EPDM-(Ethylen-Propylen-Dien)-Kautschuks. In diesen wurde eine Mischung aus unterschiedlichen Carbonaten und Oxiden der Elemente Bismut, Calcium, Silicium, Zink und Zirkonium eingebracht. Da das Material für die Validierung eines 3D- μRFA -Systems eingesetzt wurde, wurden Multischichtsysteme präpariert. Bei diesem Herstellungsverfahren zeigte sich jedoch, dass nur

eine schlechte Reproduzierbarkeit erzielt werden konnte, beispielsweise in Bezug auf die homogene Verteilung der eingebrachten Füllstoffe. Des Weiteren war ein hoher präparativer Aufwand für die Herstellung der Standards notwendig.

Das zweite getestete System basierte auf einem UV-strahlenhärtenden Acrylatlack. In den durchgeführten Versuchen konnte festgestellt werden, dass die homogene Verteilung der Füllstoffe einerseits von der Art des Füllstoffes und andererseits der Art der Dispersion und den eingesetzten Additiven abhing. Bei der Dispersion erwies sich der Einsatz der Ultraschallsonde als vorteilhaft um die angestrebte homogene Verteilung der Füllstoffe in dem Polymer zu erzielen. Für die Validierung einer 3D- μ XANES wurden Multischichtsysteme mit verschiedenen Spezies der Elemente Kupfer und Zink hergestellt. [23] Die Füllstoffverteilung wurde mittels μ RFA überprüft. Hierbei konnte gezeigt werden, dass Zinkoxid die homogenste Verteilung aufwies. Des Weiteren konnte folgende Reihenfolge für die homogene Verteilung der Füllstoffe ermittelt werden.



Auf Basis der von SCHAUMANN [23] erhaltenen Forschungsergebnisse wurde durch SCHWARTZE [24] die Entwicklung für die Herstellung polymerer Referenzmaterialien auf der Basis des UV-strahlenhärtenden Acrylatlacks vorangetrieben. Im Gegensatz zu den Arbeiten von SCHAUMANN [23] wurden durch SCHWARTZE [24] zwei Glanzlacke unterschiedlicher Viskosität eingesetzt, um zum einen das Fließverhalten der Lackformulierung und zum anderen die Applikation mittels Rakel zu verbessern. Ferner erprobte er, neben der Einbringung fester Füllstoffe ebenfalls flüssige Füllstoffe in Form von Elementstandards auf Öl-Basis. Diese hatten jedoch den Nachteil, dass sie lediglich im $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ -Bereich in die polymere Matrix eingebracht werden konnten. Für eine bessere Verarbeitung etablierte er zudem den Tischdissolver UltraTurrax[®], durch den die homogene Verteilung der Füllstoffe weitergehend verbessert werden konnte.

Verglichen mit den Ergebnissen von SCHAUMANN [23] konnten auch für die Ergebnisse von SCHWARTZE [24] eine Reihenfolge auf Grundlage der homogenen Verteilung der Füllstoffe in dem Polymer erstellt werden; beginnend mit Lithium auf Ölbasis, welches die homogenste Verteilung aufwies.

Lithium auf Ölbasis > Silizium auf Ölbasis > Eisen auf Ölbasis > Lithiumacrylat > Eisen(II)-
fumarat > Siliziumdioxid (HPKS)

Neben den Arbeiten mit dem flüssigen Füllstoff konnte durch SCHWARTZE [24] bei der Präparation mit zwei festen Füllstoffen in einem Lacksystem gezeigt werden, dass diese aufgrund von einer Co-Flokkulation deutlich unterschiedliche Homogenitäten aufwiesen.

DREYER [25] befasste sich in ihren Forschungen u.a. mit der Einarbeitung von unterschiedlichen Silberspezies in das oben genannte Polymersystem. In dieser Arbeit konnte festgestellt

werden, dass die Homogenität durch die Verwendung der Kugelmühle verbessert werden konnte. Jedoch wurde durch den Mahlvorgang ebenfalls Zirkonium in das System eingebracht, welches als unerwünschtes Begleitelement zu Interferenzen führen kann. Ein wichtiges Kriterium war erneut die homogene Verteilung des Füllstoffs in der Matrix, die mittels μ RFA-Elementverteilungsbildern und der LA-ICP-MS überprüft wurde. Aus den Ergebnissen dieser Versuche konnte abgeleitet werden, dass partikuläres Silberchlorid nicht homogen in den Lack eingearbeitet werden konnte, wobei dies nicht nanopartikulär, sondern mit einer Größe von einigen Mikrometern vorlag.

In einem weiteren Teilbereich der Forschung befasste sich DREYER [25] mit der Präparation und Charakterisierung aluminium-, eisen- und magnesiumhaltiger Schichten, die z.B. als Referenzmaterial für eine 3D- μ RFA eingesetzt werden sollten. Für die Präparation wurden Schichten mit nanopartikulärem Füllstoff verwendet. Durch die Verbesserung des Dispersionsprozesses konnten homogene Schichten hergestellt werden.

In einem weiteren Abschnitt ihrer Dissertation wurden unterschiedliche Netz- und Dispergieradditive zur Verbesserung der Homogenität von nanopartikulärem Aluminiumoxid sowie zur Abschwächung des Co-Flokkulationsverhaltens von Eisen- und Kupferoxid erprobt. Hierbei konnte für beide Lacksysteme gezeigt werden, dass die Additive einen entscheidenden Einfluss auf die homogene Einarbeitung fester Füllstoffe haben.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Referenzmaterialien

Referenzmaterialien sind für analytische Fragestellungen und Laboratorien ein unverzichtbares Mittel um die Richtigkeit sowie die Zuverlässigkeit einer Methode und die Messunsicherheit von Analyseverfahren zu bestimmen.

Im ISO-GUIDE 30 – 35 [26] [27] sind u.a. die Begrifflichkeiten, die Anwendbarkeit und die Herstellung sowie die Anforderungen an ein Referenzmaterial definiert. Dieser Leitfaden beschreibt das Verständnis und die normativen Anforderungen an ein Referenzmaterial, zu welchen sich die 162 Mitgliederstaaten der INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) verpflichtet haben. Umgesetzt wurden die ISO-GUIDES u.a. in der DIN EN ISO 17034 [28]. Die Bedeutung eines Referenzmaterials wird im Zusammenhang mit der Akkreditierung von Laboratorien deutlich. So ist der Einsatz von zertifizierten Referenzmaterialien im Rahmen der Qualitätssicherung in nach DIN EN ISO/IEC 17025 [29] akkreditierten Laboratorien verpflichtend vorgeschrieben. Die Relevanz von Referenzmaterialien wird auch durch die stetig fortschreitenden Entwicklungen neuer Analysemethoden vorangetrieben, da eine Vielzahl der modernen Analyseverfahren nicht zu den Absolut- sondern zu den Relativverfahren zählen. Zu den Absolutverfahren zählen u.a. die Gravimetrie sowie die Volumetrie, wobei zwischen dem Analyten und einer weiteren physikalischen Messgröße wie z.B. dem Gewicht oder einem Stromfluss ein bekannter Zusammenhang bestehen muss. Meist kann dieser Zusammenhang durch einen festen Faktor beschrieben werden, wodurch die Bestimmung der geforderten Kenngröße einer unbekannt Probe ermöglicht wird. Im Gegensatz hierzu benötigen Relativverfahren zur Quantifizierung einer Probe Kalibrationsstandards einer bekannten Konzentration. Erst die Kalibration ermöglicht das Aufstellen eines u.a. mathematischen Zusammenhangs zwischen der Analytkonzentration und z.B. der Intensität eines Analysegerätes.

Neben den oben genannten Einsatzgebieten werden u.a. von der BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM) noch weitere Anwendungsgebiete für Referenzmaterialien aufgezählt. Hierzu zählen sowohl die Kalibration von Messgeräten als auch die Validierung von neuen Messverfahren. [30] Abbildung 3.1 gibt darüber hinaus einen Überblick über die unterschiedlichen Anwendungsgebiete von Referenzmaterialien.

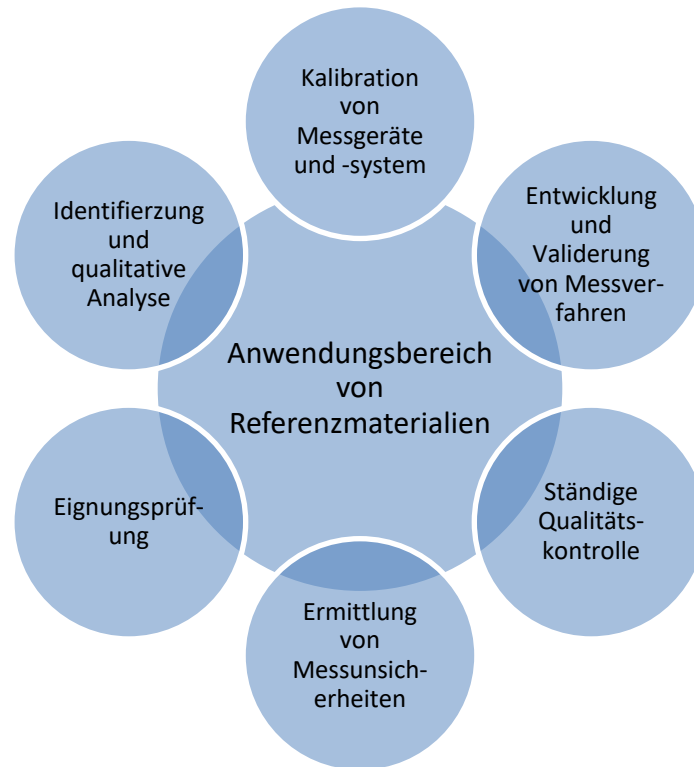


Abbildung 3.1: Überblick über die Anwendbarkeit von Referenzmaterialien nach den Richtlinien der BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG. [30]

Ferner werden Referenzmaterialien nach dem ISO-GUIDE 30 [26] sowie in den entsprechenden DIN-Normen in zwei Kategorien, zum einen dem Referenzmaterial und zum anderen dem zertifizierten Referenzmaterial (ZRM), unterteilt. [24]

Zertifiziertes Referenzmaterial: „[...] *Ein zertifiziertes Referenzmaterial ist ein Referenzmaterial mit einem Zertifikat, in dem unter Angabe der Unsicherheit und des zugehörigen Vertrauensniveaus ein oder mehrere Merkmalswerte auf Grund eines Ermittlungsverfahrens zertifiziert sind, mit dem die Rückführbarkeit der Werte auf eine genaue Realisierung der Einheit erreicht wird [...]*“¹

Zertifizierte Referenzmaterialien werden von den nationalen und internationalen Behörden, wie der NIST in den USA oder der BAM in Deutschland, vertrieben.

Referenzmaterial: „[...] *Ein Referenzmaterial ist ein Material oder eine Substanz von ausreichender Homogenität, von dem bzw. der ein oder mehrere Merkmalswerte so genau festgelegt sind, dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Beurteilung von Messverfahren oder zur Zuweisung von Stoffwerten verwendet werden können [...]*“¹

Bei dem Vergleich beider Definitionen werden drei wesentliche Unterschiede zwischen einem zertifizierten und einem nicht zertifizierten Referenzmaterial deutlich. Zum einen muss im Falle eines ZRM's stets eine Messunsicherheit auf dem Zertifikat angegeben werden. Zum anderen muss eine Stellungnahme zu der metrologischen Rückführbarkeit angebracht

¹ BAM [30]

werden. Des Weiteren muss die Bestimmung des Merkmalswertes mit einer validierten Methode durchgeführt worden sein.

Über die beiden genannten Kategorien hinaus können in vielen Publikationen zwei weitere Bezeichnungen für Referenzmaterialien gefunden werden. Zum einen die matrixangepassten Referenzmaterialien (MRM) und zum anderen *inhouse* Referenzmaterialien. Wie in der Einleitung beschrieben, hat die Matrix bei einer Vielzahl von Analysetechniken einen entscheidenden Einfluss auf die Messergebnisse. Um den Matrixeinfluss bei einer Analyse zu berücksichtigen, ist es daher notwendig, matrixangepasste Standards zu verwenden. Bei MRM's wird bereits bei der Entwicklung bzw. der Herstellung des Materials auf eine gleiche oder vergleichbare Matrix der Referenz und der zu analysierenden Probe geachtet.

In die letzte Kategorie fallen die sog. *inhouse* Referenzmaterialien. Sie wurden erstmalig durch den ISO-GUIDE 80 [31] in einer internationalen Norm beschrieben. *Inhouse* Referenzmaterialien bieten Laboratorien die Möglichkeit, laborintern ein Referenzmaterial herzustellen, wenn kein entsprechendes Referenzmaterial zur Verfügung steht, das für die zu analysierenden Proben geeignet ist. Durch den Einsatz des hergestellten Referenzmaterials soll Laboratorien die Möglichkeit gegeben werden, für laborinterne Routineanalysen die Präzision sowie die Richtigkeit zu bestimmen. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass das Anforderungsspektrum für die Herstellung eines *inhouse* Referenzmaterials dem Anforderungsumfang eines ZRM's entspricht. Der ISO GUIDE 30 - 35 [26] gibt diesbezüglich einen näheren Überblick über die geforderten Eigenschaften, wie die Homogenität, die Stabilität, die Lagerung und die Rückführbarkeit.

Die Homogenität stellt einen wichtigen Parameter bei der Herstellung der Referenzmaterialien, als welche die im Folgenden präparierten polymeren Schichten verwendet werden sollen, dar. Die Anforderungen an das Material variieren je nach Anwendung, verwendeter Messmethode, Messparametern und dem zu analysierenden Element, daher ist diese Begrifflichkeit in den Guides nicht konkret formuliert. Aufgrund der vorliegenden Definition wird im normativen Bereich kein exakter Wert, z.B. ein RSD-Wert für die Beurteilung der Homogenität genannt. Vielmehr können die erhaltenen Werte der Homogenitätsüberprüfung lediglich für einen Vergleich innerhalb einer Methode bzw. für die Erstellung einer Reihenfolge mit aufsteigender oder sinkender Homogenität bzw. Heterogenität verwendet werden.

Um dennoch einen exakten Wert für die Beurteilung der Homogenität festlegen zu können, müsste ein zertifiziertes Referenzmaterial mit der jeweiligen Messmethode analysiert werden. Hierfür würde sich z.B. der oben vorgestellte Standard BAM H010 für die RFA anbieten. In den letzten Jahren haben sich sowohl das Spektrum als auch die Anwendungsgebiete der Referenzmaterialien stark erweitert und die Anzahl der ZRM steigt stetig an. Dies gilt auch für das Gebiet der polymeren Referenzmaterialien. Hierbei sind sowohl ZRMs als auch im Rahmen von Publikationen *inhouse* Referenzmaterialien hergestellt worden.

Tabelle 3.1 soll einen Überblick über ausgewählte Referenzmaterialien auf Polymerbasis bzw. für die Analyse polymerer Schichten geben. An dieser Stelle muss jedoch vorweggestellt werden, dass es sich lediglich um einen kurzen Ausschnitt handelt und nicht um eine vollständige Aufführung, da dies über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde. Die vorgestellten Materialien wurden aufgrund ihres Basismaterials, der Herstellung als Schichtsystem oder ihres Einsatzgebietes bzw. dem empfohlenen Analyseverfahren ausgewählt.

Tabelle 3.1: Übersicht über ausgewählte Referenzmaterialien (zertifiziert, matrixangepasst und *inhouse*)
Referenzmaterialien auf einer polymeren Basis für die Schichtdickenanalyse sowie für den Einsatz als Referenzmaterial zur Konzentrationsbestimmung in biologischen Matrices bzw. leichten organischen Matrices. (Vgl. Stein [32])

Jahr	Elemente	Polymerbasis	Zustand	Quelle	Verfügbar als
1983	Pb, Zn, Cr, Ti, Cd, K, P, Si	Gelatine	Filme auf Polyesterfolien im unteren μm -Bereich	PAVEL ET AL. [17]	*
1987	18 Metalle zwischen Ti bis Pb	Gelluloseaceto- propionat und -burat	Trockenfilme im mittleren μm - Bereich	DZUBAY ET. AL. [33]	*
1994	Cd	Polyethylen	Bulkmaterial	PAUWELS ET. AL [34]	*
1997	Cd	Polyethylen	Dünnschichtfilme in Quarzglas-tabletten	SIMMROSS ET AL. [35]	*
1997	Si, Pb	Aktivkohlepulver	Kohleschicht auf PTFE- Membranfilter	IWATSUKI ET AL. [23]	*
2000	As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se	Alkydharz- basislack	Einzel-schichten	ROPER ET AL. [36]	CRM 620, CRM 623
2001	As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S	HDPE	Granulate	LAMBERTY ET. AL. [37]	ERM-EC 680 (k), ERM-EC681(k)
2001	As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se	Alkydharz- basislack	Einzel-schichten	QUEVAUVILLER ET. AL [38]	CRM 620, CRM 623
2003	V, Cr, Co, Ge, Ni, Sb	Polyester bzw. Polyurethan	mm-dicke Folie auf Glas- substrat	NAKANO ET. AL. [15]	*
2006	Hg	Polyester	Tablettenform	NAKANO ET. AL. [39]	*
2007/ 2009	Cr, Cd, Hg, Pb	Acrylnitril- Butadien-Styrol- Terpolymer	Pucks, Granulate	MANS ET. AL. [40] [41]	BAM H010
2009	Rh, Y	PMMA	Dünnschicht	AUSTIN ET. AL. [13]	*
2009	Si, Zn	EPDM-Kautschuk		SCHAUMANN ET. AL. [42]	*

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über bisher hergestellte Schichtmaterialien auf Basis des UV-strahlenhärtenden Acrylatlacks.

Tabelle 3.2: Übersicht über Referenzmaterialien auf Basis des UV-strahlenhärtenden Acryllacks (vgl. Stein [32])

Jahr	Elemente	Polymerbasis	Zustand	Quelle	Verfügbar als
2011	Cu, Zn	Polyacrylat	Filme auf Polyesterfolien und Lackprüfkarten im unteren μm -Bereich	SCHAUMANN [23]	*
2013	Cu, Fe, Cr, Zn, Si, Ni,			SCHWARTZE [24]	*
2016	Fe, Cu, Al, Mg, Ag			DREYER [25]	*
2016	Ag, Pb, Li			THIELEKE [43]	*

* Nicht in den Referenzmaterialienkatalog aufgenommen

Dieser Übersicht können unter anderem auch Referenzmaterialien entnommen werden, welche als Bulk-Materialien vorliegen. Diese sind jedoch bei Anwendungen mit definierter Schichtdicke nur begrenzt einsetzbar. Daher wurde von SCHAUMANN [23] mit der Entwicklung und Herstellung von einem Referenzmaterial mit einer definierten Schichtdicke im μm -Bereich begonnen. Auf Basis dieser Forschung wurde das Material stetig weiterentwickelt und das Anwendungsgebiet z.B. durch SCHWARTZE [44] und THIELEKE [43] erweitert.

3.2 Lackformulierungen

Nach DIN EN ISO 4618 [45] werden Beschichtungsstoffe sowohl als ein flüssiges, aber auch als ein pasten- oder auch pulverförmiges Produkt definiert, das auf ein Substrat jedweder Art aufgebracht werden kann. Dabei werden eine schützende, dekorative oder eine spezielle Eigenschaft angestrebt. Unter den Begriff des Beschichtungsstoffes fällt auch der Begriff des Lackes, der als historisch gewachsene Bezeichnung, für gut verlaufende Beschichtungen die, z.B. eine farbige oder dekorative Eigenschaft aufweisen, noch heute verwendet wird. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichtsysteme fallen aufgrund ihrer spezifisch eingestellten Eigenschaften unter den letzten von der DIN vorgestellten Verwendungszweck.

Allgemein können Beschichtungsstoffe auf unterschiedliche Art und Weise eingeteilt werden. So ist eine Einteilung anhand der Funktion, des Verwendungszwecks, der Art des Filmbildners bzw. des Filmbildungsprozesses, der Verarbeitungstechnik oder der Umweltverträglichkeit möglich. [46] Da für die Entwicklung und Herstellung von Referenzmaterialien auf Basis eines Glanzlackes mit einer variablen Schichtdicke die verwendete Applikationsmethode entscheidend ist und diese u.a. durch den Filmbildungsprozess beeinflusst wird, soll an dieser Stelle eine Einteilung auf Grundlage des Filmbildungsprozesses vorgenommen werden. (Abbildung 3.2)

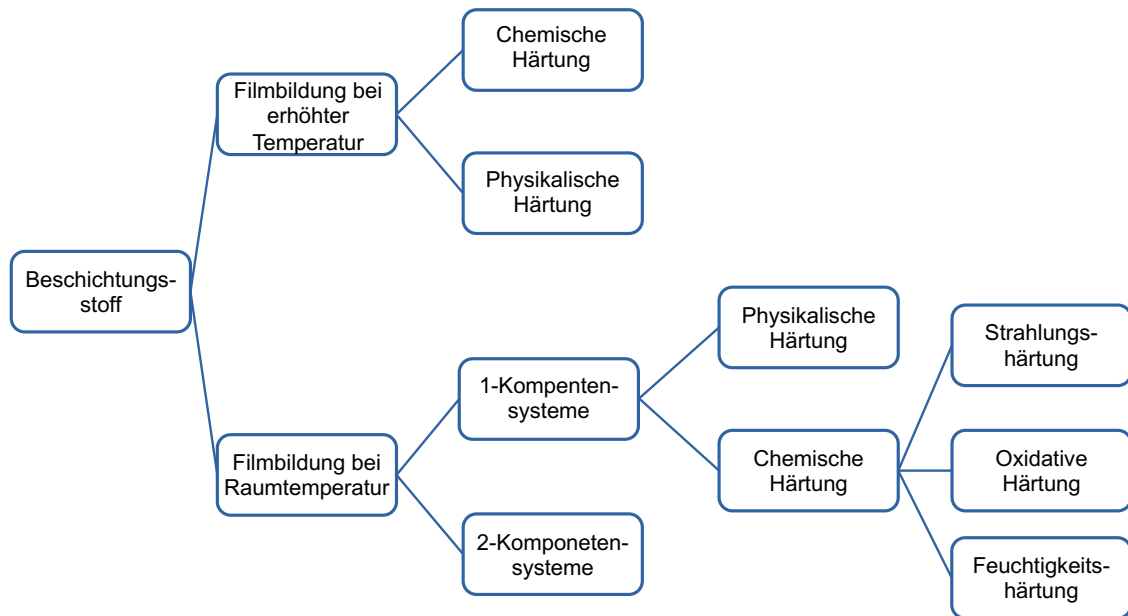


Abbildung 3.2: Darstellung der gängigen Systematiken bei der Filmbildung von Beschichtungsstoffen. [45]

Wie aus der Abbildung 3.2 ersichtlich wird, kann die Filmbildung von Beschichtungsstoffen durch unterschiedliche Mechanismen realisiert werden. Im Falle einer Filmbildung unter einer erhöhten Temperatur können mögliche Lösemittelbestandteile aus der Beschichtung austreten, welches zu einer Konzentrationserhöhung des jeweiligen Analyten in dem angestrebtem Referenzmaterial führen würde. Ein Zwei-Komponenten-System kann ebenfalls nicht eingesetzt werden, da dieses nach dem Zusammenführen beider Bestandteile in einer vorgegebenen Zeit aushärten würde. Für die Einbringung von Pigmenten oder Füllstoffen sind meist mehrere Dispergier- und Mischungsschritte notwendig. Nach vermengen beider Komponenten, beginnt der Aushärteprozess, so dass u.a. die Viskosität des Systems mit voranschreitender Zeit verändert wird, wodurch die Verarbeitung erschwert wird. Der Lackansatz härtet vollständig aus, sodass für jede Herstellung ein neuer Ansatz präpariert werden und im Anschluss erneut vollständig charakterisiert werden müsste, was einen erhöhten Ressourceneinsatz zur Folge hätte. Des Weiteren sind beide genannten Verfahren für Versuche im Labormaßstab aufgrund ihrer Komplexität nicht ohne erhöhten Aufwand umsetzbar. Daher ist die Verwendung eines 1-Komponenten-Beschichtungssystems diesen vorzuziehen. Jedoch muss auch hier der Aushärteprozess kritisch hinterfragt werden. [23] [24]

Physikalisch trocknende Lackformulierungen härten allein durch die Abgabe von Lösemitteln aus, sodass es nicht zu einer Vernetzung innerhalb des Polymers kommt. Dies ist jedoch für die spätere Anwendung als Referenzmaterial von Nachteil, da sich zum einen die Elementkonzentration in dem System bei der Aushärtung ändert und damit die Bestimmung der realen Konzentration erschwert wird, zum anderen kann es, aufgrund der fehlenden Vernetzung, bei der Herstellung von Multischichtverfahren zu einem An- oder Ablösen der unteren Schicht kommen, so dass im Endeffekt eine Durchmischung der Schichten stattfinden würde.

Im Falle einer chemisch induzierten Aushärtung kann zwischen drei unterschiedlichen Verfahren unterschieden werden. Hierzu zählen die Oxidative-, Feuchtigkeits- und Strahlungshärtung. Bei einer oxidativen Aushärtung findet die Vernetzungsreaktion durch eine chemische Reaktion an dem Doppelbindungssystem des Lackes mit dem Luftsauerstoff statt. Hierfür werden meist Metallsalze als Katalysatoren eingesetzt. Die Metallsalze würden in dem späteren Referenzmaterial ebenfalls auftreten und könnten einen störenden Einfluss auf die Analyse haben. Des Weiteren müsste die Herstellung der Lackformulierungen, sollte zu einem späteren Zeitpunkt eine erneute Dispersion möglich sein, unter Inertgas stattfinden. [23] [46]

Strahlenhärtende Lacke zeichnen sich durch eine Vielzahl von Vorteilen für das angestrebte Referenzmaterial aus. Diese Art der Lackformulierung härtet aufgrund von UV-induzierten Vernetzungsreaktionen schnell und irreversibel aus. Diese Art des Filmbildungsprozesses ist besonders für die Herstellung von Multischichtsystemen sowie für die spätere Handhabung von entscheidendem Vorteil. Bei der Präparation eines Multischichtsystems wird ein An- bzw. Ablösen der ersten Schicht durch die zweite Schicht vermieden und eine Durchmischung der beiden Schichten verhindert. Weiterhin ist der Umgang mit diesen Lacken auch im kleineren Labormaßstab praktikabel. [23] Der entscheidende Vorteil der UV-strahlenhärtenden Lacke gegenüber anderen Lackarten besteht darin, dass es sich um eine lösemittelfreie Lackformulierung handelt. Somit unterliegt die Polymermischung weder während des Herstellungsprozesses noch während der späteren Lagerung einer Abnahme eines Lackbestandteils, wodurch eine Veränderung (Aufkonzentrierung) des Massenanteils des Analyten herbeigeführt werden würde.

Durch SCHAUMANN [23] konnte gezeigt werden, dass strahlenhärtende Lackformulierungen für die angestrebte Herstellung von Referenzmaterialien aufgrund ihrer Verarbeitungsweise sowie ihrer Handhabung gut geeignet sind. Daher werden im Folgenden die Eigenschaften dieses Beschichtungssystems näher erläutert.

3.2.1 Lackrezeptur

Damit der verwendete Lack die gewünschten Eigenschaften für die Entwicklung bzw. Herstellung von Referenzmaterialien aufweist, ist eine entsprechende Lackrezeptur zu entwickeln. Daher müssen zu Beginn der Herstellung die Frage- bzw. Problemstellung sowie die an den Lack gestellten Eigenschaften genau definiert werden. Hier hat sich die statistische Versuchsplanung als zielführend erwiesen. In Abbildung 3.3 ist eine vereinfachte Darstellung der Versuchsplanung dargestellt.

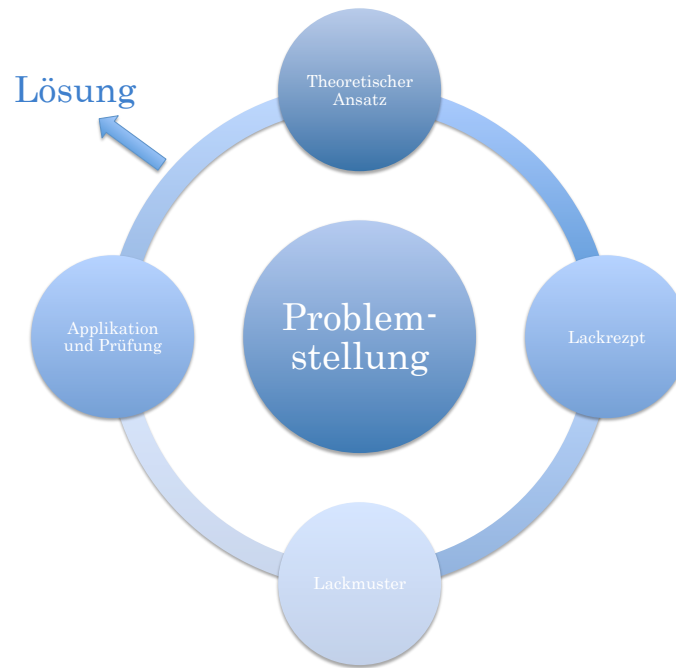


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Entwicklungsprozesses für die Herstellung einer Lackrezeptur. [46]

Dabei ist u.a. festzulegen, welche Eigenschaften (z.B. Material, Viskosität) das Ausgangspolymer aufweisen soll, oder welche Additive für die Herstellung benötigt werden. Nachdem diese Anforderungen definiert und festgehalten wurden, wird ein Lackansatz mit allen Komponenten erstellt, aus dem im Anschluss eine Lackrezeptur abgeleitet werden kann. Das Lackrezept wird in einem (Lack-)Labor hergestellt und als Lackmuster auf ein Substrat etc. appliziert. Im Anschluss findet eine Prüfung der Beschichtung im Hinblick auf die definierten Eigenschaften statt, die abschließend entsprechend der Anforderungen bewertet werden. Das Lackrezept wird hierbei nach jedem Zyklus angepasst, bis ein Lackmuster mit den in der Fragestellung definierten Eigenschaften erstellt wurde. [46]

Für die Entwicklung einer geeigneten Lackrezeptur werden im Vorfeld wichtige Kenngrößen wie die Ölzahl (ÖZ), die Pigment-Volumenkonzentration (PVK) und die kritische Pigment-Volumen-Konzentration (KPVK) bestimmt.

Die Ölzahl ist als diejenige Menge an Lackleinöl definiert, die ein definiertes Pigmentvolumen tröpfchenweise und bis zum Erreichen des Netzpunktes absorbiert. Die Bestimmung der Ölzahl wird in DIN EN ISO 784-10 [47] beschrieben. Jedoch ist der Übertrag der mit dem Lackleinöl bestimmten Ölzahl auf das jeweilige Bindemittel nur bedingt möglich, da die Bindemittel u.a. eine andere Dichte als das Lackleinöl aufweisen. Neben der Bestimmung der Ölzahl mittels Lackleinöl wird in der Literatur auch die Bestimmung über ein additivfreies Bindemittelgemisch beschrieben, wenn keine Zahlenwerte aus entsprechenden Tabellenwerken entnommen werden können. [46] Die Ölzahl wird hierbei nach Gleichung 3.1 berechnet.

Gleichung 3.1: Gleichung zur Berechnung der Ölzahl. [48]

$$\text{ÖZ} = \frac{\rho_{\text{Bindemittel}} \cdot 100 \cdot V_{\text{Bindemittel}}}{m_{\text{Füllstoff}}} \quad (3.1)$$

$\rho_{\text{Bindemittel}}$: Dichte Bindemittel in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $V_{\text{Bindemittel}}$: Volumen des Bindemittels in mL $m_{\text{Füllstoffe}}$: Masse des Füllstoffs in g

Die Pigment-Volumen-Konzentration (PVK) stellt einen weiteren wichtigen Parameter bei der Entwicklung einer Lackrezeptur dar. Sie beschreibt das Verhältnis des Pigmentvolumens zu dem nicht-flüchtigen Anteil des Bindemittels bzw. des Trockenfilmvolumens und wird in Prozent angegeben. Zu dem Pigmentvolumen werden neben dem eigentlichen Pigment auch weitere Füllstoffe, die einer Lackformulierung hinzugesetzt werden, gezählt. [46] Die Berechnung der PVK ist in Gleichung 3.2 dargestellt und wird u.a. in der DIN ISO 4618 [45] beschrieben.

Gleichung 3.2: Formel zur Berechnung der Pigment-Volumen-Konzentration. [46]

$$\text{PVK} = \frac{\sum V_{\text{Füllstoffe}}}{\sum V_{\text{Gesamt volumen des nicht flüchtigen Anteils des Beschichtungssstoffes}}} \quad (3.2)$$

Die letzte hier aufgeführte Größe ist die kritische Pigment-Volumen-Konzentration (KPVK). Sie wird als die PVK definiert, bei der die Zwischenräume zwischen den einzelnen, sich nicht berührenden Pigmenten gerade noch mit dem Bindemittel gefüllt sind. Ist der Füllstoffanteil eines Beschichtungssystems so hoch, dass das Gesamtvolumen der Bindemittel gleich dem Volumen der Hohlräume zwischen den Pigmenten ist, gilt $\text{PVK} = \text{KPVK}$. [32] [46] Die KPVK wird nach Gleichung 3.3 berechnet.

Gleichung 3.3: Berechnung der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration. [46]

$$\text{KPVK} = \frac{100\%}{1 + \frac{\rho_{\text{Füllstoff}}}{\rho_{\text{Bindemittel}}} * \frac{\text{ÖZ}}{100}} \quad (3.3)$$

$\rho_{\text{Füllstoff}}$: Dichte des Füllstoffs in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\rho_{\text{Bindemittel}}$: Dichte Bindemittel in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ÖZ: Ölzahl in z.B. $\text{g}_{\text{Bindemittel}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{Pigment}}$

Neben den entsprechenden Filmbildnern, die wie oben beschrieben für die Art des Filmbildungsprozesses verantwortlich sind, handelt es sich bei einem Beschichtungssystem um eine Mischung unterschiedlicher Bestandteile. Zu diesen zählen u.a. Additive, Pigmente oder Füllstoffe sowie weitere Zusätze, die in definierten Mengen eingesetzt werden um spezielle Eigenschaften einzustellen. [45] Allgemein wird hier die Einteilung nach flüchtigen (Lösemitteln, Dispersionsmittel und flüchtigen Additiven) und nicht flüchtigen (Pigmente, Filmbildner und nicht flüchtige Additive) Bestandteilen vorgenommen. In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Bestandteile vorgestellt.

3.2.2 Strahlenhärtende Lackformulierungen auf Acrylat-Basis

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einer strahlenhärtenden Lackformulierung auf Acrylat-Basis gearbeitet, daher wird im Folgenden ein kurzer Überblick über diese Art der Lackformulierung gegeben.

Die Gruppe der strahlenhärtenden Lacke gehört zu den lösemittelfreien Lacksystemen. Sie bestehen meist aus niedermolekularen Systemen die, auch ohne die Zugabe eines weiteren Lösemittels flüssig vorliegen und daher ohne eine vorherige Präparation verarbeitet werden können. Durch die Möglichkeit, auf ein Lösemittel zu verzichten, haben diese Lackformulierungen den Vorteil, dass die Elementkonzentration über die Zeit stabil bleibt, wodurch die Bestimmung der realen Elementkonzentration erleichtert wird. Des Weiteren kommt es erst bei der Bestrahlung mit UV-Licht (100 nm – 400 nm) zu einer Aushärtung der Lackschicht, was die geplante Verarbeitung erleichtert. Bei der stattfindenden Vernetzung handelt es sich zudem um eine irreversible Vernetzung. [46] [49] Dies ermöglicht die Herstellung von Multischichtsystemen, da die erste Schicht nicht durch die zweite applizierte Schicht an – bzw. abgelöst wird.

Die Filmbildner bestehen in diesem Fall aus reaktiven, polymerisierbaren Oligomeren, die eine Doppelbindung aufweisen. Neben dem Bindemittel sind der Lackformulierung weitere Bestandteile zugefügt. Da die Oligomere über eine vergleichsweise hohe Viskosität verfü-

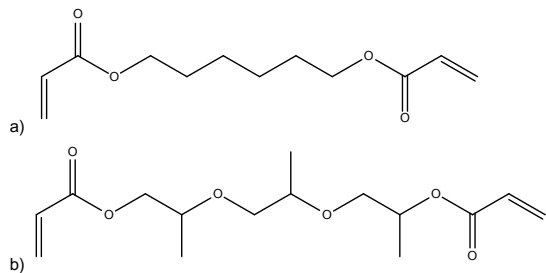


Abbildung 3.4: Strukturformeln von Reaktivverdünnern.

HDDA (a) und TPGDA (b) wie sie in dem verwendeten Lacksystem eingesetzt werden.

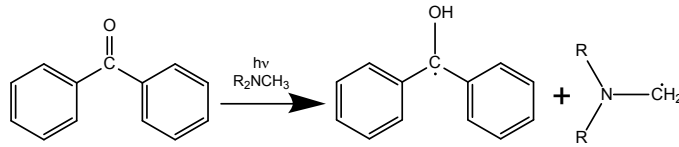
gen, werden diese mit Reaktivverdünnern versetzt. Durch die Reaktivverdünner kann die Viskosität für eine optimale Verarbeitung eingestellt werden. Zu den klassischen Reaktivverdünnern zählen das Hexandiol diacrylat (HDDA) und Tripropylene Glykol Diacrylat (TPGDA) (Abbildung 3.4 a – b). Beide Reaktivverdünner stellen lösemittelfreie Verbindungen dar, sodass

es sich auch weiterhin um eine lösemittelfreie Lackformulierung handelt. Weitere Bestandteile sind Photoinitiatoren und Photosensibilisatoren, die Radikale für die Filmbildung liefern. In dem System werden diese eingesetzt, da die Energie der verwendeten UV-Strahlung (200 nm – 400 nm) nicht für einen direkten Reaktionsstart ausreicht. Die Arbeit mit höher energetischer Strahlung (< 200 nm) wäre jedoch ebenfalls nicht erfolgreich, da diese Strahlung lediglich in die oberen molekularen Schichten des applizierten Filmes eindringen würde. Die oberen Schichten würden entsprechend aushärten, jedoch würde es nicht zu einer vollständigen Aushärtung über die gesamte Filmdicke kommen. Ein häufig eingesetzter Photoinitiator ist das Benzophenon. Bei Benzophenon handelt es sich um einen α -Spalter, welcher durch UV-Licht Einwirkung durch eine Norrish-Typ 1 Reaktion Radikale bildet. [46] [50]

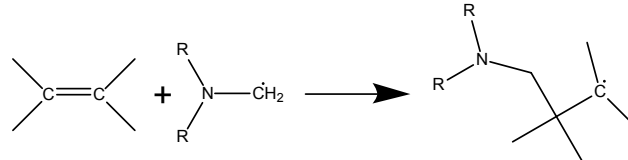
Im Allgemeinen handelt es sich bei dem Aushärtprozess strahlenhärtender Lackformulierungen um eine radikalische Polymerisation. Durch die Einwirkung der UV-Strahlen werden die Photosensibilisatoren und/oder Photoinitiatoren durch die Lichtabsorption in einen angeregten Zustand überführt. Durch eine Fragmentierung der Photoinitiatoren werden Radikale gebildet. Bei radikalischen Polymerisationen wirkt Luftsauerstoff als Inhibitor, da es sich bei

Sauerstoff um ein Diradikal handelt. [46] [50] Sowohl der Prozess der Fragmentierung als auch der Sauerstoffinhibierung ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

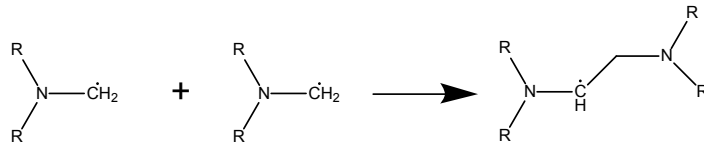
1. Schritt: Bildung eines Radikals mit Benzophenon und einem tertiären Amin



2. Schritt: Kettenwachstum am Beispiel von reaktiven Doppelbindungen eines Acrylates



3. Schritt: Kettenabbruch



Sauerstoffinhibierung

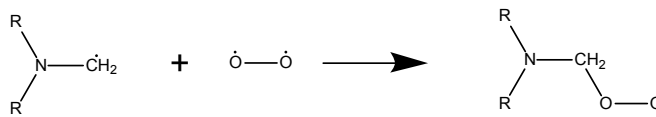


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Mechanismus' der radikalischen Polymerisation.

Darstellung am Beispiel eines kombinierten Photoinitiators Benzophenon mit tertiärem Amin (1-3) sowie der Sauerstoffinhibierung (4) dieses Prozesses. (vgl. Stein [32])

Die gebildeten Radikale reagieren in einem weiteren Schritt mit den ungesättigten Gruppen des Acrylatlacks und starten hierdurch die radikalische Polymerisation. In Abbildung 3.6 ist der schematische Aufbau eines UV-strahlenhärtenden Acrylatlacks gezeigt. Im Gegensatz zu den klassischen Acrylatlacken verfügen UV-strahlenhärtende Lacke noch über polymerisierbare Doppelbindungen, die bei der Reaktion mit den gebildeten Radikalen weitergehend vernetzt werden. [24] [46]

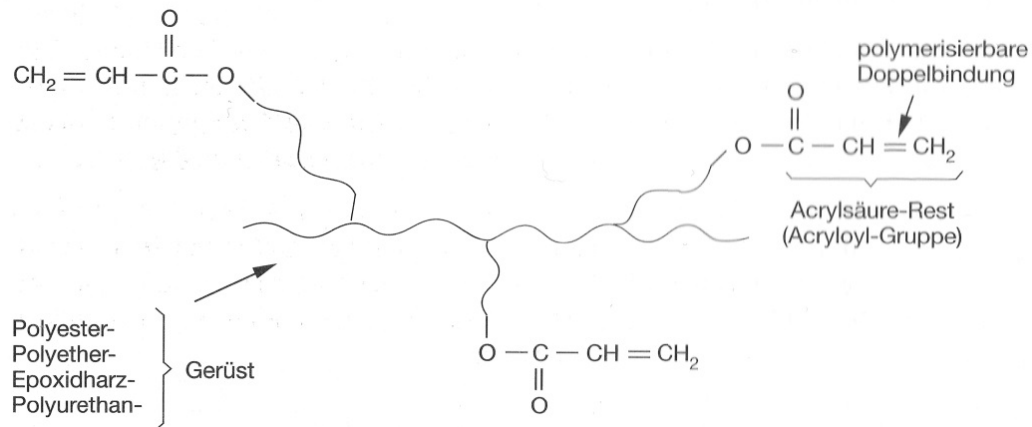


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung und Strukturbeispiel eines strahlenhärtenden Acrylatharzes. [24]

Für diese Reaktion können ebenfalls unterschiedliche Stufen beobachtet werden. Hierzu zählen die Startreaktion (Radikalbildung), das Kettenwachstum und der Kettenabbruch, entweder durch eine Rekombination oder durch eine Disproportionierung. [46]

3.2.3 Additive

Nach DIN 55 945:2016-03 [50] [51], werden Additive als eine Substanz definiert, welche einem Beschichtungsstoff in einer geringen Menge hinzugesetzt wird, um diesem oder der hieraus herzustellenden Beschichtung spezifische Eigenschaften zu verleihen. Hierzu zählt u.a. die verbesserte Wechselwirkung zwischen dem Bindemittel und dem Füllstoff oder eine Reduktion der Schaumbildung bzw. eine verbesserte Entschäumung. Abbildung 3.7 gibt einen kurzen Überblick der meist verwendeten Additivgruppen.

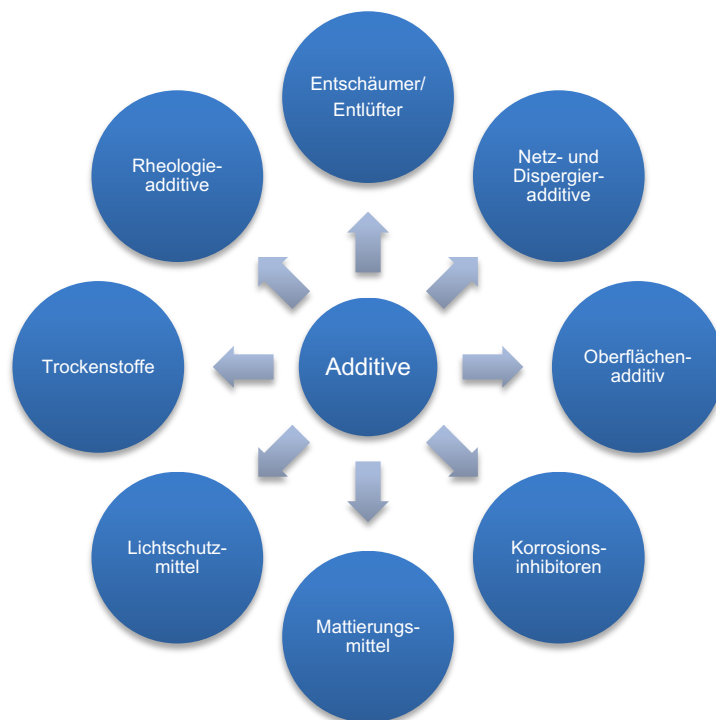


Abbildung 3.7: Übersicht über die meist eingesetzten Additivklassen. [52]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit spezifischen Additivgruppen, den Entschäumern/Entlüftern, den Netz- und Dispergier- sowie den Oberflächenadditiven, gearbeitet. Daher werden im Folgenden diese drei Additivklassen näher betrachtet.

3.2.3.1 Entschäumer/Entlüfter

Die Entschäumung und Entlüftung einer Lackformulierung sind zwei Prozesse, die eng miteinander verbunden sind, daher sollen beide an dieser Stelle in einem Zusammenhang betrachtet werden. [52]

Im Vorfeld dieser Betrachtung muss der Begriff des Schaumes sowie dessen Entstehung näher erläutert werden. Da in der vorliegenden Arbeit mit einem flüssigen Ausgangsmaterial gearbeitet wurde, wird von einem flüssigen Schaum gesprochen. Im Gegensatz zu einem festen Schaum, der durch spezielle Herstellungsverfahren produziert wird (z.B. Bauschaum, Dämmschaum), ist der flüssige Schaum ein oft unerwünschtes Nebenprodukt des Herstellungsprozesses, der sowohl bei der Verarbeitung aber vor allem bei der späteren Applikation störend ist. So entstehen durch Schaum nicht nur optische Fehlstellen, sondern auch die Schutzwirkungen von z.B. Korrosionsschutzbeschichtungen, werden durch diese Fehlstellen geschwächt bzw. aufgehoben. [32] [52] [1]

Die Schaumbildung kann z.B. durch den Dispersionsprozess oder durch die verwendete Applikationstechnik eingetragen werden. Bei den Dispersionsschritten kommt es zu dem Eintrag von Gas bzw. Luft in die Lackformulierung, sodass eine Dispersion aus Gas und der Flüssigkeit entsteht. Die gebildeten Gasblasen steigen nach ihrer Entstehung an die Oberfläche auf. Die Geschwindigkeit v hängt hierbei von den Radius r der Gasblase sowie der Viskosität η der Flüssigkeit ab und kann durch das Gesetz von STOCKS beschrieben werden (Gleichung 3.4). [52] [1] [53]

Gleichung 3.4: STOCK'sches Gesetz. [1] [53]

$$v \sim \frac{r^2}{\eta} \quad (3.4)$$

r : Radius v : Geschwindigkeit η : dynamische Viskosität

Aus dem dargestellten Zusammenhang kann abgeleitet werden, dass je viskoser eine Flüssigkeit ist, desto geringer ist die Aufstiegs geschwindigkeit der Gasblasen an die Oberfläche. In einer reinen Flüssigkeit ist der Schaum jedoch nicht stabil und würde nach Erreichen der Oberfläche implodieren. Jedoch kommt es bedingt durch die Zusammensetzung von Mehrkomponentensystemen oft auch zu dem Eintrag von oberflächenaktiven Substanzen wie Tensiden, die zu einer Stabilisierung des Schaumes beitragen. Aufgrund dessen lagern sich Tensidmoleküle an der Grenze zwischen Luft und Flüssigkeit an, wodurch die Grenzflächen spannung herabgesetzt und die Gasblase stabilisiert wird (Abbildung 3.8 links). Durch den Einsatz von Entlüftern kann besonders der Aufstieg von Mikroschäumen beschleunigt wer-

den, indem es zu einer Koaleszenz der kleinen Gasblasen kommt. Ebenfalls verdrängt der Entlüfter, meist eine unpolare Substanz bzw. ein Stoff, der lacklöslich ist, eingetragene Tenside von der Blasenoberfläche, wodurch ebenfalls die Aufstiegs geschwindigkeit erhöht wird. [32] [52] [1] [53, 54, 55] Da die Tensidmoleküle ebenfalls an der Oberfläche angelagert sind, bildet sich bei dem Aufstieg der Gasbläschen eine Lamellenstruktur aus. Bei Entschäumern handelt es sich um Verbindungen mit einer niedrigen Oberflächenspannung, die für eine optimale Wirkungsweise in dem Lack so gut wie unlöslich sein müssen. [1] [52] Des Weiteren müssen sie sowohl einen positiven Eindringkoeffizienten aufweisen, d.h. dass Entschäumerteilchen in die Lamellen eindringen können, als auch über einen positiven Spreitungskoeffizienten verfügen, d.h. dass der Benetzungswinkel nach der YOUNG-Gleichung (Gleichung 3.5) $< 90^\circ$ ist. Diese Bedingungen sind notwendig, damit das Entschäumermolekül in die Lamellen eindringen und diese auflösen kann (Abbildung 3.8 rechts). Durch den Einbau eines Entschäumertropfens und in Verbindung mit dem Drainage-Effekt, der das Abfließen der Flüssigkeit aus der Lamellenstruktur beschreibt, steigt der Kapillardruck bis zum Erreichen eines kritischen Punktes an. An diesem Punkt kommt es im Anschluss zu einer Implosion der gebildeten und durch die Tenside stabilisierte Gasblase. [1]

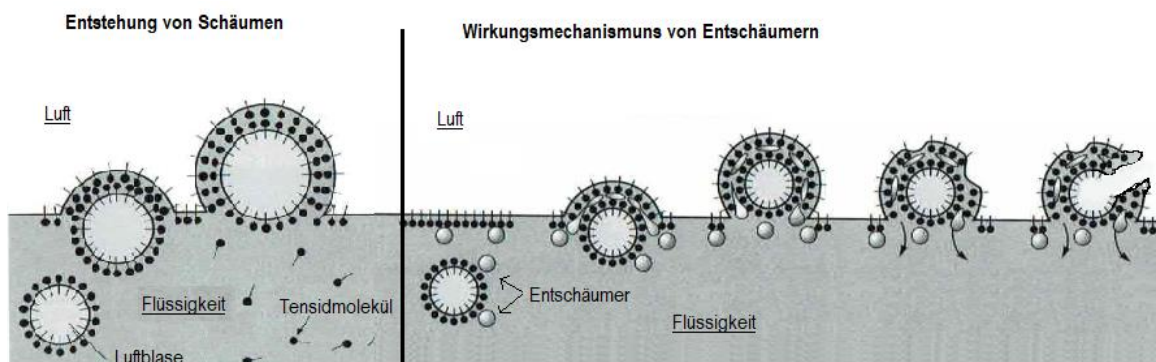


Abbildung 3.8: Darstellung der Schaumbildung und des Wirkmechanismus von einem Entschäumer. Links: Schematische Darstellung der Bildung von Schäumen in einer Flüssigkeit. Rechts: Schematische Darstellung des Wirkmechanismus' eines Entschäumers (nach HEILEN ET AL. [52], modifiziert durch STEIN). [32]

3.2.3.2 Netz- und Dispergieradditive

Die gleichmäßige und feine Verteilung von Pigmenten bzw. Füllstoffen in einer Lackformulierung stellt im Rahmen dieser Arbeit einen bedeutenden Parameter bei der Lackherstellung dar. Die unzureichende Verteilung hat die Bildung von Flokkulaten oder BÉNARD-Zellen, sowie weiterer Farbfehler zur Folge. Um in pigmenthaltigen Lackformulierungen eine optimale Verteilung und Stabilisierung der feinen Pigmente zu gewährleisten, werden daher Netz- und Dispergieradditive eingesetzt. Sie erfüllen die Funktion, die eingebrachten Pigmente zu benetzen und nach der Dispersion zu stabilisieren. Dieser Prozess lässt sich allgemein in drei Phasen unterteilen. Zum ersten mit der Durchfeuchtung bzw. Benetzung des Pigments, im zweiten Schritt mit dem Aufbruch der Pigmentagglomerate bzw. -aggregate und in einem letzten Schritt werden die zerkleinerten Pigmente stabilisiert. [52] [1] [54]

Für die Durchfeuchtung der Pigmente werden Netzadditive hinzugegeben, die u.a. die Grenzflächenspannung herabsetzen und somit die Benetzung durch das Bindemittel begünstigen. Weiterhin kommt es durch die Verwendung eines Netzadditives zu einer Reduktion des Kontaktwinkels (näht sich 0 an). Auch dies hat einen positiven Einfluss auf die Durchfeuchtung der Partikel. [1] [52] [54]

Oftmals weisen Netzadditive hierbei eine Tensidstruktur auf, die sowohl über ein unpolares Ende als auch über ein polares Ende, das entweder anionisch oder nichtionisch sein kann, verfügen. [54] An die Benetzung anschließend kommt es zu einer Zerkleinerung (Dispersionsprozess), die in Abschnitt 3.2.5 beschrieben wird.

Der letzte Schritt stellt die Stabilisierung der Füllstoffdispersion dar, um eine Reagglomeration der Partikel zu verhindern. Hier werden Dispergieradditive eingesetzt, die sich an die Füllstoffoberfläche binden und somit die Annäherung der Partikel untereinander verhindern. Grundsätzlich werden hierbei zwei unterschiedliche Mechanismen, die zum einen auf einer sterischen und zum anderen auf einer elektrostatischen Hinderung beruhen, unterschieden. [32] [52] [1]

Dispergieradditive, deren Funktionsweise auf einer sterischen Hinderung beruhen, werden häufig für lösemittelhaltige Lacke eingesetzt. Diese Additivart zeichnet sich durch einen Tensid-ähnlichen Aufbau aus, und weist daher zwei unterschiedliche Strukturmerkmale auf. Zum einen verfügen sie über eine sog. pigmentaffine Gruppe, die eine feste und dauerhafte Verankerung des Additivs an der Partikeloberfläche ermöglicht. Zum anderen verfügen sie über eine bindemittelaffine Gruppe, die borsten- oder kettenähnlich, möglichst weit in das Bindemittel hineinragt. Abbildung 3.9 a zeigt ein Partikel nach der Anhaftung des Additivs. Die Stabilisierung der Partikel erfolgt aufgrund von enthalpischen, osmotischen und entropischen Effekten. Nähern sich zwei Partikel einander an, kommt es zu einer Deformation der umgebenden Polymerschicht, welche zu einer Enthalpiezunahme führt. Des Weiteren kann ein osmotischer Effekt bei der Annäherung beobachtet werden, da das in dem Zwischenraum befindliche Lösemittel verdrängt wird, es entsteht ein Polymergradient. Ebenso wird die Beweglichkeit der Partikel durch die borstenartige Struktur der bindemittelaffinen Gruppe eingeschränkt. Dies hat einen Entropieverlust zur Folge. Die beschriebenen Effekte führen dazu, dass sich die Teilchen lediglich durch eine Energieaufnahme einander annähern können und eine Stabilisierung der dispergierten Partikel durch eine Energiebarriere erzielt werden kann. [52] [1]

Im Gegensatz zu der sterischen Stabilisierung basiert die elektrostatische Stabilisierung auf der Abstoßung gleicher Ladungsträger. Sie beruht auf den COULOM'schen Wechselwirkungen. Daher kann festgestellt werden, dass bei einer elektrostatischen Abstoßung, die größer als die VAN-DER-WAALS'schen-Anziehungskräfte ist, diese Art von Additiven die Dispersion gegen die Flokkulation stabilisieren. Das verwendete Additiv dissoziiert an der Partikelober-

fläche in einen kationischen Polymeranteil und ein anionisches Gegenion. Hierbei muss beachtet werden, dass das Additiv nicht fest an der Oberfläche gebunden vorliegt, sondern die Partikel als bewegliche Ionenwolke umgibt. In Abbildung 3.9 b ist der Aufbau der Ionenwolke um ein Partikel schematisch dargestellt. Die Reichweite der elektrostatischen Kräfte nimmt mit zunehmender Ionenladung und Ionenkonzentration ab, sodass es je nach Lacksystem und Füllstoff dennoch zu einer Flokkulation kommen kann. Anhand dieses Beispiels wird ersichtlich, dass der Einsatz von Additiven viele Vorteile mit sich bringt, jedoch der optimale Einsatzbereich erprobt werden muss. [52] [1] [54]

Eine Sonderform der Stabilisierung stellt die Kombination der beiden oben beschriebenen Mechanismen dar, die elektrosterische Stabilisierung. Additive, die auf diese Weise fungieren zeichnen sich dadurch aus, dass an dem Kettenende des bindemittelaffinen Endes eine zusätzliche Ladung angebracht ist. Auf diese Weise kommt es sowohl zu der Abstoßung aufgrund der räumlichen Anordnung aber auch zu der elektrostatischen Abstoßung. (Abbildung 3.9 c). [52] [1]

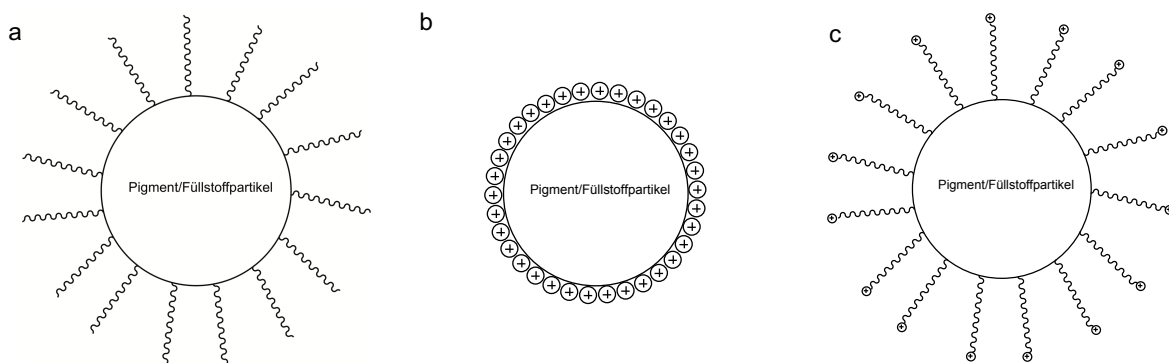


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Pigment- bzw. Füllstoff-Stabilisierungen in einem Polymer.

a) Sterische Stabilisierung b) elektrostatische Stabilisierung. c) elektrosterische Stabilisierung.

3.2.3.3 Oberflächenadditive

Unter dem Begriff des Oberflächenadditivs werden Additive verstanden, die zur Minimierung von Oberflächenfehlern oder -störungen wie einem schlechten Verlauf des Lackes, BÉNARD'schen Zellen oder Kraterbildung, eingesetzt werden. Eine der Hauptursachen für diese Störungen sind Unterschiede in der Oberflächenspannung zwischen der Partikeloberfläche und dem flüssigen Lackfilm. Die BÉNARD'schen Zellen, eine wabenförmige Oberflächenstörung, stellen hierbei zusammen mit einem schlechten Verlauf des Lackes die wichtigsten Phänomene dar. BÉNARD'sche Zellen werden während des Trocknungsvorganges ausgebildet. Bei der oberflächlichen Verdunstung des Lösemittels entstehen, durch den Aufstieg von lösemittelhaltigeren und damit auch viskoserem Lack, wirbelartige Strömungen innerhalb des Lackfilmes. Hierdurch liegt in der obersten Lackschicht eine größere Dichte als in den unteren Lackschichten vor, dass das Absinken aus der obersten in die darunter liegenden Schichten zur Folge hat. In pigmentierten Lacksystemen, können die Pigmente aufgrund der

auftretenden Strömungen mitgerissen werden, was zu einer Entmischung der Pigmente führt. Im Idealfall bilden sich hierbei sechseckige Wabenstrukturen aus. [52] [1] [55]

Eine weitere mögliche Oberflächenstörung tritt bei dem Verlauf des Lackfilms auf. Ein optimaler Verlauf ist notwendig um mögliche applikationsbedingte Unebenheiten (z.B. Rakelstreifen, Pinselspuren) ausgleichen zu können. Hierfür ist eine gleichmäßige Benetzung des Untergrundes ebenso wichtig wie eine niedrige Oberflächenspannung. Durch den Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen auf der gesamten Lackoberfläche kann die notwendige Oberflächenspannung erzeugt werden. Diese sollte während des Härtingsprozesses ebenfalls keinen Änderungen unterliegen, damit während des Aushärtens bzw. Trocknens des Lackfilms keine Spannungsgradienten entstehen. [52] [1] [55]

3.2.4 Füllstoffe

Ein weiterer Bestandteil von Lackformulierungen sind Füllstoffe bzw. Pigmente. Nach DIN EN ISO 18451-1 werden Füllstoffe als körniges oder pulverförmiges Material, das in dem Anwendungsmedium unlöslich ist, und zum Erreichen bzw. zum Beeinflussen bestimmter physikalischer Eigenschaften hinzugefügt werden, definiert. Pigmente werden nach dieser Norm als in dem Anwendungsmedium unlösliches Färbemittel definiert. Wie aus diesen Definitionen hervorgeht, hängt es von dem jeweiligen Anwendungsgebiet ab, ob eine eingebrachte Substanz als Füllstoff oder als Pigment bezeichnet wird. In der DIN EN ISO 4618 werden dazu eine Vielzahl von unterschiedlichen Pigmenten, wie z.B. Aluminium- und Eisenoxid-Pigmente näher definiert. Zu den bekanntesten Pigmenten zählen u.a. Titandioxid, als Weißpigment, oder Eisenhexacyanoferrat, als Eisenblau. [29] [45] Zusätzlich zu den fär-

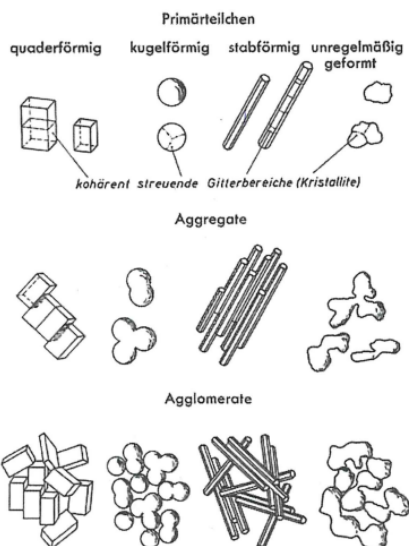


Abbildung 3.10: Unterschiedliche Morphologie von Primärteilchen, Agglomeraten und Aggregaten nach DIN EN ISO 18451-1. [57]

benden Eigenschaften, werden Füllstoffe zum Einstellen von physikalischen Eigenschaften eines Endproduktes beispielsweise zur Stabilisierung in ein Lacksystem eingebracht, z.B. Ruß in Kunststoffen oder Reifen.

Neben der chemischen Natur des jeweiligen Füllstoffes bzw. Pigments hat ebenfalls die Morphologie einen Einfluss auf die Farbstärke, das Deckvermögen, die Transparenz oder die physikalischen Eigenschaften. Hierbei kann die Morphologie in drei Kategorien, Primärteilchen, Aggregate und Agglomerate, eingeteilt werden. In Abbildung 3.10 ist die Einteilung nach der Morphologie dargestellt. [56]

Unter einem Primärteilchen werden die kleinsten, einzelnen Bestandteile eines Pigments oder Füllstoffs verstanden. Diese können z.B. als klar abgegrenzte Individuen mittels mikroskopischer Techniken kenntlich gemacht werden. Sie

können jedoch auch aus mehreren Kristalliten zusammengesetzt sein. Dies kann vor allem bei anorganischen Füllstoffen beobachtet werden, die durch das Glühen eines Fällungsproduktes entstehen. Wachsen die einzelnen Kristallite während des Glühens zusammen, wird von Aggregaten gesprochen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine kleinere Oberfläche als die Summe der einzelnen zusammengewachsenen Primärteilchen aufweisen und erst durch das Aufbringen von hoher Energie, wie diese beispielsweise bei einem Mahlprozess auftritt, getrennt werden können. Aggregate bilden sich durch die Anlagerung von Primärteilchen an deren Grenzfläche. Bei der Bildung von Aggregaten werden starke chemische Bindungen ausgebildet. Im Gegensatz hierzu, können bei Agglomeraten nur schwache physikalische Bindungen zwischen den Primärteilchen bzw. kleineren Aggregaten über deren Ecken und Kanten erzeugt werden. Agglomerate zeichnen sich zudem durch ihre Oberfläche, die in Summe identisch mit den einzelnen Primärteilchen ist, aus.

In einer idealen Dispersion liegen die Primärteilchen getrennt voneinander und homogen verteilt vor. In realen Dispersionen hingegen kommt es zu der Ausbildung von Agglomeraten bzw. Flokkulaten, die durch einen geeigneten Dispersionsprozess aufgebrochen bzw. möglichst homogen verteilt werden sollen. Aufgrund der schwächeren Bindung können Agglomerate bzw. in einer Lackformulierung Flokkulate u.a. durch das Aufbringen von leichten Scherkräften aufgebrochen werden. [56] [57] [58] Im nachfolgenden Kapitel werden die Dispersionsmethoden näher erläutert.

3.2.5 Dispergiermethoden

Der Dispersionsprozess einer Lackformulierung besteht aus einem mehrstufigen Prozess, der aufgrund von Scher- und Prallkräften, Agglomerate und Aggregate zerkleinern kann. Hierbei ist es wichtig, dass die eingesetzten Techniken die interpartikulären Wechselwirkungen überwinden können. Die stattfindende Dispersion von Partikeln in einem Lack setzt sich aus drei einzelnen Schritten zusammen: [32] [52] [59]

1. Benetzbarkeit der Partikel
2. Zerkleinerung von Agglomeraten
3. Stabilisierung der Dispersion gegen Reagglomeration

Zu Beginn der Benetzung werden nur die äußeren Anteile des Partikels durch das Bindemittel benetzt. Dies kann durch die YOUNG-Gleichung (Gleichung 3.5) beschrieben werden. Der Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 3.11 dargestellt. [52]

Gleichung 3.5: YOUNG-Gleichung. [29]

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l * \cos \theta \quad (3.5)$$

σ_s : Oberflächenspannung des Feststoffes
 σ_l : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

σ_{sl} : Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit
 θ : Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeitstropfen

Wie der YOUNG-Gleichung entnommen werden kann, besteht bei dem Kontakt einer Flüssigkeit mit einem Festkörper ein Zusammenhang, welcher durch Kontaktwinkelmessungen

nachgewiesen werden kann. Nach Auftragen eines Flüssigkeitstropfens auf eine Feststoffoberfläche wirken drei verschiedene Kräfte: die Kraft der freien Oberflächenspannung des Feststoffes (σ_s), der Flüssigkeit (σ) sowie die Grenzflächenspannung zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit (σ_{sl}). Durch Betrachtung des hierbei entstehenden Kontaktwinkels (θ) kann der Grad der Benetzbarkeit bestimmt werden. Bei Kontaktwinkeln von $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ wird von einer benetzenden Flüssigkeit gesprochen. Liegt ein Kontaktwinkel von $\theta > 90^\circ$ vor, werden diese Flüssigkeiten als nicht benetzend bezeichnet.

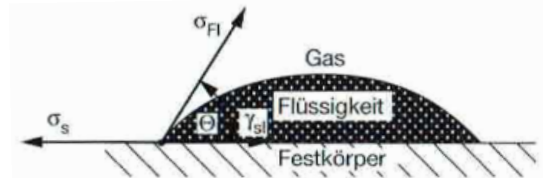


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper, mit Darstellung der Oberflächenspannungen. [1]

Da in den meisten Fällen keine einzelnen Primärteilchen, sondern über Ecken und Kanten zusammengebundene Agglomerate vorliegen, werden in einem nächsten Schritt die Hohlräume der Agglomerate mit dem Bindemittel gefüllt. Der hier vorliegende Kapillardruck ist umso ausgeprägter, je größer die Oberflächenspannung des Partikels und je kleiner die Oberflächenspannung des Polymers ist. Über die WASHBURN-Gleichung kann ein Zusammenhang der Eindringgeschwindigkeit u.a. mit der Viskosität der Flüssigkeit sowie dem Radius der Hohlräume hergestellt werden (Gleichung 3.6). [52] [50] [1] [54]

Gleichung 3.6: WASHBURN-Gleichung. [29] [32]

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot r^3 \cdot \sigma_{Fl} \cdot \cos \theta}{2 \cdot \pi \cdot l} \quad (3.6)$$

V : Eindringgeschwindigkeit

r : Kapillarradius

σ_{Fl} : Oberflächenspannung des Fluids

θ : Kontaktwinkel

l : Eindringtiefe

Da in den Hohlräumen der Agglomerate Luft eingeschlossen ist, muss der Gegendruck gegen das Eindringen der Flüssigkeit betrachtet werden. Ist der Gegendruck identisch zu dem aufgebauten Druck der Flüssigkeit, kommt die Durchfeuchtung zum Erliegen. Um dennoch eine ausreichende Durchfeuchtung zu erhalten, muss dem gesamten Prozess Zeit eingeräumt werden, in welcher die in den Hohlräumen vorliegende Luft sich teilweise in dem Polymer lösen kann. Diese umfassende Durchfeuchtung ist notwendig, da besser benetzte und durchfeuchtete Agglomerate leichter bei der Dispersion aufgebrochen werden können. Für die Dispersion stehen unterschiedliche Verfahren, wie Mühlen, Rührwerke oder Dissolver zur Verfügung. Diese Techniken unterscheiden sich hinsichtlich ihrer aufgebauten Strömungen sowie Zerkleinerungsmechanismen. [50] [52] [1] [56] Viele der in der Lack- und Polymerindustrie gängigen Dispergiermethoden sind jedoch nur bedingt für die Handhabung im Labormaßstab geeignet. [23] [24] Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem UltraTurrax®-Dispergierer (IKA GMBH, STAUFEN, DEUTSCHLAND) sowie einem Ultraschallprozessor UP100H (HIELSCHER ULTRASOUND TECHNOLOGY, TELTOW, DEUTSCHLAND) gearbeitet. Beide

Techniken wurden bereits erfolgreich u.a. von SCHAUMANN [23] und SCHWARTZE [24] für die Polymerherstellung eingesetzt. Die genannten Techniken werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Der eingesetzte UltraTurrax® bietet den Vorteil, dass es sich um ein kleines Tischgerät handelt, das zudem aufgrund von Einweg-Dispergiergefäßen kontaminationsarm arbeitet. Die verwendeten Gefäße verfügen über eine Dispergiereinheit die nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeitet. Hierbei bewegt sich der Rotor mit einer hohen Umdrehungsgeschwindigkeit von bis zu 8000 rpm [60], sodass das Medium durch einen Sog in den Rotor gesogen und im Anschluss durch die Zähne des Stators nach außen gepresst wird. Hierbei treten in dem Scherspalt zwischen dem Rotor und dem Stator große Scher-Kräfte auf, wodurch die vorliegenden Agglomerate zerkleinert werden können und eine Dispersion der Lackformulierung stattfindet. [24] [25] [61] In Abbildung 3.12 wird das Funktionsprinzip eines UltraTurrax am Beispiel eines Dispergiergefäßes mit einem Rotor-Stator-Einsatz verdeutlicht.

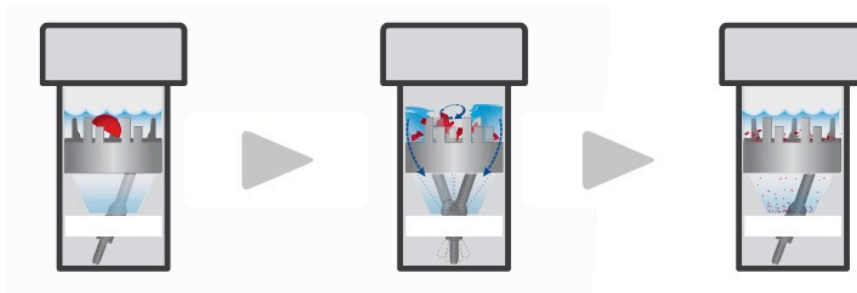


Abbildung 3.12: Dispersionsgefäße von IKA für den Einsatz auf einem UltraTurrax® mit einem Rotor-Stator-Einsatz; In dem Gefäß wird ein Partikel (rot) zerkleinert. [60]

Für die optimale Homogenisierung und Zerkleinerung des Füllstoffes wurde zusätzlich mit einem Ultraschallprozessor gearbeitet. Durch Einbringen von hochfrequenten Schallwellen (20 kHz – 1GHz) wird in dem flüssigen Polymer, aber auch in anderen flüssigen Medien, Kavitation ausgebildet. Diese führt zur Ausbildung von alternierenden Nieder- und Hochdruckzyklen. Hierbei werden während des Niederdruckzyklus dampfgefüllte Hohlräume gebildet, die im direkt anschließenden Hochdruckzyklus implodieren. In Folge der Implosion entstehen kurzzeitig hohe Temperaturen sowie hohe Drücke, welche einen zusätzlichen Energieeintrag für die Zerkleinerung in das System eintragen. Ein weiterer Effekt der Implosion ist das Auftreten von hohen Flüssigkeitsströmen, die zu einer weiteren Durchmischung führen. [24] [25] [61] [62]

3.2.6 Applikationsmethoden

Für die Applikation einer Lackformulierung können je nach Anwendungsgebiet und gewünschter Schichtdicke unterschiedliche Applikationsmethoden verwendet werden. Zu den gängigen Verfahren zählen hierbei u.a. (Elektro-)Tauchen, Ziehen, Wirbelsintern, Sprühapplikation, Rakeln oder Rotationsbeschichtung (*Spin Coating*). [50] [1] Da in dieser Arbeit nur mit der Rakeltechnik gearbeitet wurde, wird diese im Folgenden näher beschrieben.

Mit der Rakeltechnik kann nur eine geringe Proben-Stückzahl hergestellt werden, daher ist sie in der Industrie hauptsächlich in der Qualitätskontrolle z.B. zur Überprüfung der Farbtöne sowie der Deckkraft zu finden. Die Filmapplikation mit dem Rakelverfahren bietet den Vorteil, dass sehr gleichmäßig dicke Schichten mit einem geringen gerätetechnischen Aufwand hergestellt werden können. Andere Verfahren wie z.B. die Sprühapplikation bedürfen spezieller Aufbauten. [23] [24] [61] Für die Applikation werden sog. Rakel verwendet, die in zwei unterschiedlichen Konstruktionsweisen, als Spalt- und als Spiralrakel, verfügbar sind. Mit beiden Rakeltypen ist es möglich eine Nassfilmdicke von 10 – 200 μm zu erreichen. In vorrangigen Arbeiten u.a. von SCHAUMANN [23] und SCHWARTZE [24] wurden Spiralrakel für die Applikation von UV-strahlenhärtenden Lacken eingesetzt. Spiralrakel bestehen aus einem, mit einem Draht variabler Stärke, umwickelten, Metallstab. In den durch den Draht entstehenden Zwischenräumen, sammelt sich Lack an, dieser bleibt bei der Bewegung der Rakel über das Substrat zurück (Abbildung 3.13). [63] Daher kann für Rakelapplikationen die Aussage getroffen werden, dass je dicker der umwickelnde Draht, desto größer die resultierende Schichtdicke bzw. je dünner der Draht, desto kleiner die resultierende Schichtdicke, ist. Durch die Zwischenräume bleibt ein Teil des Lacks bei der Bewegung der Rakel auf dem Substrat zurück, während ein anderer Teil durch die Rakel gleichmäßig verstrichen werden kann. Da die Schichtdicke nicht nur durch die verwendete Rakel, sondern ebenfalls durch die Ziehgeschwindigkeit und den Druck beeinflusst wird, sollte diese während der Applikation möglichst konstant gehalten werden. Hierfür kann ein automatisches Filmaufziehgerät eingesetzt werden, welches die angesprochenen Anforderungen für eine ausreichende Reproduzierbarkeit erfüllt.

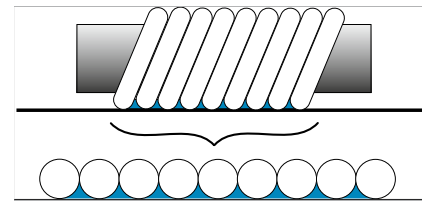


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau einer Spiralrake (oben). Verteilung des Lackes in den Zwischenräumen des Rakeldrahts (unten). [174]

3.3 Nanopartikuläre Feststoffe

Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde keine einheitliche internationale Definition für den Begriff der Nanomaterialien, unter die auch die Nanopartikel fallen, erstellt. Jedoch stellte die EUROPÄISCHE UNION im Jahr 2011 erstmals eine Definition für den Begriff der Nanomaterialien auf (2011/696/EU). [64]

„[...] Bei einem Nanomaterial handelt es sich um ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) haben. Zudem werden auch einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphenflochten und Fullerene mit

einem oder mehreren Außenmaßen unter 1 nm als Nanomaterialien betrachtet [...] ² (Übersetzt aus dem Englischen) [64]

Eine Vielzahl weiterer Industrieländer, darunter u.a. die Vereinigten Staaten von Amerika, haben eigene Definitionen aufgestellt. [65]

Durch die oben genannten Grenzwerte der Primärteilchengröße von 1 nm – 100 nm befinden sich die Nanopartikel in einer molekularen bzw. atomaren Dimension. Hierdurch können Nanopartikel gleichzeitig Eigenschaften mehrerer bekannter Aggregatzustände (fest, flüssig und gasförmig) aufzeigen. Durch die geringe Größe der Partikel steigt der Einfluss der Oberflächenatome und damit verbunden auch die Reaktivität. Durch diese Eigenschaften zeigen Nanopartikel eine stärkere Neigung zur Agglomeration als z.B. Mikropartikel des gleichen Materials. [66]

Grundsätzlich kann zwischen natürlichen und synthetischen bzw. industriell hergestellten Nanomaterialien unterschieden werden (Abbildung 3.14).

Natürliche Nanomaterialien, in Form von Fullerenen, konnten bereits in ca. 1,85 Mio. Jahre altem geologischem Material nachgewiesen werden. Mögliche Quellen für die Entstehung natürlicher Nanomaterialien sind u.a. Vulkanausbrüche oder natürliche Prozesse wie die Verwitterung von Gestein. Diese Nanomaterialien können weltweit in allen Bereichen der Erdsphären (Hydrosphäre, Atmosphäre etc.) gefunden werden. [67]

Die industrielle Herstellung von Nanomaterialien kann wiederum auf zwei unterschiedlichen Wegen beruhen: das *Top-Down*- und das *Bottom-Up*-Verfahren. Unter dem *Top-Down*-Verfahren werden mechanisch-physikalische Herstellungsverfahren zusammengefasst. Hierbei wird ein Bulk-Material des gewünschten Stoffes z.B.

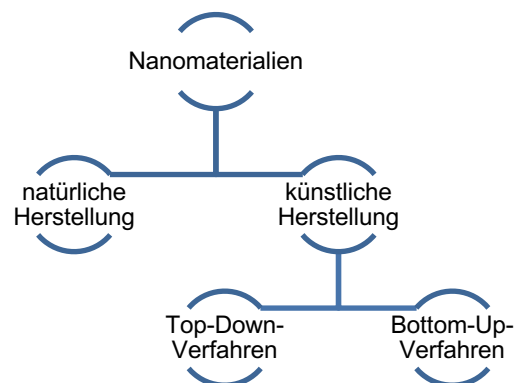


Abbildung 3.14: Übersicht über unterschiedliche Herstellungsverfahren von Nanomaterialien.

Darstellung abgeleitet aus den oben genannten Definitionen (vgl. RAAB ET AL. [66]).

durch einen Mahlprozess verkleinert. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass die Partikelgrößenverteilung sowie die Geometrie der hergestellten Partikel nur geringfügig kontrolliert werden können. Weiterhin kommt es durch die mechanische Beanspruchung der rotierenden Mahlbehälter zu einem Abrieb u.a. der Mahlkugeln, die in Folge dessen zu einer Verunreinigung des Endproduktes führen. [66] [68]

Zu den *Bottom-Up*-Verfahren zählen u.a. die Pyrolyse, das Sol-Gel-Verfahren oder die Aerosolprozesse. Das Aerosolverfahren bietet die Möglichkeit hochreine Partikel herzustellen. Bei

² Empfehlung der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien Text von Bedeutung für den EWR [64]

den genannten Herstellungsverfahren können sowohl die Größenverteilungen als auch die Geometrie eingestellt und kontrolliert werden. Ein Nachteil dieser Methode ist der teilweise hohe apparative Aufwand, der für die Synthese bzw. die Herstellung notwendig ist.

Die Anwendungsgebiete von Nanopartikeln sind ebenso wie die Herstellungsmethoden vielfältig. Abbildung 3.15 gibt einen Überblick über häufige Einsatzgebiete von Nanopartikeln. [66] [68]

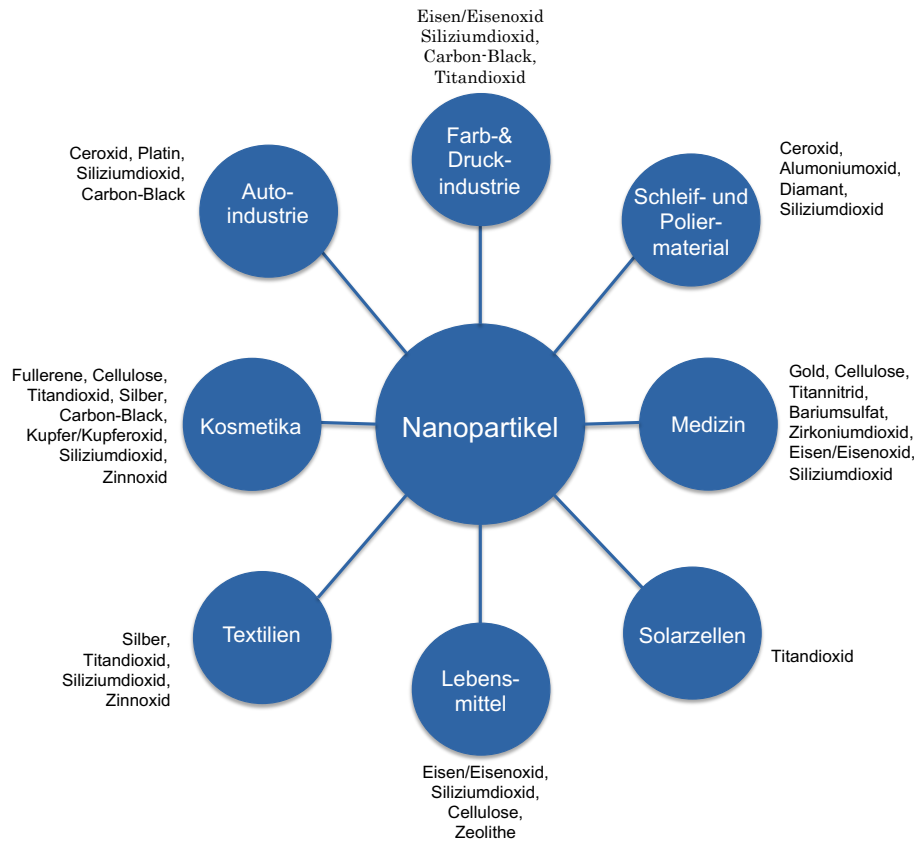


Abbildung 3.15: Übersicht über häufige Einsatzgebiete von Nanopartikeln sowie den eingesetzten Materialien. Zusammengestellt aus der Wissensbasis von DANA 2.0. [69]

Aufgrund der oben dargestellten Anwendungsgebiete sowie den vorrangegangenen Arbeiten von DREYER [25], SCHWARTZE [24] und SCHAUMANN [23] sind drei nanopartikuläre Metalloxide, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisen(III)-oxid als Füllstoffmaterial für die Herstellung der Referenzmaterialien ausgewählt worden. In den nachfolgenden Kapiteln wird ein Überblick über die verwendeten Nanopartikel bzw. Oxide sowie deren Eigenschaften gegeben.

3.3.1 Aluminiumoxid

Aluminiumoxidnanopartikel sind für den Menschen ungiftig und neigen in einer feuchten Umgebung zu einer schnellen Zusammenlagerung, so dass von ihnen ebenfalls eine geringere Gefahr bei einer Exposition ausgeht. [70] Kritisch ist jedoch die Exposition über z.B. die Schleimhäute oder die Haut, wie dies am Beispiel von Deodorants deutlich wird. [70]

Die Nanopartikel zeichnen sich durch ihre vielseitigen Einsatzgebiete aus und werden Lacken u.a. für eine Verringerung des Abriebs und einer besseren Kratzbeständigkeit zuge-

setzt. Des Weiteren setzen sie die Klebrigkeit von Lacken herab und können einen positiven Einfluss auf die Farbbrillanz haben, zudem werden diese häufig als Füll- und Verdickungsmittel eingesetzt. [70] [71]

Neben der Nutzung in der Farb- und Lackindustrie werden Aluminiumoxidnanopartikel häufig als Schleif- oder Poliermittel für Diamanten und weitere harte Werkstoffe eingesetzt. Des Weiteren ist Aluminiumoxid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ein wichtiger Bestandteil von technischen Keramiken, sog. Korund-Keramiken. Sie zeichnen sich durch eine hohe Härte, die z.B. bei Schneideapparaturen zu finden ist, aber auch durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit, wie sie für Säure- und Laugenpumpen, Tiegel oder für Mahlkugeln notwendig ist, aus. Des Weiteren zeigt die Keramik eine gute Gewebeverträglichkeit auf, weshalb sie auch für die Implantatherstellung von Interesse ist. [70] [72]

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit bietet die Herstellung von künstlichen Edelsteinen. Für die Rubinherstellung wird Aluminiumoxid z.B. Chrom(III)oxid hinzugefügt. [72]

Aluminiumoxid kann in unterschiedlichen Modifikationen natürlich oder technisch hergestellt auftreten. Zu der wichtigsten Modifikation zählt das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, das in der Natur als das Mineral Korund vorkommt, jedoch ebenfalls großtechnisch z.B. aus dem Mineral Bauxit hergestellt werden kann. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist ein weißes, wasser-, säure-, und baseunlösliches Pulver mit einer hohen Mohshärte. Es ist die fünfhärteste Substanz, u.a. nach Diamanten. Weiterhin kann die γ -Modifikation beobachtet werden. Im Gegensatz zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt es als ein weißes, in wasserunlösliches, jedoch in starken Säuren und Basen lösliches, hygroskopisches Pulver vor. Dieses kann durch Glühen bei 1100 – 1200 °C über unterschiedliche Zwischenprodukte in die α -Modifikation umgewandelt werden. Es weist zudem eine hohe Oberflächenaktivität auf, wodurch es ebenfalls als *Tonerde* bezeichnet wird. Das $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ stellt eine Sonderform dar, da dieses kein reines Aluminiumoxid ist, sondern nur durch den Einbau von Natrium, als Natriumpolyaluminat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) vorliegt. Ihm kommt eine geringe bis gar keine Bedeutung in der Anwendung zu. [72] [73]

In Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Eigenschaften von α - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dargestellt. Auf eine Aufführung von $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird an dieser Stelle verzichtet.

Tabelle 3.3: Übersicht über die allgemeinen und physikalischen Eigenschaften von α - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [72] [73] [74] [75] [76]

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
<i>Kristallform</i>	hexagonal	kubisch
<i>Dichte in g/ml</i>	3.99	3.40
<i>Mohs'sche Härte</i>	9	-
<i>Schmelzpunkt in °C</i>	2053	Umwandlung bei 1100 – 1200 °C in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.3.2 Eisen(III)-oxid

Nanopartikuläres Eisen(III)-oxid zeichnet sich ebenso wie Aluminiumoxid durch seine vielseitigen Einsatzgebiete aus. Es wurde bereits in der Antike als Farbpigment, zur Herstellung von rostroten Farben eingesetzt und findet auf diesem Gebiet auch weiterhin Anwendung. Ebenso wird Eisen(III)-oxid in verschiedenen Bereichen der Datenverarbeitung z.B. für die Herstellung von Speichermedien verwendet. Hierbei werden die magnetischen Eigenschaften des Eisens ausgenutzt. In den letzten Jahren nahm die Bedeutung von Eisen(III)-oxid in der LED-Technologie ebenfalls stetig zu. [77]

Eisen(III)-oxid wurde als Element für die Herstellung der Referenzmaterialien ausgewählt, da es ebenfalls in verschiedenen medizinischen Bereichen Anwendung findet. Es wird zum einen in der bildgebenden Diagnostik beispielsweise als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT), zum anderen aber auch als Transportmittel eingesetzt, um hierdurch ein sog. *Drug-Delivery* zu erzielen. Hierbei wird an das Eisenoxid-Partikel ein Wirkstoff gebunden. Der mit dem Eisen gekoppelte Wirkstoff kann anschließend durch ein angelegtes Magnetfeld an den entsprechenden Zielort transportiert werden. Hierdurch werden gezielte Behandlungen, ohne eine zusätzliche Belastung des Körpers, erreicht. Dieses Vorgehen wurde beispielsweise von WIDDER ET. AL. beschrieben. Die magnetischen Eigenschaften von Eisenoxid werden ebenfalls in der Krebstherapie, in Form der Hyperthermie, ausgenutzt. Diese führt zu einer künstlichen Temperaturerhöhung, lokal oder über den gesamten Körper. Eisenhaltige Nanopartikel lagern sich an dem Tumorgewebe an. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften werden die Partikel durch das Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes ummagnetisiert, dieses hat wiederum eine Erwärmung zur Folge. Es kommt hierbei lediglich zu einer Erwärmung des krankhaften Gewebes, wohingegen dem umliegenden Gewebe kein Schaden zugefügt wird. [78]

Eisenoxid kann in zwei bekannten Modifikationen, α - (Hämatit), und γ - (Maghemit) Fe_2O_3 vorliegen. Wie in Tabelle 3.4 ersichtlich ist, weisen sie unterschiedliche Kristallstrukturen und Farben auf. [72]

Tabelle 3.4: Übersicht über die allgemeinen und physikalischen Eigenschaften von α - und γ - Fe_2O_3 . [72] [73] [79] [80] [81]

	<i>Hämatit</i>	<i>Maghemit</i>
<i>Kristallform</i>	hexagonal	kubisch
<i>Dichte in g/ml</i>	4.5 – 5.2	4.89
<i>Härte</i>	5.00 – 6.00	5
<i>Farbe</i>	rotbraun	schwarz
<i>Magnetismus</i>	antiferromagnetisch	ferromagnetisch
<i>Schmelzpunkt in °C</i>	1562	1538

Für den Menschen geht durch die Nanopartikel nur ein geringes Gefahrenpotential aus, da diese die Blut-Hirn-Schranke nicht überwinden können. [77] Gleichzeitig ist dies für den Ein-

satz in der Krebstherapie von Nachteil, da keine Behandlung von z.B. Hirntumoren möglich ist. [77]

3.3.3 Titandioxid

Titandioxid gehört mit einem Anteil von etwa 60 % an der weltweiten Pigmentproduktion zu einem der kommerziell wichtigsten Pigmente in der Farb- und Lackindustrie und die Nachfrage steigt stetig weiter. Es wird in diesem Industriezweig wegen seiner Eigenschaften als Weißpigment, mit einer guten Deckkraft und einer vergleichsweise einfachen Verarbeitung geschätzt. Des Weiteren werden Titandioxidnanopartikel auch in weiteren Bereichen immer stärker kommerziell eingesetzt. An dieser Stelle können beispielsweise Produkte des täglichen Bedarfs, wie Kosmetika, Zahncremes oder Putz- und Schleifmittel genannt werden. Ein immer stärker wachsendes Gebiet sind Anwendungen aufgrund der photokatalytischen oder photovoltaischen Wirkung von Titandioxid. Hierzu können ebenfalls die Verwendungen als magnetisch funktionalisierte Katalysatoren oder der Einsatz auf dem Gebiet der Sensorik gezählt werden. Auch in der Automobilindustrie werden Titandioxid-Nanopartikel u.a. für elektrochrome Glasscheiben, selbstabblendende Spiegel, eingesetzt; nicht in nanopartikulärer Form, sondern als Werkstücke, werden unterschiedliche Titanlegierungen in der Medizin als Implantat-Material verwendet. [1] [72] [82] [83]

Titandioxidnanopartikel können durch verschiedene Herstellungsverfahren produziert werden. Zu dem weitverbreitetsten sowie industriell meist umgesetzten zählt das Aerosol-Verfahren, in dem die Nanopartikel aus Titan-tetrachlorid (TiCl_4) hergestellt werden. [73]

Titandioxid kann in drei Modifikationen, Rutil, Anatas und Brookit auftreten, wobei Rutil mit einer Jahresproduktion von mehreren Megatonnen, mengenmäßig am stärksten vertreten ist. Anatas wird ebenfalls, jedoch nicht in diesen Mengen hergestellt, wohingegen dem Brookit in der industriellen Herstellung lediglich eine geringe bis keine Bedeutung zukommt. Rutil ist die einzige thermostabile Modifikation, wohingegen sowohl Anatas als auch Brookit zu den metastabilen Kristallstrukturen zählen und durch Glühen zwischen 700 – 900 °C in die Rutil-Modifikation überführt werden können. [72] [73] [84] [85] In Tabelle 3.5 sind die Eigenschaften der einzelnen Modifikationen gegenübergestellt.

Tabelle 3.5: Übersicht über die allgemeinen und physikalischen Eigenschaften der drei Kristallmodifikationen von TiO_2 . [32] [72] [83]

	<i>Rutil</i>	<i>Anatas</i>	<i>Brookit</i>
<i>Kristallform</i>	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
<i>Dichte in g/ml</i>	4.26	3.90	4.17
<i>Brechungsindex</i>	2.72	2.52	2.63
<i>Mohs'sche Härte</i>	7.0 - 7.5	5.5 - 6.0	5.5 - 6.0
<i>Schmelzpunkt in °C</i>	1830 - 1850	1855*	1825*
		*Umwandlung in Rutil zwischen 700 und 900	

3.4 Oberflächenmodifizierung

Durch die oben beschriebene hohe Reaktivität von metalloxidischen Nanopartikeln hat sich die Oberflächenmodifikation als ein geeignetes Mittel zur Reduktion der Agglomeration etabliert. Es wird zwischen zwei verschiedenen Strategien der Oberflächenmodifikation unterschieden. Zum einen die physikalische, bei der die Anbindung der Modifikation durch eine Physisorption (VAN-DER-WAALS-Kräfte) erzielt wird und zum anderen die chemische Modifikation (Chemisorption), bei welcher kovalente Bindungen ausgebildet werden. Bei einer physikalischen Modifikation werden die polaren Gruppen der oberflächenaktiven Gruppe durch elektrostatische Wechselwirkungen z.B. van-der-Waals-Kräfte, an die Partikeloberfläche gebunden. Hieraus geht hervor, dass die chemische Modifikation stabiler als die physikalische Modifikation ist. Neben der Einteilung in physikalische und chemische Oberflächenmodifikation, ist ebenfalls eine Einteilung nach dem Zeitpunkt der Modifikation möglich. Sie kann sowohl *in situ*, während des Herstellungsprozesses der Nanopartikel, als auch „*post tum*“, nach abgeschlossener Herstellung, stattfinden. In der vorliegenden Arbeit wurden kommerziell verfügbare Nanopartikel chemisch modifiziert. [86] [87]

In der Literatur werden unterschiedliche Verfahren der Modifikation benannt, da in dieser Arbeit jedoch mit den sog. *silan coupling agents* gearbeitet wurde, werden diese im Folgenden vorgestellt.

3.4.1 Silane coupling agents

Silane coupling agents sind Moleküle, die sowohl eine anorganische als auch eine organische funktionelle Gruppe enthalten. Dieser Aufbau ermöglicht, dass sie als eine Art Vermittler zwischen einem anorganischen Feststoff und einer organischen Matrix fungieren. Mit Hilfe von angebondenen *silane coupling agents* an die Oberflächen können Eigenschaften wie die mechanische Stabilität oder die Adhäsion zwischen z.B. einem Füllstoff und einer polymeren Matrix verbessert werden. [88] In Abbildung 3.16 ist der allgemeine Aufbau eines *silane coupling agents* dargestellt. Der mit X bezeichnete Rest ist für die Reaktion mit der organischen Matrix und der mit R bezeichnete Rest für die Reaktion mit dem anorganischen Füllstoff verantwortlich. Bei dem Rest R

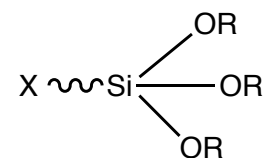


Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau eines *silane coupling agents* (vgl. [89]).

handelt es sich um eine hydrolysierbare Gruppe, die mit dem anorganischen Feststoff in Wechselwirkung treten kann und für die Anbindung des Silans an dem Feststoff verantwortlich ist. Zu den funktionellen Gruppen zählen u.a. Alkoxy-, Acyloxy oder Amin-Gruppen. Meist werden Methoxy- und die Ethoxygruppen verwendet, bei deren Hydrolyse Methanol oder Ethanol abgespalten wird. Der mit X bezeichnete Rest stellt eine nicht hydrolysierbare organische Gruppe dar, die durch die oben beschriebene Hydrolyse an die Partikeloberfläche angebonden werden soll und mit der umgebenen Matrix in Wechselwirkung treten soll. Häufig werden hierfür Vinyl-, Amino, Epoxy oder Isocyanat-Gruppen eingesetzt. [89] [88]

Die Reaktionen zwischen einem *silan coupling agent* und einem anorganischen Feststoff können in vier Reaktionsschritte unterteilt werden. In einem ersten Schritt werden die Silyl-Einheiten hydrolysiert. Hierbei wird eine Gruppe z.B. Methanol oder Ethanol abgespalten, wobei aus ökologischen Gründen die Abspaltung von Ethanol der von Methanol vorzuziehen ist. Das für die Hydrolyse notwendige Wasser stammt entweder aus der Reaktionslösung, von der Partikeloberfläche oder aus der Atmosphäre. Die Bildung der Silylester hängt von der verfügbaren Menge Wasser für die Reaktion ab. In einem zweiten Schritt erfolgt eine Kondensation der Silylester zu einem Oligomer. Die gebildeten Oligomere werden in einem nächsten Schritt über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen an die, auf der Partikeloberfläche vorhandenen Hydroxygruppen, angebunden. In einem letzten Schritt werden die instabileren Wasserstoffbrückenbindungen, durch die Wasserabspaltung, in kovalente Bindungen überführt. Diese Wasserabspaltung geschieht während des Trocknungsprozesses der Nanopartikel. [89] [88] [90] Die oben beschriebenen Reaktionsschritte sind in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt.

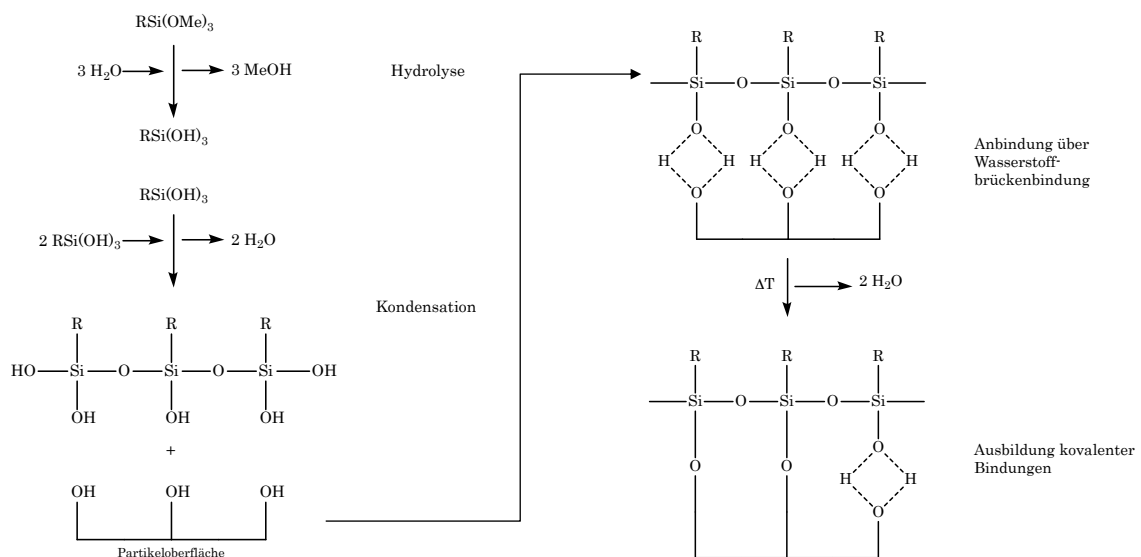


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Reaktion bei einer Oberflächenmodifikation mit einem *silane coupling agent* unterteilt in vier Schritte. (vgl. UCT) [88]

Für die Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel wurden die *silan coupling agents* (3-Aminopropyl)-trimethoxysilane (APTMS) und 3-Isocyanatopropyl-triethoxysilane (IPTES) genutzt. In diesem Fall wäre für das APTMS die organische funktionelle Gruppe $(CH_2)_3NH_2$ und für das IPTES $(CH_2)_3NCO$.

Die Effizienz der Oberflächenmodifikation ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig und ist bei der Wahl des *silan coupling agents* zu beachten. Hierzu zählen die Anzahl und die Art der Hydroxylgruppen, aber auch die Partikelgröße der verwendeten anorganischen Substrate. Je kleiner die Partikel sind, desto mehr freie Oberflächengruppen stehen theoretisch für die Reaktion zur Verfügung. Weiterhin muss die

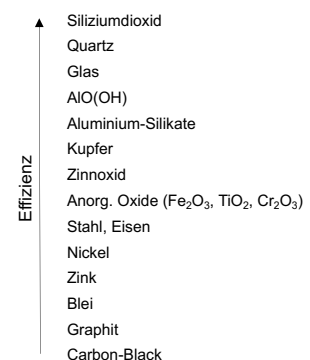


Abbildung 3.18: Effizienz der Oberflächenmodifikation mit *silan coupling agents*. (vgl. [89])

hydrolytische Stabilität der ausgebildeten Bindungen beachtet werden. [89] [90] Abbildung 3.18 gibt einen Überblick über die Reaktionseffizienz unterschiedlicher anorganischer Substrate mit *silan coupling agents*. Die Effizienz nimmt von Siliciumdioxid zu Carbon-Black ab (v.o.n.u.).

3.5 Grundlagen der verwendeten Analysemethoden

In den folgenden Unterkapiteln werden die, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden vorgestellt. Eine ausführliche theoretische Betrachtung der entsprechenden Techniken kann in der gängigen Literatur eingesehen werden. An dieser Stelle wird lediglich ein kurzer Überblick gegeben. Ferner wird auf eine theoretische Betrachtung der Lichtmikroskopie, der UV-VIS-Spektroskopie sowie der Röntgendiffraktometrie verzichtet. Diese sind weitverbreitet und werden standardmäßig eingesetzt, des Weiteren wurden sie im Rahmen dieser Arbeit nicht modifiziert.

3.5.1 Spektroskopische Methoden

Dort wo Wechselwirkungen zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung auftritt und diese analysiert wird, wird von Spektroskopie bzw. spektroskopischen Methoden gesprochen. Das elektromagnetische Spektrum erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von 10^{-11} cm (γ -Strahlung) bis zu 10^3 cm (Radiowellen). Aufgrund des breiten Wellenlängenbereiches, stehen eine Vielzahl unterschiedlicher analytischer Methoden zur Verfügung. [91] [92] [93]

3.5.1.1 Infrarot-und Raman-Spektroskopie

Sowohl die Infrarot- (IR) als auch die Raman-Spektroskopie sind Messverfahren, die auf Molekülschwingungen- und -rotationen beruhen. Daher sollen beide im Folgenden näher betrachtet werden. Beide Methoden sind etablierte Analyseverfahren, die ausführlich in unterschiedlichen Literaturen beschrieben werden, deshalb wird an dieser Stelle nur kurz auf diese eingegangen. [44] [93] [94]

In der IR-Spektroskopie werden Moleküle durch IR-Strahlung (Wellenlänge von 400 nm – 4000 nm) zu verschiedenen mechanischen Schwingungen angeregt. Hierbei wird beispielsweise zwischen symmetrischen oder asymmetrischen Valenzschwingungen (Wellenzahl $\nu > 1500 \text{ cm}^{-1}$) und zwischen Deformationsschwingungen (Wellenzahl $\nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$) unterschieden. [94] Die IR-Spektroskopie misst die Absorption der Strahlung. Diese regt die Moleküle zur Schwingung an und führt zu einer Schwächung der Transmission, die detektiert wird. [93]

Im IR-Spektrum wird die Wellenzahl (ν) gegen die Transmission (relativ oder prozentuell) aufgetragen. Das Spektrum wird aufgrund der oben beschriebenen Energieabhängigkeit in zwei unterschiedliche Bereiche, den *Fingerprint*-Bereich und den Bereich der Molekülschwingungen, eingeteilt. Die eingesetzten metalloxidischen Verbindungen zeigen lediglich

im Fingerprintbereich Molekülschwingungen, daher wird dieser Bereich bei den durchgeführten Analysen differenzierter betrachtet. [92] [93]

In der IR-Spektroskopie ist das ATR-Verfahren (engl. *attenuated total reflectance*) eine weit verbreitete Technik. Sie bietet den Vorteil, dass feste und flüssige Proben aber auch stark absorbierende Objekte ohne aufwendige Probenvorbereitung analysierbar sind. [93] Dabei wird die zu prüfende Substanz bei dieser Messgeometrie auf einen infrarotdurchlässigen Kristall platziert. Die für die Anregung notwendige Strahlung wird an der Grenzfläche zwischen Probe und Kristall totalreflektiert. Der Einfallswinkel der Strahlung muss größer sein, als der sog. kritische Winkel (Gleichung 3.7). [93]

Gleichung 3.7: Formel zur Berechnung des kritischen Winkels am ATR-Kristall. [93]

$$\theta_{\text{krit}} = \sin^{-1} \frac{\eta_P}{\eta_K} \quad (\eta_K > \eta_P) \quad (3.7)$$

θ_{krit} : Kritischer Winkel η_P : Brechungsindex Probe η_K : Brechungsindex Kristall

Bei Proben mit einem kleineren Brechungsindex bildet sich bei der Totalreflexion eine sog. evaneszente Welle aus, die eine Schwächung der Strahlung zur Folge hat. Es folgt eine Detektion der abgeschwächten Strahlung, wodurch ein IR-Spektrum dargestellt werden kann. [93]

Als weitere molekülspektroskopische Methode wurde die Raman-Spektroskopie eingesetzt. Im Gegensatz zu der IR-Spektroskopie, bei der die Absorption der Strahlung detektiert wird, wird bei der Raman-Spektroskopie die Streustrahlung analysiert. Zum einen wird die RAYLEIGH-Streuung, bei der die Frequenz des eingestrahnten Lichts mit dem gestreuten Licht identisch ist ($\nu_0 = \nu_1$) und zum anderen der sog. ANTI-STOKES bzw. STOKES-Effekt analysiert. Hierbei können die Absorption bzw. die Re-Emission des Lichts beobachtet werden. Voraussetzung für die Raman-Spektroskopie ist, dass die Proben polarisierbar und damit Raman-aktiv sind. [95] [94] [96]

Die Raman-Spektroskopie eignet sich vor allem für die Analyse unpolarer und wenig polarer Verbindungen und Ringstrukturen, da die C-C-Ringschwingungen deutlich ausgeprägter sind, als in der IR-Spektroskopie. Dagegen können im Raman die Banden von z.B. C=O oder O-H-Schwingungen nur schwach bzw. gar nicht detektiert werden. [95]

Sowohl mit der Raman- als auch mit der IR-Spektroskopie sind qualitative, aber auch quantitative Analysen möglich. Jedoch ist die Quantifizierung von weiteren Faktoren wie der Probengeometrie oder -anordnung abhängig, da beide Faktoren einen Einfluss auf die Intensität haben. Des Weiteren werden Proben je nach Material stärker oder weniger stark von dem eingesetzten Laser abgetragen. Beide Methoden erlauben eine Analyse aller drei Aggregatzustände. Der Vorteil der Raman-Spektroskopie ist, dass das Spektrum übersichtlicher dargestellt wird, da weniger Schwingungen zur Signalerzeugung zur Verfügung stehen. In diesem Fall wurde die Raman-Spektroskopie zur Überprüfung des angelagerten *silane coupling*

agents herangezogen, speziell um die in der IR-Spektroskopie schwach ausgeprägte Amin-Bande zu detektieren. [93] [94] [95]

3.5.1.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; engl. *inductively coupled plasma*) zählt heute zu einer der vielseitigsten einsetzbaren Multielementmethoden. Sie zeichnet sich sowohl durch ihre Schnelligkeit als auch durch ihre Robustheit aus. Des Weiteren ist mit diesem Verfahren sowohl die Gewinnung von qualitativen als auch quantitativen Informationen möglich. Qualitative Informationen können aus der elementspezifischen Wellenlänge und quantitative Informationen aus der Intensität der Strahlung gewonnen werden. Die ICP-OES basiert auf Wechselwirkungen zwischen Materie und Strahlung, die im Fall der optischen Atomemissionsspektroskopie auf der Emission von Atomen beruht. Die Probenatome werden durch thermische Energie angeregt, wodurch ein Valenzelektron in ein höheres Energieniveau angehoben wird. Der angeregte Zustand ist instabil (Lebensdauer ca. 10^{-6} s), sodass das angeregte Elektron unter Abgabe von Energie in Form von Emission in den Grundzustand zurückfällt. Die Anzahl der simultan bestimmbarer Elemente ist von dem Aufbau des jeweiligen Gerätes, der Anzahl sowie Anordnung der Detektoren und Gitter, abhängig. Das Spektrometer setzt sich aus einem Vernebelungssystem (Zerstäuber), einer Atomisierungsquelle (z.B. ICP), einer spektralen Einheit (z.B. Gitter, Prismen) sowie einem Detektor (z.B. *charge injection device* (CID)) zusammen. In Abbildung 3.19 ist der Aufbau eines ICP-OES schematisch gezeigt.

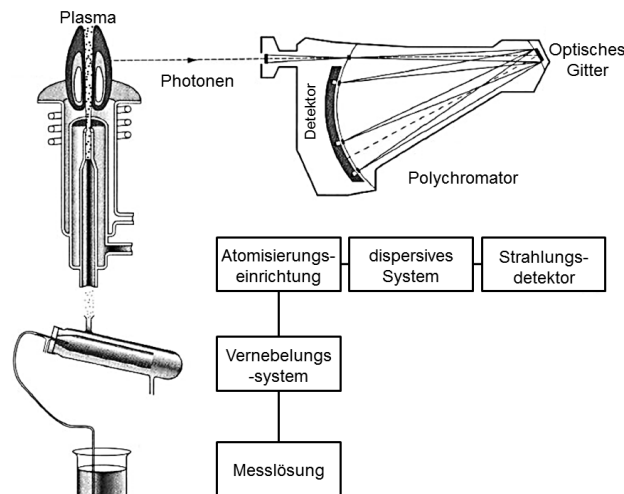


Abbildung 3.19: Schematischer Aufbau einer optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma. [93]

Mit einer peristaltischen Pumpe wird die Probe dem Zerstäuber zugeführt. Die Flüssigkeit wird in diesem in ein feines Aerosol überführt. Je nach Fragestellung können unterschiedliche Zerstäubergeometrien z.B. Meinhard, Cross-Flow, Ultraschall-Zerstäuber, eingesetzt werden, die sich in der Art der Aerosolherstellung unterscheiden. Das Aerosol wird im Anschluss über einen Argongasstrom der Atomisierungsquelle, in der vorliegenden Arbeit ei-

dem ICP, zugeführt. Im Gegensatz zu einer Flamme als Atomisierungsquelle, zeichnet sich ein Plasma durch seine hohe Temperatur von bis zu $10\,000^\circ\text{K}$ aus. In diesem wird das Lösemittel verdampft, und die Probe atomisiert und teilweise ionisiert. Ein Vorteil der hohen Temperaturen liegt darin, dass mögliche Interferenzen, welche durch eine unvollständige Atomisierung hervorgerufen werden würden, minimiert bzw. ausgeschlossen werden können. Wie in Abbildung 3.20 dargestellt ist, besteht der Plasmabrenner aus drei Quarzrohren, die unterschiedliche Funktionen aufweisen. In dem innersten Rohr wird das Probenaerosol über einen Argongasstrom dem Plasma zugeführt. Über das mittlere Rohr wird dem Plasma Argon mit einer geringen Fließgeschwindigkeit als Hilfsgas, zur Plasmastabilisierung, zugeführt. [92] [93]

Durch das äußerste Rohr wird das eigentliche Plasmagas mit einer höheren Fließgeschwindigkeit transportiert. Am oberen Ende des Brenners ist eine Induktionsspule angebracht, die durch einen Hochfrequenzgenerator betrieben wird. Die Zündung des Plasmas erfolgt über einen Teslafunken. Neben der teilweisen Ionisation des Argons,

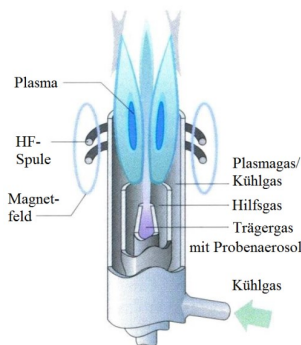


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des Aufbaues eines induktiv gekoppelten Plasmas. [44]

einen Teslafunken. Neben der teilweisen Ionisation des Argons, werden ebenfalls Elektronen gebildet, die mit einem, durch die HF-Spule erzeugten Magnetfeld, in Wechselwirkung treten. Hier werden lawinenartig weitere Ionen, Elektronen und metastabile Atome gebildet, die sich auf einer geschlossenen Kreisbahn bewegen. Durch die vom Magnetfeld erzwungene Bewegung auf der Kreisbahn kommt es zu einer ohmschen Aufheizung, durch die die hohen Temperaturen von bis zu $10\,000^\circ\text{K}$ entstehen. Die von der angeregten Probe emittierte Strahlung wird durch ein spektrales System geleitet und durch Mono- und Polychromatoren in einzelne

Wellenlängen zerlegt und anschließend durch einen Ausgangspalt auf einen Detektor geführt. Bei dem verwendeten Gerät sind die Detektoren in der sog. ROWLAND-Kreis-Geometrie angeordnet. Jeder Wellenlänge ist ein Detektor auf der Kreisgeometrie zugewiesen. Zu den meist eingesetzten Detektoren zählen *charge-coupling-device-* (CCD) und *charge-injection-device-* (CID) Detektoren. Diese kleinen photoempfindlichen Sensoren detektieren die von der Probe emittierte Strahlung. [93] [92]

Da es sich bei der ICP-OES um ein elementspezifisches Verfahren handelt, wächst ihr Anwendungsgebiet stetig. Sie findet heute sowohl in der Pharmazie, der Metallurgie oder der Materialforschung als auch in der Umwelt- und Lebensmittelanalytik Anwendung. Durch u.a. den Einsatz unterschiedlicher Zerstäubergeometrien können Nachweisgrenzen bis in den unteren ppb-Bereich realisiert werden. [97]

In der ICP-OES können aufgrund des verwendeten Plasmas spektrale Interferenzen die auf die Bildung von Atom- und Ionenlinien zurückgehen, auftreten. Diese können zu einer Überlagerung der Emissionslinie des zu analysierenden Elements führen. Zusätzlich ist die Bil-

dung von Molekülpeaks (NH, NO, CN) in dem Plasma möglich, die sich meist über einen großen Spektralbereich erstrecken und hierdurch für eine Überlagerung der Analytlinien verantwortlich sind. Diese Interferenzen können bei organischen Proben, wie dem hier zu untersuchenden Polymer, z.B. durch eine ausreichende Verdünnung der organischen Matrix minimiert werden. Da die zu analysierenden Proben einen Analytgehalt von 1 Gew % - 10 Gew% aufweisen, stellt eine ausreichende Verdünnung keine Herausforderung dar, da die Nachweisgrenzen für die meisten Analyten im mittleren bis unteren $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ -Bereich liegen.

3.5.1.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma mit Laserablation

Das Grundprinzip der Massenspektrometrie (MS) besteht in der Trennung und Detektion von Ionen anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z). Mit der Hilfe der Massenspektrometrie sind sowohl qualitative als auch quantitative Analysen von flüssigen, gasförmigen und auch festen Proben möglich. Durch verschiedene Kopplungsmöglichkeiten der Massenspektrometrie als Analysator mit einer Vielzahl von Probenzufuhrsystemen wird diese Technik zur Beantwortung von Fragestellungen der organischen als auch anorganischen Chemie eingesetzt. [92] [93]

Die Massenspektrometrie besteht im Wesentlichen aus drei Bestandteilen: die Ionenquelle, in der die zu analysierenden Ionen erzeugt werden, dem Massenanalysator, in dem die generierten Ionen nach ihrem m/z -Verhältnis aufgetrennt werden und einem Detektor, von dem die getrennten Ionen detektiert werden. Je nach Fragestellung, gewünschten Nachweisgrenzen und Probensystemen können unterschiedliche Konfigurationen erstellt werden. [43] [98]

Um orts aufgelöste Messungen von festen Proben realisieren zu können, bietet sich die Kopplung der Massenspektrometrie mit einer Laserablation, welche in Abbildung 3.21 dargestellt ist, an.

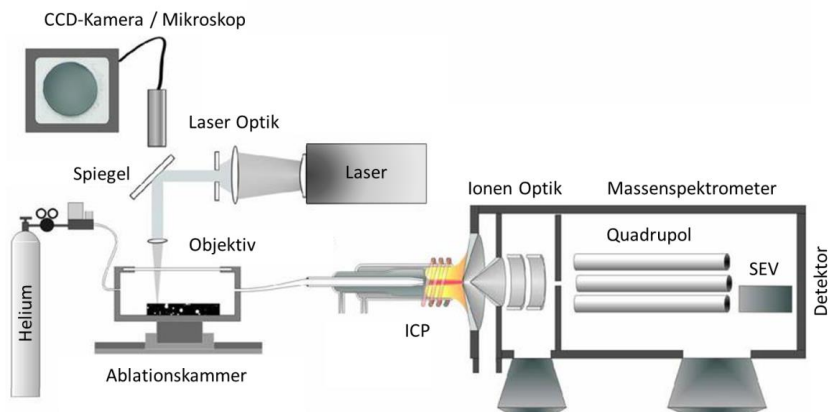


Abbildung 3.21: Schematischer Aufbau einer Laserablation mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. (vgl. Thieleke [43])

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer mit einem nanosekunden-Laser gekoppelt. Die zu analysierende Probe wird hierbei in eine Probenkammer, die sie

von der Umgebung abgeschirmt, platziert. Der Laserstrahl gelangt durch ein für die Wellenlänge transparentes Glasfenster zur Probe. Um Kontaminationen so gering wie möglich zu halten, wird die Probenkammer mit einem Trägergas z.B. Helium, gespült. Anschließend wird der Laser auf die Probenoberfläche fokussiert und diese, wie in dieser Arbeit verwendet, mit einem gepulsten Laser abgetragen. Die Probenoberfläche wird hierbei durch den Energieeintrag verdampft. Oberhalb der Probenoberfläche bildet sich ein Plasma, das sowohl aus dem Trägergas als auch den Ionen, Elektronen und Neutralteilchen des ablatierten Probenmaterials besteht. Die Mischung aus Gas, geschmolzener Probenröpfchen und Probenpartikel wird im Anschluss von dem Trägergas in die Ionenquelle transportiert. Je nach Fragestellung finden unterschiedliche Ionisationstechniken Anwendung. In der Elementanalytik ist das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) weit verbreitet. Die ICP-Technik wurde in Kapitel 3.5.1.2 bereits beschrieben. Die atomisierten und ionisierten Probenmoleküle werden über ein *Interface* in den Massenanalysator geführt. Das *Interface* besteht aus zwei sog. *Cones*; dem ersten, sog. *Sampler-Cone* sowie dem zweiten, sog. *Skimmer-Cone*. *Cones* besitzen mittig ein kleines Loch, durch die die Ionen aufgrund der Druckdifferenz zu dem sich im Hochvakuum befindenden Massenanalysator transportiert werden. In diesem werden die Ionen aufgrund ihres m/z -Verhältnisses physikalisch, durch ihre Wechselwirkungen mit elektrischen oder magnetischen Feldern, aufgetrennt. Auch hier können je nach Fragestellung und gewünschter Auflösung unterschiedliche Analysatoren, wie der Quadrupol, Ionenfallen, Orbitraps u.v.m., verwendet werden. Die Auflösung R wird hierbei als das Verhältnis der gemittelten benachbarten Massenzahlen zum noch sicher erkennbaren Masseninkrement beschrieben. Aufgrund seiner Robustheit und der geringen Kosten wird häufig der niedrigauflösende Quadrupol-Analysator, der aus vier parallel und symmetrisch angeordneten Metallstäben besteht, eingesetzt. (Abbildung 3.22) Die Trennung nach dem m/z -Verhältnis wird hierbei durch das Anlegen und variieren von Wechselspannungen realisiert. Um simultane Messungen mehrerer Ionen durchführen zu können, kann die Wechselspannung zwischen den Stäben variiert werden.

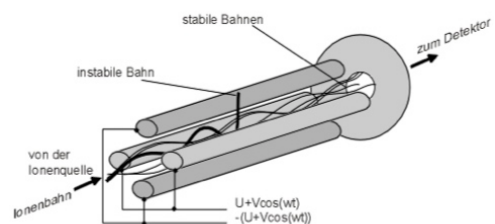


Abbildung 3.22: Schematischer Aufbau einer Quadrupol Ionenanalytators mit dargestellt Flugbahnen der Ionen. [173].

Abschließend werden die getrennten Ionen z.B. mit einem Photomultiplier detektiert.

Die LA-ICP-MS gehört aufgrund der orts aufgelösten Multielementanalyse, der hohen Empfindlichkeit und Präzision sowie der Messung von Isotopenverhältnissen zu den meist frequentierten Techniken auf dem Gebiet der Festkörperanalytik. [99] Jedoch können in der Massenspektrometrie verschiedene Interferenzen auftreten. Dies gilt insbesondere für die LA-ICP-MS. Daher sollte für eine quantitative Analyse eine matrixangepasste Kalibration durchgeführt werden. Zum einen können Interferenzen durch die Ionisation mittels ICP auf-

treten. Wenn beispielsweise zwei ungleiche Ionen, die jedoch ein identisches bzw. sehr ähnliches m/z -Verhältnis aufweisen, detektiert werden, wird von sog. isobaren Interferenzen gesprochen. Diese finden sich im Spektrum im Peak des zu erwartenden Ions oder in dessen unmittelbarer Nähe wieder, sodass diese nicht getrennt voneinander dargestellt werden können. Diese Störung tritt vor allem in niederauflösenden Systemen auf und kann z.B. durch die Analyse eines anderen Isotops des gleichen Elements behoben werden. Weiterhin können ebenfalls mehrfachgeladene Ionen oder Ionen des Trägergases bzw. der vorliegenden Matrix zu spektralen Interferenzen wie Überlagerungen führen. Diese Interferenz kann durch das Verwenden eines hochauflösenden Systems behoben werden. Eine weitere Störung, die häufig in der Elementanalytik auftritt, ist die Bildung von Oxiden. Hierbei reagieren Ionen mit Sauerstoff und ihr m/z -Verhältnis wird um $16 \text{ Da} \cdot \text{C}^{-1}$ verschoben. [92] [93] Um die benannten Interferenzen zu vermeiden bzw. diese abzuschwächen kann mit einer sog. Kollisionszelle gearbeitet werden. Häufig werden hierfür Hexapole eingesetzt, in die ein Reaktions- bzw. Kollisionsgas z.B. Helium, Wasserstoff, Methan oder Sauerstoff, eingeleitet wird. In dem Plasma gebildete Moleküle wie z.B. $^{40}\text{Ar} + ^{16}\text{O}$ würden zur Störung des ^{56}Fe -Isotops beitragen. Durch die Kollisionszelle kann die Bildung des Molekülpeaks abgeschwächt werden. Jedoch fallen hierbei auch die weiteren Signalintensitäten ab, wodurch die Detektion bestimmter Elemente erschwert werden würde. Da Interferenzen, ebenso wie der Probenabtrag (siehe Einleitung) u.a. von der Probenmatrix abhängig sind, sollten sich die Matrices der Kalibrationsstandards und Proben möglichst ähneln.

3.5.1.4 Mikroröntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gehört heute in der Festkörperanalytik zu einer weit verbreiteten Analysetechnik, die sich durch ihre vielfältigen Einsatzgebiete auszeichnet. Sie kann u.a. in der Archäologie, Biologie oder der Geologie eingesetzt werden. Häufig wird sie für die Analyse der Hauptbestandteile einer Probe verwendet. Moderne Geräte mit hochempfindlichen Detektoren können von Natrium ($Z = 11$) bis Uran ($Z = 92$) Elemente qualitativ nachweisen und über das standardlose Fundamentalparametermodell quantifizieren. Ein Vorteil der RFA ist, dass sie zu den nicht-destruktiven Multielement-Methoden zählt, mit der auch empfindliche oder einmalige Proben analysiert werden können. Die Nachweisgrenzen der RFA sind u.a. von der Ordnungszahl des jeweiligen Elements, der Anregungsdauer und der Probenmatrix abhängig und liegen zwischen 1 – 100 ppm. Weitere Faktoren, die die Nachweisgrenze beeinflussen, hängen von der gerätetechnischen Ausführung (Anregungsquelle, Qualität des Vakuums, Detektor etc.) ab. Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls hängt hierbei von der Matrix und den nachzuweisenden Elementen ab und beträgt wenige Mikrometer bis einige Millimeter. Die größte Eindringtiefe wird bei schweren Elementen in leichter Matrix erzielt. [92] [93] [100]

In der RFA tritt Röntgenstrahlung mit der Materie in Wechselwirkung, wobei sie zur Emission von charakteristischer Fluoreszenzstrahlung angeregt wird, die sowohl für qualitative als auch für quantitative Aussagen verwendet werden kann. Die Atome werden mittels hochenergetischer Röntgenstrahlung (0.6 – 60 keV) angeregt. Die eingestrahlte Röntgenstrahlung kann mit der Materie auf zwei unterschiedlichen Wegen, zum einen durch photoelektrische Absorption (Photoeffekt), zum anderen durch eine Intensitätsschwächung beim Durchgang durch die Materie, in Wechselwirkung treten. Letztere kann wiederum in die inkohärente (COMPTON) und die kohärente (RAYLEIGH) Streuung unterteilt werden. [92]

In der Röntgenfluoreszenzanalyse wird der photoelektrische Effekt (Photoeffekt), für die Elementanalyse ausgenutzt. Wird die Probe von dem primären Röntgenstrahl getroffen, wird ein kernnahes Elektron aus dem Atom herausgeschlagen, so dass ein angeregtes, jedoch instabiles Ion (Lebensdauer ca. 10^{-8} s) gebildet wird. Das instabile Ion kann durch den Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale in die Leerstelle stabilisiert werden. Die hierbei auftretende Energiedifferenz wird in Form von Strahlung emittiert. Es können zwei unterschiedliche, zu einander konkurrierende Effekte, auftreten. Zum einen der AUGER-Prozess und zum anderen die Röntgenfluoreszenz. In Abbildung 3.23 sind zur Verdeutlichung sowohl die Anregung des Atoms als auch beide Prozesse dargestellt. [92]

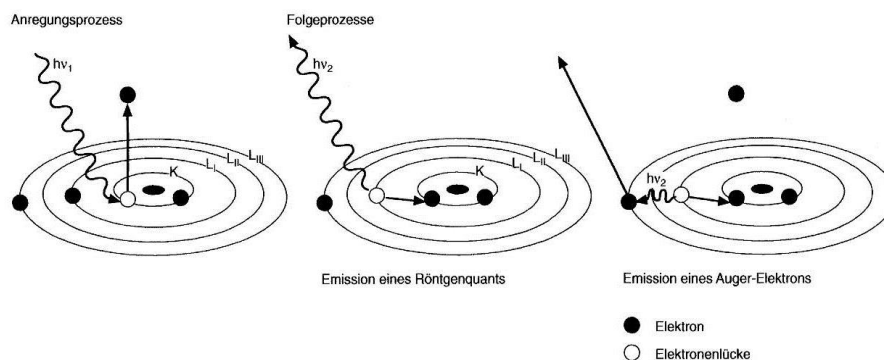


Abbildung 3.23: Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit dem Material.

Links: Anregungsprozess. Mitte: Emission eines Röntgenquants. Rechts: Auger-Prozess. [93]

Die emittierte Energie ist charakteristisch für das jeweilige Element und den vollzogenen Übergang des Elektrons. Durch H. G. J. MOSELEY wurde ein Zusammenhang zwischen der Frequenz der emittierten Strahlung und der jeweiligen Ordnungszahl des Elements hergestellt. [93] Das MOSELEY'sche Gesetz ist in Gleichung 3.8 dargestellt.

Gleichung 3.8: MOSELEY'sches Gesetz. [93]

$$h \cdot \nu = R \cdot h \cdot c \cdot (Z \cdot \sigma)^2 \cdot \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \quad (3.8)$$

R: Rydberg-Konstante
Z: Ordnungszahl

h: Planck'sches Wirkungsquantum
σ: Abschirmkonstante

c: Lichtgeschwindigkeit
n: Hauptquantenzahl mit $n_2 > n_1$

Aus der Gleichung kann abgeleitet werden, dass die Energie der emittierten Strahlung mit dem Quadrat der Ordnungszahl zunimmt ($E \approx Z^2$).

Der AUGER-Prozess stellt einen Konkurrenzprozess zu dem Röntgenfluoreszenzprozess dar. Hierbei wird, im Gegensatz zu der Röntgenfluoreszenz, die Energie des angeregten Ions auf ein nicht stark gebundenes Elektron einer höheren Schale übertragen. Anschließend verlässt das Elektron das Atom als sog. AUGER-Elektron. Dieser Prozess hat zur Folge, dass die Fluoreszenzausbeute mit abnehmender Ordnungszahl des Elementes sinkt. Auf diesen Effekt ist somit zurückzuführen, dass die RFA für die Analyse leichter Elemente schlechter als für schwerere Elemente realisiert werden kann. Des Weiteren können Wasserstoff und Helium nicht analysiert werden, da beide Elemente lediglich über die K-Schale verfügen. [93]

Neben dem beschriebenen AUGER-Effekt können auch weitere Effekte einen Einfluss auf die Messung haben. Hierzu zählen sog. Störpeaks, Summen- und *Escape*-Peaks, die ebenfalls in dem Spektrum auftreten können und das Analyseergebnis verfälschen würden. Summenpeaks können bei hochkonzentrierten Proben, die eine Eigenstrahlung aufweisen, auftreten, wenn zwei Photonen einer Probe zeitgleich den Detektor erreichen. In diesem Fall kann in dem Spektrum ein Signal bei der doppelten Energie des Hauptpeaks (Elementpeak) beobachtet werden. *Escape*-Peaks hingegen werden durch eine Anregung des Detektorsignals mit kurzwelligerer Fluoreszenzstrahlung hervorgerufen. Bei dem verwendeten Si-Detektor kann daher neben dem Hauptpeak ebenfalls ein Signal bei einer geringeren Energie (Energie-Hauptpeak – 1.74 eV) im Spektrum identifiziert werden. [92] [93] All diese Störungen können eine Ursache für eine erschwerte Quali- und Quantifizierung über das standardlose Fundamentalparametermodell darstellen, die besonders für Elemente mit einer geringen Ordnungszahl (geringe Fluoreszenzausbeute) zu beachten sind. Da die beschriebenen Effekte ebenfalls von der Matrix abhängen, sollten Kalibrationen mittels matrixangepasster Standards durchgeführt werden.

Grundsätzlich wird bei der RFA zwischen zwei Messgeometrien unterschieden. Zum einen dem energiedispersiven (ED) zum anderen dem wellenlängendispersiven (WD) Aufbau. In dieser Arbeit wurde mit einem energiedispersiven Gerät gearbeitet. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass mit diesem, aufgrund des fehlenden Monochromators, eine höhere Messempfindlichkeit erzielt werden kann. Nachteilig ist jedoch, dass das Auflösungsvermögen abnimmt. Eine energiedispersive RFA besteht im Wesentlichen aus vier Hauptbestandteilen, der Anregungsquelle, der Optik, dem Detektor sowie der Auswerteeinheit. (Abbildung 3.24). [92] [93]

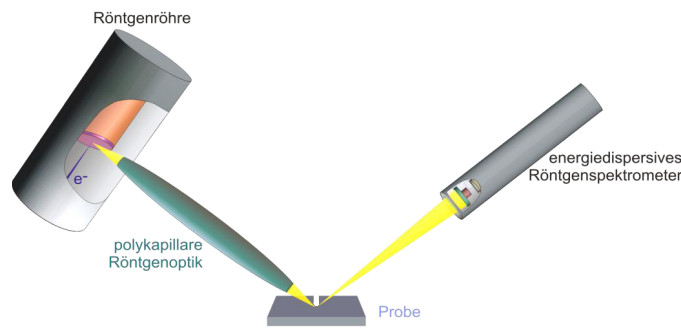


Abbildung 3.24: Schematischer Aufbau einer ED-RFA mit einer polykapillaren Optik. [101]

Sowohl der Einstrahlwinkel der Röntgenstrahlung als auch der Winkel, in dem der Detektor zur Probe angebracht ist, beträgt 45° . Als Anregungsquelle kann ein Synchrotron oder eine Röntgenröhre eingesetzt werden. Durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung ist es möglich geringere Nachweisgrenzen zu erzielen. Nachteilig ist jedoch, dass für die Messungen auf großtechnische Forschungsanlagen zurückgegriffen werden muss, sodass in den Laborgeräten eine Röntgenröhre für die Probenanregung verwendet wird. Als Anodenmaterial in diesen Strahlungsquellen kann z.B. Rhodium eingesetzt werden. Hierdurch kann in dem resultierenden Spektrum auch immer das Rhodiumsignal beobachtet werden, das eine mögliche Quelle für Interferenzen darstellen kann. Die durch die Röntgenröhre erzeugten Röntgenstrahlen werden auf die Probenoberfläche gelenkt und erzeugen dort, nach dem oben beschriebenen Prozess, Röntgenphotonen, die von einem Detektor in ein Messsignal umgewandelt werden. Für die Detektion stehen beispielsweise Szintillationszähler, Löschgas- oder Halbleiterdetektoren, sowie der Si(Li)-Detektor zur Verfügung. Bei der eingesetzten RFA fand die Detektion über einen Si(Li)-Detektor statt. Dieser besteht aus Silicium, welches mit Lithium dotiert ist. Die von der Probe emittierten Röntgenphotonen werden von dem Detektormaterial absorbiert, wodurch die Elektronen des Siliciums aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Hierdurch wird die Leitfähigkeit erhöht und bei dem Anlegen einer Spannung entsteht ein Stromimpuls, der als Detektorsignal abgegriffen werden kann.

In dieser Arbeit wurde mit einer sog. μ RFA gearbeitet, die orts aufgelöste Analysen ermöglichte. Bei einer regulären RFA beträgt der Anregungsdurchmesser mehrere Millimeter bis hin zu wenigen Zentimetern, bei einer μ RFA wird dieser durch eine Fokussierung auf $10 - 300 \mu\text{m}$ reduziert. Die Fokussierung wird gerätetechnisch durch den Einbau einer Polykapillare realisiert (Abbildung 3.25). Diese arbeitet auf der Grundlage der Totalreflektion, die an der Grenzfläche zwischen dem Kapillarmaterial und der Luft entsteht. [102] [103]

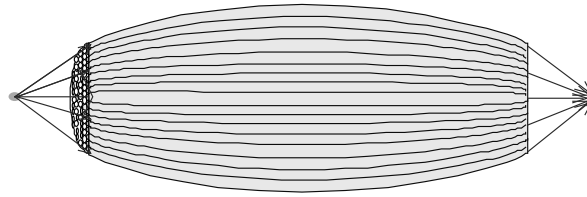


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung einer Polykapillare, wie sie beispielsweise in einer μ RFA verbaut werden kann. [102]

Hierbei gilt, dass je höher die eingestrahelte Energie ist, desto kleiner der Winkel der Totalreflexion wird, wodurch der Fokus des Röntgenstrahls verkleinert werden kann. [102] Durch diese erzeugte laterale Auflösung bietet die μ RFA die Möglichkeit sog. Elementverteilungsbilder zu erstellen. Bei der Erstellung von Elementverteilungsbildern (engl. *Mappings*) werden über die Fläche der Probe verteilt, entsprechend der eingestellten Auflösung, eine Vielzahl an Röntgenfluoreszenzmessungen durchgeführt. Aus den so detektierten Einzelspektren werden die Intensitäten der jeweiligen Elemente für die Darstellung eines Pixels im *Mapping* herangezogen. Dabei werden Helligkeitsunterschiede in den Bildern durch die jeweiligen Intensitätsschwankungen der ausgewählten Elemente dargestellt. Neben der Möglichkeit orts aufgelöste Messungen durchführen zu können, wird die Intensität der detektierbaren Röntgenstrahlen durch den Einsatz der Polykapillare gesteigert (ca. 1000fach). Nachteilig ist jedoch, dass es zu einer Erhöhung des Untergrunds bzw. des Bremsspektrums kommt, hierdurch werden bei der Verwendung einer Kapillaroptik höhere Nachweisgrenzen (ca. 10fach erhöht, element- und matrixabhängig) erzielt, da für die Signalgewinnung im Gegensatz zu einem Gerät ohne Polykapillare lediglich ein kleiner Bereich der Probe angeregt wird. In Geräten ohne eine Kapillaroptik wird ca. ein Bereich von 1 mm (Durchmesser) bei Geräten mit einer solchen Optik lediglich der Bereich der Fokussierung angeregt.

3.5.2 Elektronenmikroskopie

Das Auflösungsvermögen und damit einhergehend ebenfalls die maximal mögliche Vergrößerung eines Lichtmikroskops sind u.a. aufgrund der von ABBE beschriebenen Theorie und den physikalischen Welleneigenschaften des Lichtes begrenzt. Das Auflösungsvermögen von ABBE ist definiert als der Abstand zwischen zwei Linien, welche noch getrennt voneinander betrachtet werden können und wird sowohl durch die numerische Apertur (NA) als auch durch die Wellenlänge des Lichtes bestimmt (Gleichung 3.9). [104]

Gleichung 3.9: Auflösungsvermögen nach ABBE. [104]

$$A = \frac{\lambda}{2 \cdot NA} \quad (3.9)$$

A: Auflösungsvermögen NA: numerische Apertur λ : Wellenlänge in nm

Da die numerische Apertur eines Objektivs in Luft $NA < 1$ beträgt, ergibt sich aus der Gleichung 3.9, dass das Auflösungsvermögen lediglich über die Wellenlänge verbessert werden

kann. Da die Wellenlänge des Lichts jedoch begrenzt ist, wird in der Elektronenmikroskopie nicht mehr sichtbares Licht, sondern ein Elektronenstrahl für die Bildgebung eingesetzt. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus von Elektronen können diese ebenfalls für die Bildgebung genutzt werden. Hierfür wurden ab den 1930er Jahren Elektronenmikroskope in unterschiedlichen Konfigurationen entwickelt. In Abbildung 3.26 ist der Aufbau eines Transmissions- (TEM)- und eines Rasterelektronenmikroskops (REM) dargestellt. [104]

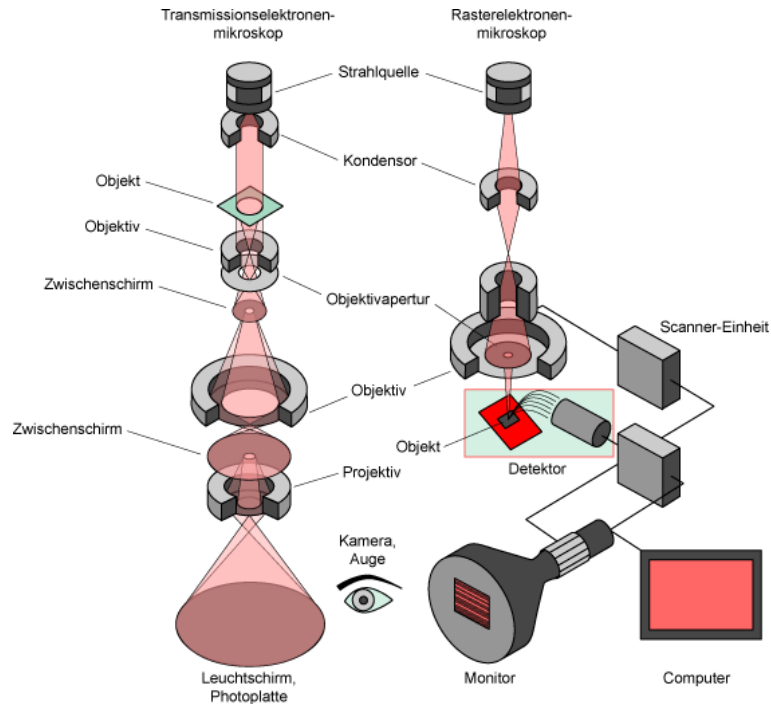


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Raster- und eines Transmissionselektronenmikroskops. [105]

Beide Varianten bestehen im Wesentlichen aus vier Bestandteilen: Der Elektronenquelle, einem Linsensystem, der Probenkammer sowie der Detektionseinheit. Die Elektronenquelle ist ein sog. Triodensystem, bestehend aus einem Wolframdraht, einem Steuerzylinder und einer Anode. Als Kathode können u.a. Wolframhaarnadelektroden, LaB₆-Kristallelektroden oder Feldemissionskanonen genutzt werden. Durch Anlegen einer Hochspannung werden die erzeugten Elektronen zur Anode beschleunigt und durch eine Öffnung in der Anode in die Optik geführt. In der Optik wird der Strahl durch ein Linsensystem fokussiert und mit Hilfe des Raster-Generators über die Probe geführt. Allein die Position und die Betrachtung der Probe sind unterschiedlich. Bei einem REM werden die Wechselwirkungen der Probenoberfläche mit dem Primärelektronenstrahl, beim TEM die Wechselwirkungen beim Durchgang des Primärelektronenstrahls durch die Probe beobachtet.

Trifft der Primärelektronenstrahl auf die Probe bzw. die Probenoberfläche treten unterschiedliche Wechselwirkungen auf, aus denen verschiedene Informationen erhalten werden können. In Abbildung 3.27 sind diese schematisch dargestellt. Zu einem großen Teil wird die Energie des Primärelektronenstrahls in Wärme umgewandelt, die nicht für die Detektion geeignet ist. Sie heizt die Probe auf und kann diese schädigen oder zerstören. Sekundärelekt-

ronen (SE) entstehen in der obersten Schicht der Probe und haben eine maximale Energie von 50 eV. Sie werden aufgrund von inelastischen Streuungen zwischen den Primärelektronen und der Atomhülle des Probenmaterials gebildet. Mit ihnen ist es möglich eine Topografieaufnahme der Probenoberfläche zu erhalten, da je nach Einfallswinkel des Primärelektronenstrahls eine unterschiedliche

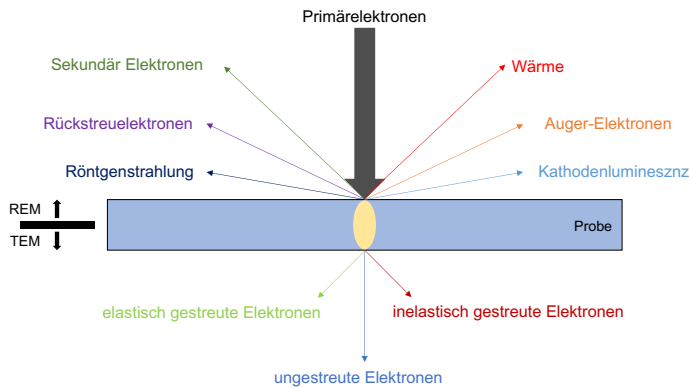


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der zu erwarteten Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe. (vgl. [37] [105])

strahls eine unterschiedliche Anzahl an Sekundärelektronen freigesetzt wird. Hervorspringende Kanten erscheinen im Vergleich zu tieferliegenden Bereichen heller. Weiterhin werden bei dem Beschuss der Proben mit dem Primärelektronenstrahl sog. Auger-Elektronen gebildet, die unter 3.5.1.4 bereits beschrieben wurden. Rückstreuelektronen (BSE

engl. *backscattered electrons*) entstehen in tieferen Bereichen der Probe. Sie werden durch eine elastische Streuung der Primärelektronen an dem Atomkern des Probenmaterials erzeugt. Auf dem Weg zurück zur Oberfläche können diese ebenfalls Sekundärelektronen auslösen. Die Rückstreuelektronen ermöglichen eine Darstellung der Materialverteilung, da schwerere Elemente Elektronen stärker zurückstreuen als Leichtere. Die emittierten Röntgenstrahlen sind charakteristisch für das jeweilige Element und können für die Identifizierung verwendet werden. Der hier zugrunde liegende Effekt ist in Kapitel 3.5.1.4 beschrieben. In der Rasterelektronenmikroskopie werden die Röntgenstrahlen mittels eines energiedispersiven Detektors analysiert (REM-EDX; engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*; Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie). [106]

Proben, welche mittels REM analysiert werden sollen, müssen leitende Eigenschaften aufweisen, um eine ausreichende Sekundärelektronenausbeute und damit einhergehend einen ausreichenden Kontrast zu erhalten. Um jedoch auch nicht-leitende Proben wie beispielsweise die hier untersuchten Polymere oder nicht-leitende Oxide analysieren zu können, müssen diese Proben mit einer leitenden Schicht wie Gold oder Kohlenstoff bedampft werden. Des Weiteren müssen die Proben für die Analyse vakuumstabil sein. [106]

Im Gegensatz zum REM können mittels eines Transmissionselektronenmikroskops lediglich sehr dünne Proben analysiert werden. Hierbei wird die Probe mit dem Elektronenstrahl durchstrahlt, wobei es zu elastischen und inelastischen Streuungen der Primärelektronen an den Atomen der Probe kommt. Beide können zur Bildgebung verwendet werden. Durch diese Art der Analyse kann eine ca. 10fach höhere Auflösung erreicht werden, wodurch ebenfalls eine Partikelgrößenbestimmung von Nanopartikeln < 50 nm ermöglicht wird, welche in einem REM nicht aufgelöst werden können. [106]

3.5.3 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) gehört zu den sog. thermischen Analyseverfahren. Unter dem Begriff der thermischen Analyseverfahren werden Methoden zusammengefasst, mit deren Hilfe Änderungen der chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur detektiert werden können.

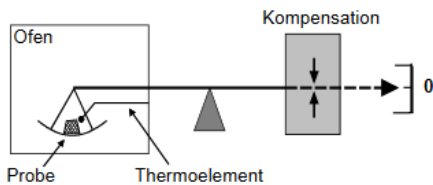


Abbildung 3.28: Schematischer Aufbau einer thermogravimetrischen Analyse. [82]

Neben der TGA ist auch die Differenz-Thermoanalyse (DTA) ein Vertreter dieser Methodik. Die TGA zeichnet die Massenveränderung (Δm) einer Substanz, die einer definierten Heizrate unterzogen wird, als Funktion der Zeit oder der Temperatur auf. Der hierbei erzeugte Kurvenverlauf wird als Thermogramm bezeichnet. Die auftretenden Massenveränderungen sind hierbei substanzspezifisch und lassen Aussagen über die thermische Stabilität zu. Sie können z.B. auf eine Dehydratation, Trocknung oder Oberflächenreaktionen wie eine Oxidation hinweisen. Durch die Analyse ist es ebenfalls möglich Aussagen über die Effizienz z.B. einer Oberflächenmodifizierung zu tätigen, da diese bei einer bestimmten Temperatur abgespalten wird und lediglich das unmodifizierte Substrat, in diesem Fall die unmodifizierten Nanopartikel zurückbleiben. Des Weiteren ist es nach Abschluss der Messung möglich quantitative Aussagen über ein Material z.B. den Füllstoffanteil in einem Polymer zu treffen (Rückstandsanalyse). Hierbei muss jedoch sichergestellt werden, dass es bei der TGA zu einer vollständigen Extraktion gekommen ist. Um möglichst genaue Messungen vornehmen zu können, wird die Probe in einem Ofen unter einem definierten Gasstrom erwärmt. Durch den stetigen Gasstrom werden die Reaktionsprodukte abgetragen, sodass eine mögliche Rückreaktion ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren kann dieser Trägergasstrom z.B. in eine MS weitergetragen und auf seine Zusammensetzung hin analysiert werden. [44] [107] [108] In Abbildung 3.28 ist der Aufbau einer TGA schematisch dargestellt.

Bei der Betrachtung des Aufbaus wird deutlich, dass die TGA aufgrund der eingesetzten Waage zu den sog. Absolutverfahren zählt. Um eine exakte Messung durchführen zu können, müssen bestimmte Faktoren während der Messung beachtet werden. Einer der wichtigsten ist die Heizrate. Die Heizrate ist für die Trennleistung der unterschiedlichen, auftretenden Stufen verantwortlich. Um eine gute Trennung von benachbarten Stufen zu gewährleisten, sollte diese möglichst niedrig sein. Weiterhin sollte die Einwaage für vergleichbare und reproduzierbare Messungen möglichst konstant gehalten werden. Einen weiteren Einflussparameter stellt die Kontaktfläche der Probe und dem Tiegel dar. Durch einen optimalen und gleichmäßigen Kontakt zwischen Probe und Tiegel kommt es zu einem guten Wärmeübertrag, der zu einer gleichmäßigen Erwärmung der Probe führt. [44] [108]

4 Charakterisierung der verwendeten Ausgangsstoffe

Einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität eines späteren Referenzmaterials haben die verwendeten Ausgangsstoffe. [28] Diese sollten daher im Vorfeld auf ihre Qualität geprüft werden. Hierfür wurden unterschiedliche Analysen an dem Substrat, den Füllstoffen sowie dem Glanzlack vorgenommen. Ziel dieser Analysen war es nicht nur, die Qualität der Ausgangsstoffe zu bestimmen, sondern auch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung ziehen zu können. Ebenso erlaubt eine ausführliche Charakterisierung eine Abschätzung des zu erwartenden Messuntergrundes der verschiedenen Messmethoden. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die verwendeten und im Vorfeld zu charakterisierenden Ausgangsstoffe sowie die genutzten Analysemethoden. Die eingesetzten Analysegeräte mit Hersteller und Typenbezeichnung können im Anhang (Geräteliste) eingesehen werden.

Tabelle 4.1: Überblick über die zu charakterisierenden Ausgangsstoffe mit Angaben des jeweiligen Anwendungsgebietes und den genutzten Analysemethoden.

	<i>Ausgangsstoff</i>	<i>Analysemethoden</i>
<i>Substrat</i>	Polyesterfolie (BYK, WESEL, DEUTSCHLAND)	IR-Spektroskopie
		Raman-Spektroskopie
<i>Nanopartikuläre Füllstoffe</i>	Aluminiumoxid (Sigma Aldrich, St.Louis, USA)	ICP-OES
		RFA
	Eisen(III)-oxid (SIGMA ALDRICH, ST. LOUIS, USA)	REM-EDX
		IR
Titandioxid* (SIGMA ALDRICH, ST. LOUIS, USA)	Raman	
	ICP-OES	
<i>Polymer</i>	Glanzlack hochviskos (SCHEKOLIN AG, LICHTENSTEIN)	RFA
		REM-EDX
	Glanzlack niederviskos (SCHEKOLIN AG, LICHTENSTEIN)	ICP-OES
		REM-EDX

* keine ICP-OES-Analyse

Eine vorherige Charakterisierung ist im Falle der verwendeten Glanzlacke sinnvoll, weil für diese aufgrund von Geheimhaltung nur wenige Informationen vorliegen. Da dies jedoch zugleich die Matrix für das spätere Referenzmaterial darstellt, müssen mögliche Spurenbestandteile oder Metallsalze, wie sie z.B. als Katalysatoren eingesetzt werden, bekannt sein. Durch DREYER [25] konnte bereits gezeigt werden, dass in dem Polymer u.a. Chrom vorhanden ist.

4.1 Probenpräparation

Je nach Analysemethode mussten die Ausgangsstoffe für die Untersuchung präpariert werden. Im Folgenden wird auf diese Probenpräparation eingegangen.

Substrat

Die als Substrat verwendete Polyesterfolie wurde sowohl für die Raman- und IR-Spektroskopie, ATR-Technik, als auch für die μ RFA- und REM-EDX-Analyse auf eine entsprechende Größe mit einem Keramik-Skalpell zugeschnitten. Die jeweilige Größe richtete sich hierbei nach dem Analysegerät und der zur Verfügung stehenden Probenkammer. Durch die Verwendung von Keramik konnten mögliche Metallkontaminationen, die z.B. durch Abrieb eines Metall Skalpells auf die Folie eingetragen worden wären, verhindert werden. Für die EDX-Analyse wurden die Proben mittels eines Silberlackes auf einen Probenträger aufgebracht und im Anschluss mit einer dünnen Goldschicht bedampft.

Im Vorfeld der ICP-OES-Analyse musste ein Mikrowellendruckaufschluss durchgeführt werden. Da die Polyesterfolie nur eine geringe Oberfläche aufwies, musste diese für einen erfolgreichen Aufschluss zerkleinert werden. Hierfür wurde sie ebenfalls mit einem Keramikskalpell in dünne Streifen geschnitten, wodurch eine größere Oberfläche entstand. Im Anschluss wurde das Substrat durch einen Mikrowellendruckaufschluss mit einer Mischung aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid (6:1) in Lösung gebracht. Das verwendete Aufschlussprogramm ist in Abbildung 7.23 dargestellt.

Nanopartikuläre Füllstoffe

Für die Analyse mittels Raman-Spektroskopie sowie für die Röntgenfluoreszenzanalyse war keine weitere Probenpräparation notwendig. Die pulverförmigen Füllstoffe konnten in die entsprechende Probenkammer eingebracht und analysiert werden. Die IR-Analysen wurden mittels *KBr*-Pressling durchgeführt. Hierfür wurden ca. 5 mg der Probensubstanz mit ca. der fünffachen Menge *KBr* vermengt und mittels einer Presse zu ausreichend dünnen Tabletten gepresst. Für eine EDX-Analyse wurden die Proben mittels eines Silberlacks auf einem Aluminiumträger fixiert. Für die durchgeführten REM-EDX-Analysen mussten die Partikel im Vorfeld durch das Aufdampfen einer leitenden Goldschicht präpariert werden (vgl. Elektronenmikroskopie).

Ebenso wie die vorrangegangenen Proben mussten auch die Füllstoffe für eine ICP-OES-Analyse mittels Mikrowellendruckaufschluss aufgeschlossen werden. Hierfür wurde das oben beschriebene Verfahren verwendet.

Für die Bestimmung der Partikelgröße der verwendeten Füllstoffe wurden diese mittels Transmissionselektronenmikroskop analysiert. Die TEM-Messungen wurden am DEUTSCHEN INSTITUT FÜR KAUSCHUKTECHNOLOGIE (DIK) in Hannover durchgeführt. Hierfür wurden die Nanopartikel mittels Ultraschallbad in einem Lösemittel (Methanol oder Ethanol) dispergiert und im Anschluss wenige Mikroliter auf einen beschichteten Kohlenstoffträger aufgebracht. Das Lösemittel wurde mittels einer Infrarotlampe verdampft. Von den präparierten Proben wurden im Anschluss jeweils zehn Bilder aufgenommen, die abschließend mit Hilfe des Bildanalyseprogramms *IMAGEJ* [109] ausgewertet wurden.

Polymer

Die zu analysierenden Polymere waren zwei UV-strahlenhärtende Glanzlacke unterschiedlicher Viskosität der Fa. SCHEKOLIN (Lichtenstein).

Für die IR-Analysen konnte mit dem flüssigen Ausgangsmaterial gearbeitet werden. Dies war bei den Analysen mittels μ RFA und REM-EDX nicht möglich, da diese Analysen im Vakuum bzw. Hochvakuum durchgeführt wurden. Um das Polymer dennoch analysieren zu können, wurden beide Glanzlacke in einer UV-Kammer ausgehärtet. Hierfür wurde der flüssige Glanzlack auf eine Polyesterfolie (Substrat) punktförmig aufgebracht und im Anschluss bei einer Wellenlänge von 365 nm unter einem Argongasstrom für 15 min ausgehärtet. Im Anschluss wurde der Aushärtungsprozess optisch überprüft. Je nach Stärke des aufgetragenen Polymers musste die Aushärtezeit nach der optischen Prüfung verlängert werden. Abschließend konnte der ausgehärtete Lack von der Polyesterfolie entfernt werden und wie oben beschrieben für die Messungen mittels REM-EDX mit einem Silberlack auf einen Probenträger aufgebracht werden. Da es sich bei dem Polymer ebenso wie bei den oxidischen Nanopartikeln um eine nicht-leitende Substanz handelte, wurde auch diese mit einer Goldschicht bedampft. Für die RFA-Analysen konnte ein Stück des ausgehärteten Glanzlackes herausgetrennt werden und ohne weitere Probenvorbereitung analysiert werden. Ebenso wie die oben vorgestellten Proben, wurden auch die ausgehärteten Glanzlacke mittels Mikrowellendruckaufschluss aufgeschlossen und im Anschluss mittels ICP-OES analysiert.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die erhaltenen Analyseergebnisse, so wie in Tabelle 4.1 eingeteilt, aufgeführt und diskutiert.

4.2.1 Substrat

Da das Substrat als Untergrund für die zu applizierende Polymerschicht dienen sollte, wurde in einem ersten Schritt überprüft, ob es sich bei der ausgewiesenen Polyesterfolie um ein Polyethylenterephthalat (PET) handelte. Hierfür wurde sowohl eine ATR-IR- als auch eine Raman-Spektroskopie der Folie durchgeführt. Für den Abgleich der erhaltenen Spektren konnte auf gängige Datenbanken und die Literatur zurückgegriffen werden. In Abbildung 4.1 sind die erhaltenen IR- und Raman-Spektren in einem Wellenzahlbereich von 600 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} dargestellt.

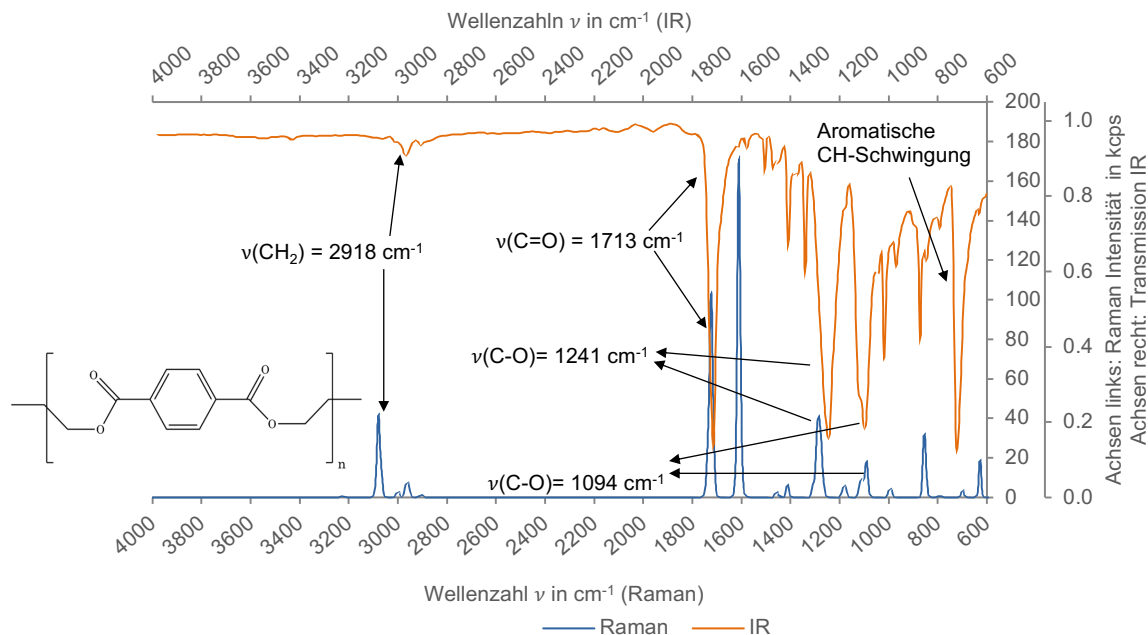


Abbildung 4.1: Vergleichende Darstellung der ATR-IR- und Raman Spektren des Substrates (Polyesterfolie) unter Angabe der identifizierten Schwingungen.

Orange: ATR-IR-Spektrum. Die Schwingungen sind vergleichbar mit den von JUNG, ET AL. [110], LIANC ET AL. [111] und TADOKORO ET AL. [112] ermittelten Schwingungen für PET. Blau: Raman-Spektrum der Polyesterfolie. Die Schwingungen sind vergleichbar mit den von REBOLLAR ET AL. [113] ermittelten Schwingungen. Links dargestellt die Strukturformel von PET. (IR: 16 Scans; 4 cm^{-1} ; Raman: Auflösung: $9 - 15 \text{ cm}^{-1}$, Leistung: 2 mW , Messzeit: 2 s , Wdh: 20)

Die charakteristischen IR-Schwingungen wurden JUNG ET AL. [110] entnommen. Durch den Abgleich mit den von LIANC ET AL. [111] und TODOKORO ET AL. [112] vorgestellten Ergebnissen konnte bestätigt werden, dass die verwendete Polyesterfolie aus Polyethylterephthalat bestand.

Die IR- und Raman-Spektroskopie stellen komplementäre Techniken dar, so dass die Schwingungen miteinander verglichen werden konnten. Zusätzlich konnten die ermittelten Raman-Banden mit denen von REBOLLAR ET AL. [113] abgeglichen werden. Bei dem Vergleich der Banden beider Methoden konnte beobachtet werden, dass die Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2)$) bei ca. 3000 cm^{-1} in der Raman-Spektroskopie effektiver angeregt werden konnte, als in der IR-Spektroskopie. Hierfür sind die unterschiedlichen Anregungen, wie zuvor erläutert, verantwortlich. Ein ähnliches Phänomen konnte für die Methyl-Deformationsschwingung ($-\text{CH}_2$ -Schwingung des aromatischen Systems) bei ca. 700 cm^{-1} beobachtet werden. Hierbei konnte die Schwingung jedoch intensiver mittels der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Durch die gewonnene Erkenntnis, dass es sich bei der verwendeten Folie um ein Polyethylterephthalat handelte, konnten ebenfalls Literaturrecherchen bzgl. der Beständigkeit durchgeführt werden. Entsprechend der gängigen Literatur konnte für das Substrat eine Temperaturbeständigkeit von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ - $+65 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie eine hohe Beständigkeit gegen eine Vielzahl von Chemikalien und Lösemitteln angenommen werden. [114] [115] Eine Temperaturbeständigkeit ist für den Einsatz als Substrat notwendig, da während des Aushärteprozesses

ses in der UV-Kammer Temperaturen von bis zu 50 °C erreicht werden können. Da das Substrat vor der Applikation mit Lösemitteln, wie Ethanol oder Aceton, gereinigt werden muss, um spätere Staubeinschlüsse zu vermeiden, ist eine Lösemittelbeständigkeit des eingesetzten Substrats unerlässlich. Andernfalls kann z.B. die Oberfläche aufgeraut werden, was im Anschluss u.a. eine unterschiedliche Schichtdicke oder ein schlechteres Haftvermögen zur Folge hätte.

PET wird meist mittels eines Extruders und anschließendem Spritzgießen hergestellt. Hierbei tritt das zu verarbeitende Granulat u.a. mit dem Metall des Extruders in Kontakt wodurch es zu einem Übertrag bzw. einer Kontamination der Folie mit Legierungsbestandteilen der Metallwerkzeuge kommen könnte. Aus diesem Grund sind sowohl die RFA und REM-EDX-Analysen als auch eine ICP-OES-Analyse durchgeführt worden. Nur mittels REM-EDX konnten die Elemente Sauerstoff (38.5 % ± 0.2) und Kohlenstoff (61.5 % ± 0.2) festgestellt werden. Die Werte der EDX-Analysen wurden auf 100 Gew% normiert. Weitere Elemente konnten mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden. Beide Elemente sind weder in der ICP-OES noch in der RFA nachweisbar.

PET besitzt die Summenformel $C_{10}H_8O_4$, wodurch sich eine theoretische prozentuale Verteilung von 62.5 % Kohlenstoff, 33.3 % Sauerstoff und 4.2 % Wasserstoff ergeben würde. Da Wasserstoff jedoch mit keiner der verwendeten Analysetechniken nachweisbar war, wurde dieser bei der Auswertung der Messergebnisse nicht berücksichtigt. Somit ergibt sich bei der Berechnung der prozentualen Anteile ohne Wasserstoff ein Verhältnis von 72 % Kohlenstoff zu 28 % Sauerstoff. Bei näherer Betrachtung der ermittelten Analysenwerte konnte festgestellt werden, dass ein Verhältnis von ca. 60 % Kohlenstoff zu 40 % Sauerstoff ermittelt wurde. Der erhöhte prozentuale Anteil des Sauerstoffs konnte durch die verwendete Methode begründet werden. Auch wenn im REM Proben im Hochvakuum analysiert wurden, so können sich immer noch geringe Anteile des Atmosphärensauerstoffs in der Probenkammer befunden haben. Dieser würde ebenfalls bei der EDX-Analyse nachgewiesen. Da die angegebenen Werte auf 100 % normiert wurden, nimmt entsprechend der Kohlenstoffanteil verhältnismäßig ab.

Im RFA-Spektrum konnten lediglich das Anodenmaterial sowie die Bremsstrahlung detektiert werden, so dass von der Polyesterfolie keine störenden Signale bei der Homogenitätsüberprüfung mittels RFA zu erwarten waren. Im Vergleich zu einer Leermessung (ohne Probe) konnte keine zusätzliche Intensitätserhöhung der Bremsstrahlung bzw. der Streustrahlung der Kapillaroptik festgestellt werden.

4.2.2 Füllstoffe

Als Füllstoffe sind Nanopulver des jeweiligen Oxids mit einer angegebenen Reinheit von 99.5% (SIGMA ALDRICH, ST. LOUIS, USA) eingesetzt worden. Zur späteren Verarbeitung zu

einem Referenzmaterial sowie der Charakterisierung ist nachzuweisen, dass die jeweiligen Füllstoffe alle notwendigen Anforderungen (z.B. frei von Verunreinigungen) erfüllen.

Dementsprechend sind für alle verwendeten Füllstoffe sowohl IR- als auch Raman-Analysen durchgeführt worden. In Abbildung 4.2 sind die Spektren beider Methoden für die TiO₂-Nanopartikel dargestellt. Die Spektren der weiteren Füllstoffe können dem Anhang entnommen werden.

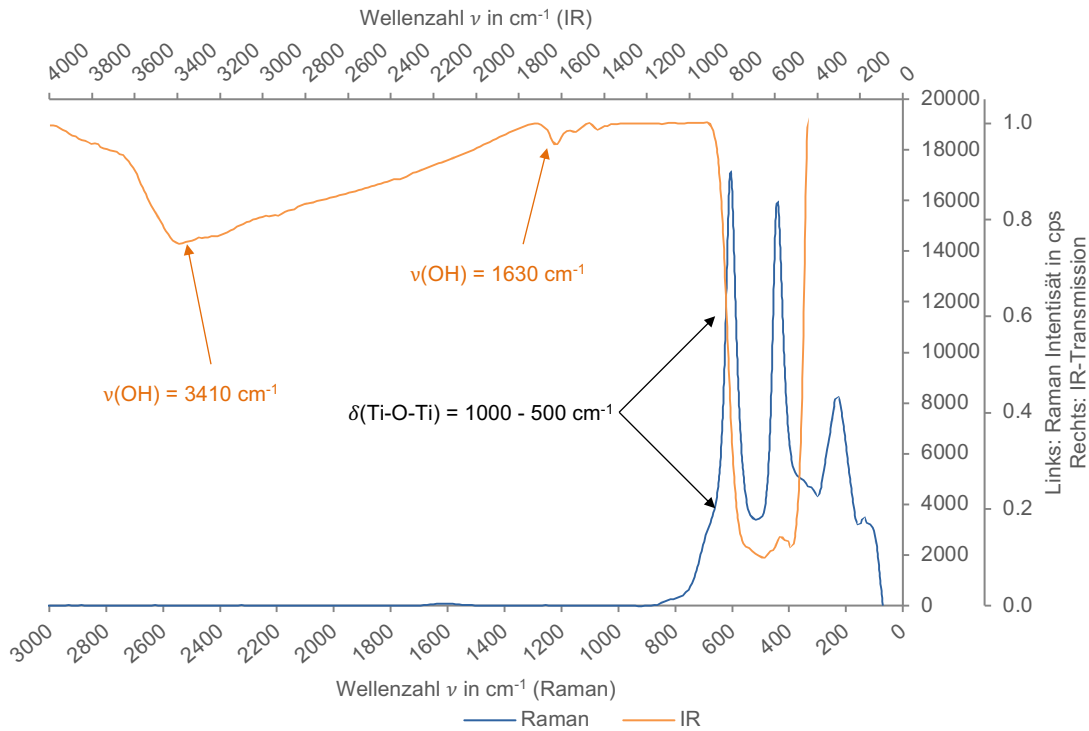


Abbildung 4.2: Vergleich der ermittelten KBr-IR- und Raman Spektren des TiO₂ unter Angabe der identifizierten Schwingungen.

Orange: KBr-IR-Spektrum: Die Schwingungen sind mit HESSE [95] verglichen worden. Blau: Raman-Spektren des TiO₂-Nanopulvers. Die Schwingungen sind vergleichbar mit den von HECKENER [116] ermittelten Schwingungen. (IR: 16 Scans bei 14 cm⁻¹ Raman: Auflösung: 9-15 cm⁻¹, Leistung: 2 mW, Messzeit: 2 s, Wdh: 10)

Im IR- und Raman-Spektrum konnten die Deformationsschwingungen von Titan und Sauerstoff den Banden bei $\delta(\text{Ti-O-Ti}) = 500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Ferner konnte im dem IR-Spektrum die Valenzschwingung einer Hydroxygruppe ($\nu(\text{OH}) = 3410 \text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden. Durch den Nachweis der Hydroxybande war davon auszugehen, dass trotz durchgeführter Trocknung noch Wasser an dem Füllstoff gebunden vorlag. Hierbei konnte es sich sowohl um oberflächen- als auch kristallin gebundenes Wasser handeln. Titandioxid ist ebenfalls hygroskopisch, so dass Wasser leichter an die Partikeloberfläche angelagert werden kann. Durch die große Oberfläche der Nanopartikel wurde dieser Vorgang noch begünstigt.

Neben der IR- und Raman-Analyse sind ebenfalls die Elementgehalte durch RFA-, REM-EDX- und ICP-OES-Analysen charakterisiert worden. In Tabelle 4.2 sind die ermittelten Elementkonzentrationen dargestellt.

Tabelle 4.2: Bestimmung der Elementzusammensetzung der verwendeten nanopartikulären Füllstoffe mittels RFA, REM-EDX und ICP-OES.

Je Füllstoff wurden drei Messungen an unterschiedlichen Messpunkten bzw. nach drei separaten Aufschlüssen durchgeführt. ($n = 3$) Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt. Die Messparameter der ICP-OES-Analyse können der Arbeitsanweisung entnommen werden. Die Bestimmung der ICP-OES Kalibrationsfunktion, der NWG und BG erfolgte nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] und die Berechnung der Vertrauensbereiche nach DIN 32645 [118].

	RFA	REM-EDX	ICP-OES
	TiO ₂ / Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃ in Gew% ± σ	Ti / Al / Fe in Gew% ± σ	O in Gew% ± σ
			Ti/Al/Fe in Gew% ± VB ³
TiO ₂	100	59.7 ± 2.7	40.3 ± 2.7
Al ₂ O ₃ 1	100	52.8 ± 3.8	47.2 ± 3.8
Al ₂ O ₃ 2	100	56.5 ± 1.9	43.5 ± 1.9
Fe ₂ O ₃ 2	100	80.8 ± 2.6	19.2 ± 2.6
Fe ₂ O ₃ 1	100	77.9 ± 4.3	22.1 ± 4.3

*Keine ICP-OES-Analyse möglich, da die Probe nicht aufgeschlossen werden konnte.

Da Metalloxide als Füllstoffe verwendet wurden, konnte die Quantifizierung mittels RFA über ein Fundamentalparametermodell durchgeführt werden. Des Weiteren konnten im Spektrum der RFA-Analyse keine Signale weiterer Elemente festgestellt werden. Mittels dieser Ergebnisse konnte nachgewiesen werden, dass bei Homogenitätsüberprüfungen der hergestellten polymeren Schichten mittels μ RFA keine störenden bzw. zusätzlichen Signale durch den Füllstoff hervorgerufen werden.

Im weiteren Verlauf wurde die Stöchiometrie mittels REM-EDX überprüft. Die EDX-Analyse ermöglichte neben der Analyse der Metalle bzw. Übergangsmetalle auch den Sauerstoff sowohl qualitativ als auch quantitativ zu analysieren. Durch die Überprüfung der Stöchiometrie der Oxide konnten ebenfalls Rückschlüsse auf mögliche Verunreinigungen gezogen werden.

Tabelle 4.3: Übersicht über die theoretische Stöchiometrie der analysierten oxidischen Füllstoffe.

Oxid	Metall in %	Sauerstoff in %
Al ₂ O ₃	52.9	47.1
Fe ₂ O ₃	69.9	30.1
TiO ₂	59.9	40.1

In Tabelle 4.3 sind die theoretischen stöchiometrischen Verhältnisse der analysierten Metalloxide angegeben. Bei der Betrachtung der ermittelten Elementkonzentrationen konnte festgestellt werden, dass die berechnete Stöchiometrie sowohl für das TiO₂ als auch für das Al₂O₃ zutreffend war. Für das

Fe₂O₃ hingegen wurde ein höherer Eisengehalt, als theoretisch zu erwarten gewesen wäre, festgestellt. Mögliche Ursachen hierfür könnten in der verwendeten Analysenmethode sowie dem hinterlegten Fundamentalparametermodell gesehen werden. Eisen könnte durch den Elektronenstrahl effektiver zur Röntgenemission angeregt worden sein, als Sauerstoff. Dies würde zu einer Überinterpretation der emittierten Eisen-Röntgenstrahlung führen.

Als ergänzende Methode zu den vorgestellten festkörperspektroskopischen Methoden wurde ebenfalls eine Flüssigmessung mittels ICP-OES, nach einem Mikrowellendruckaufschluss,

³ Nach DIN 32645 [118] und DIN EN 38 402 TEIL 51 [117] berechnete

durchgeführt. Mit dieser Methode werden jedoch nur die Metalle bzw. Übergangsmetalle der Oxide quantifiziert. Durch diese Methode war es möglich die erhaltenen Messergebnisse der RFA und EDX-Analyse zu bestätigen. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die theoretischen Verhältnisse bei dieser Methode auch für Fe_2O_3 übereinstimmen. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der EDX-Analyse, die oben beschriebene unzureichende Quantifizierung, die Ursache für das abweichende Eisen zu Sauerstoff-Verhältnis war. Die ICP-OES weist des Weiteren deutlich geringere Nachweisgrenzen auf. Hierdurch wäre eine Bestimmung von Verunreinigungen bis in den mittleren ppb-Bereich für eine Vielzahl von Elementen ermöglicht worden. Es konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden. Ferner wurden bei der Betrachtung des ICP-OES-Spektrums ebenfalls keine Interferenzen auf den ausgewählten Emissionslinien festgestellt. Die TiO_2 -Nanopartikel konnten für eine ICP-OES Analyse nicht aufgeschlossen werden, daher liegen hierfür keine Analysenergebnisse vor. Die beobachteten Abweichungen der Analysenergebnisse der verwendeten Methoden kann u.a. auf die verwendeten Methoden sowie die genutzte Quantifizierung aber auch auf die Probenpräparation zurückgeführt werden. Für die Analyse mittels ICP-OES war, wie oben beschrieben ein Mikrowellendruckaufschluss notwendig. Sowohl bei dem Aufschluss selber als auch bei der weiteren Verdünnung treten Wägefehler auf. Diese konnten bei den festkörperspektroskopischen Methoden nicht beobachtet werden, da in beiden Fällen das Ausgangsmaterial direkt analysiert werden konnte.

Neben der Bestimmung der Elementzusammensetzung wurden die Füllstoffe ebenfalls auf ihre Partikelgröße hin analysiert. In Abbildung 4.3 sind zwei TEM-Aufnahmen der Titandioxidnanopartikel dargestellt.

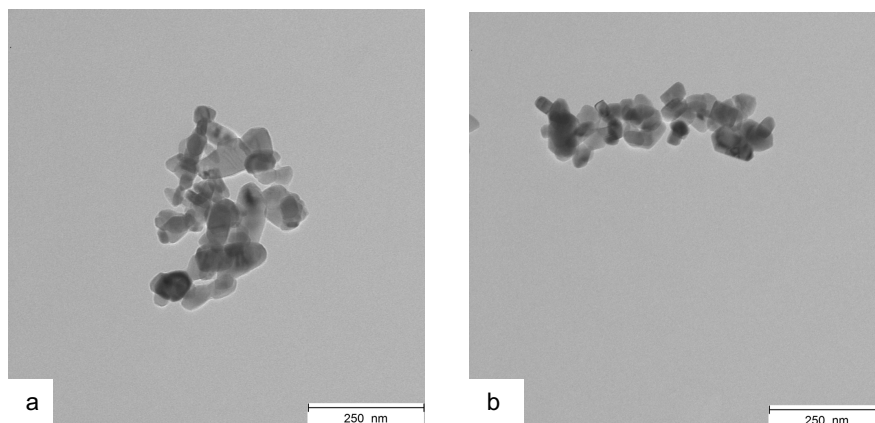


Abbildung 4.3: TEM-Aufnahmen der TiO_2 -Nanopartikel.
Mit einer 25000-fachen Vergrößerung bei einer Beschleunigungsspannung von 120V.

Zur Bestimmung der Partikelgröße wurden aus zehn Bildern mind. 100 Partikel hinsichtlich ihrer Größe untersucht. Die Ergebnisse dieser Analyse ist in Abbildung 4.4 mittels eines Histogramms gemäß DIN ISO 9276-1 [119] dargestellt. Alle Messergebnisse wurden auf ihre Normalverteilung geprüft. Die erhaltenen Ergebnisse der geprüften Nanopartikel sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die weiteren Histogramme sind im Anhang dargestellt.

Charakterisierung der verwendeten Ausgangsstoffe

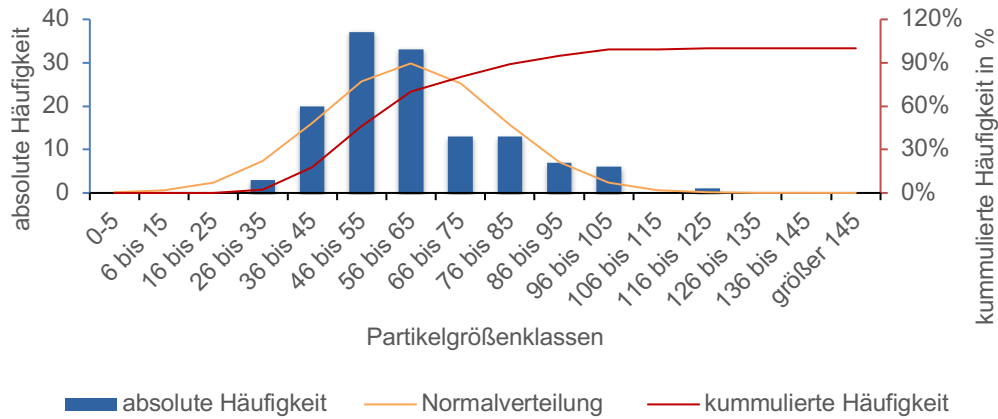


Abbildung 4.4: Darstellung der Partikelgrößenbestimmung der TiO₂-Nanopartikel.

Darstellung der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit der mittels TEM bestimmten Partikelgröße für das TiO₂-Nanopulver. (Grundgesamtheit: 133)

Tabelle 4.4: Bestimmte Partikelgröße der verwendeten nanopartikulären Füllstoffe mittels TEM-Analyse.

In Klammern angegeben der jeweilige Partikelgrößenwert des Herstellers (n = mind. 100)

	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Mittlere Partikelgröße ± σ in nm (Herstellerwert)	16.1 ± 2.0 (< 50 nm)	37.9 ± 17.6 (< 50 nm)	59.8 ± 17.5 (< 100 nm)

4.2.3 Lacksystem

DREYER [25] konnte im Rahmen ihrer Dissertation zeigen, dass in dem verwendeten hochviskosen Glanzlack Chrom enthalten ist. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sowohl in dem niederviskosen als auch in dem hochviskosen Glanzlack eine Schwefelverunreinigung vorlag. Als Ursache für die gefundenen Zirkoniumverunreinigungen konnte der Mahlprozess mit der Kugelmühle ausgemacht werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher auf den Einsatz der Mühle verzichtet. Durch die gewonnenen Ergebnisse war es sinnvoll eine allgemein umfassende Charakterisierung der Glanzlacke durchzuführen.

Die Zusammensetzung des Glanzlackes unterliegt zum größten Teil der Geheimhaltung jedoch ist bekannt, dass HDDA und TPGDA als Reaktivverdünner für den Acrylatlack eingesetzt werden. Für die Bestätigung sowie für den Versuch einer ungefähren Abschätzung der Mischungsverhältnisse wurde eine ATR-IR-Analyse an dem flüssigen Polymer durchgeführt. Die Analyse des flüssigen Lackes hatte den Vorteil, dass keine Aushärtungsprodukte in dem Spektrum auftraten wie diese u.a. von LUI ET AL. nachgewiesen werden konnten. In Abbildung 4.5 ist das erhaltene Spektrum für den hochviskosen Glanzlack zusammen mit den bekannten und vergleichend analysierten Reaktivverdünnern HDDA und TPGDA dargestellt.

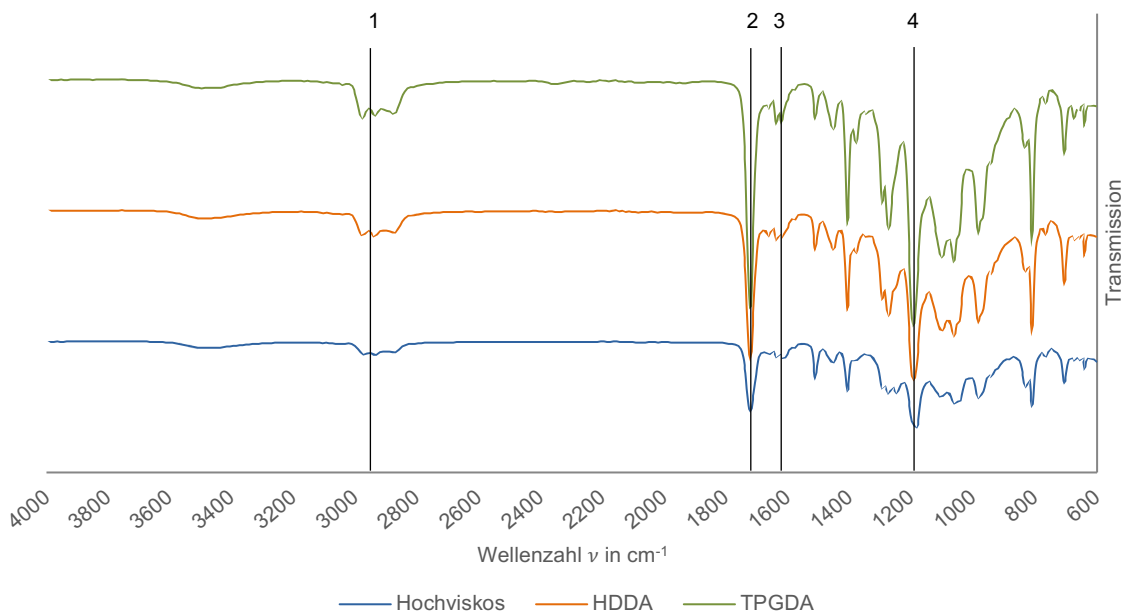


Abbildung 4.5: ATR-IR-Spektren des hochviskosen Glanzlacks (blau), HDDA (orange) und TPGDA (grün). Angaben zu den identifizierten Banden 1 – 4 in Tabelle 4.5. (16 Scans, Auflösung 4 cm^{-1})

Tabelle 4.5: Zuordnung der in Abbildung 4.5 identifizierten Schwingungen von HDDA und TPGDA nach LIU ET AL. [120].

Schwingungen die sowohl in den Reinsubstanzen der Reaktivverdünner als auch in dem hochviskosen Glanzlack identifiziert werden konnten.

Nummer	Wellenzahl in cm^{-1}	Schwingung
1	≈ 3000	$\nu(\text{CH}_2)$
2	1719	$\nu(\text{C}=\text{O})$
3	1630	$\nu(\text{C}=\text{C})$
4	1200	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$

In Tabelle 4.5 sind die identifizierten Schwingungen unter Angabe der Wellenzahl aufgeführt. Bei ca. 3000 cm^{-1} kann die Valenzschwingung der Methylengruppe ($-\text{CH}_2$) beobachtet werden. Bei 1719 cm^{-1} die Valenzschwingung der Carbonylgruppe $\nu(\text{C}=\text{O})$ und bei 1630 cm^{-1} die $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe. Alle aufgetretenen Banden konnten anhand der Strukturformel (Abbildung 3.4) von HDDA und TPGDA begründet werden.

Anhand dieser IR-Spektren war es nicht möglich Rückschlüsse auf den Ursprung bzw. auf die hervorrufende Komponente der jeweiligen Bande zu ziehen. Beide Reaktivverdünner wiesen Schwingungsbanden bei identischen Wellenzahlen auf, so dass eine Zuordnung der Banden zu einem der beiden Reaktivverdünner nicht möglich war. Somit konnte auch keine Zuordnung der Schwingungsbanden in dem hochviskosen Glanzlack vorgenommen werden. Für eine nähere Bestimmung wären weitere Analysen wie z.B. eine Kernresonanzspektroskopie (NMR) oder eine Massenspektrometrie notwendig. Über die NMR wäre es möglich eine Strukturaufklärung durchzuführen.

Mittels Massenspektrometrie könnte versucht werden das Verhältnis von TPGDA zu HDDA in dem Glanzlack zu ermitteln, da beide Reaktivverdünner unterschiedliche m/z -Verhältnisse

aufweisen ($m/z(\text{HDDA}) = 226.12$; $m/z(\text{TPGDA}) = 300.16$). Im Anhang ist das IR-Spektrum des niederviskosen Glanzlackes mit den beiden Reaktivverdünnern dargestellt.

Der verwendete Glanzlack stellte die Basis des zu optimierenden polymeren Referenzmaterials dar, daher musste ausgeschlossen werden, dass die von DREYER [25] nachgewiesenen Elemente Signale in den festkörperspektroskopischen Verfahren zeigten. Hierfür wurden beide Ausgangspolymere mittels RFA und REM-EDX analysiert. Im Gegensatz zu der IR-Analyse musste bei beiden Methoden mit dem ausgehärteten Material gearbeitet werden, da beide Analysenmethoden im Vakuum (RFA) bzw. im Hochvakuum (REM) arbeiten. In Abbildung 4.6 ist das RFA-Spektrum des hochviskosen Lackes dargestellt. Das Spektrum des niederviskosen Glanzlackes ist im Anhang abgebildet.

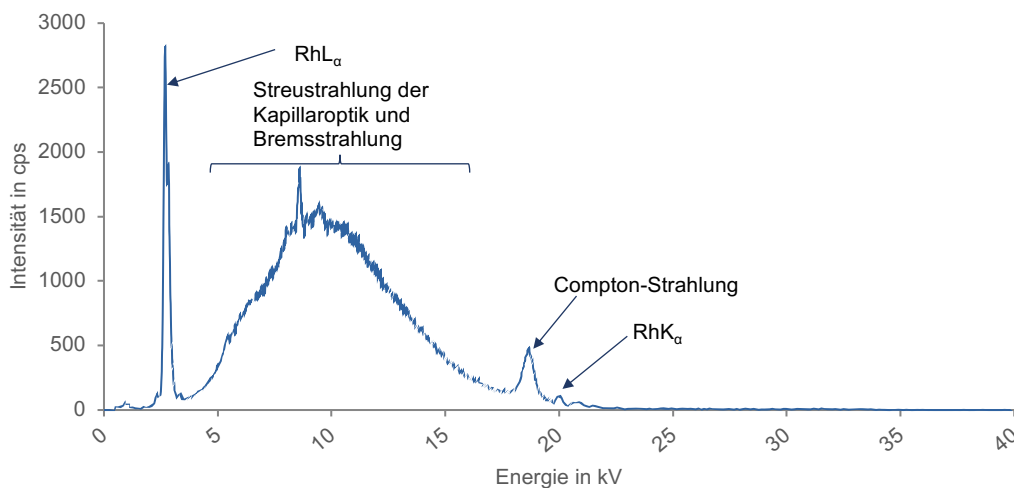


Abbildung 4.6: RFA-Spektrum einer Punktmessung des ausgehärteten hochviskosen Glanzlackes unter Angaben der identifizierten Signale.

Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Im RFA-Spektrum konnten lediglich die Signale der Röntgenanode (Rhodium) sowie die Streustrahlung der Kapillarroptik und die Bremsstrahlung festgestellt werden. Aus diesem Ergebnis konnte geschlossen werden, dass die Empfindlichkeit der verwendeten μRFA nicht ausreichend war, um die von DREYER [25] festgestellten Verunreinigungen ($33.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cr}$) zu detektieren, da diese unterhalb der Nachweisgrenze der RFA (oberer $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ -Bereich) lag. Das Signal bei 8.6 keV konnte bei allen Messungen, ebenfalls den Blindmessungen festgestellt werden. Daher wurde geschlossen, dass dieses Signal gerätebedingt auftritt und z.B. durch den Detektor oder den Untergrund der Messfläche hervorgerufen wurde. Auch nach einer intensiven Reinigung der Messkammer konnte das Signal weiterhin beobachtet werden, daher wurde dieses in den zukünftigen Versuchen als sog. *Ghostpeak* geführt.

Im REM-EDX-Spektrum konnten lediglich Signale für Kohlenstoff (0.18 keV) und Sauerstoff (0.27 keV) festgestellt werden. Mittels RFA können weder Kohlenstoff noch Sauerstoff nach-

gewiesen werden, daher konnten diese nicht im RFA-Spektrum beobachtet werden. Beide Signale sind durch den Glanzlack hervorgerufen worden. Das erkennbare Goldsignal konnte der aufgedampften Goldschicht zugeordnet werden. In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse der REM-EDX-Analyse dargestellt.

Tabelle 4.6: Quantifizierung der REM-EDX-Analysen, nach dem Fundamentalparametermodell, des hochviskosen Glanzlacks.

Angaben für Kohlenstoff und Sauerstoff in Gew%.

	C in Gew-% $\pm \sigma$	O in Gew-% $\pm \sigma$
Hochviskoser Glanzlack	66.7 \pm 0.5	33.3 \pm 0.5
Niederviskoser Glanzlack	66.6 \pm 0.5	33.5 \pm 0.5

Das stöchiometrische Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis von HDDA beträgt 66.7 % zu 29.6 %, das von TPGDA hingegen 60.0 % zu 32.0 %, in beiden Fällen liegt noch ein Rest von Wasserstoff vor. Da es sich bei den verwendeten Glanzlaken um eine Mischung aus beiden Reaktivverdünnern, sowie weiteren Bestandteilen handelte, konnte eine eindeutige Zuordnung nicht durchgeführt werden. Wie bereits bei der IR-Analyse können die Signale sowohl von dem HDDA als auch von dem TPGDA hervorgerufen worden sein.

4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollte nachgewiesen werden, dass durch die verwendeten Ausgangsstoffe keine Verunreinigungen in das Referenzmaterial eingetragen werden.

Durch die Analysen wurde gezeigt, dass die eingesetzte Polyesterfolie keine Verunreinigungen beinhaltet und keinen negativen Einfluss z.B. Störsignale, auf die Analysen des zukünftigen Referenzmaterials hat. Ferner war es möglich mittels IR- und Raman-Spektroskopie nachzuweisen, dass es sich bei der Polyesterfolie um PET handelte, das gegen eine Vielzahl von Säuren, Laugen und Lösemitteln eine hohe Stabilität aufweist. Hierdurch konnte gewährleistet werden, dass es bei der Reinigung des Substrats nicht zu einer unerwünschten Oberflächenreaktion gekommen wäre, die ggf. das Haftvermögen oder die finale Schichtdicke negativ beeinflusst hätte.

Bei der Analyse der Füllstoffe konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten nanopartikulären Füllstoffe keine von den verwendeten Messmethoden, detektierbaren Verunreinigungen aufzeigten. Dieser Nachweis war insbesondere für die Homogenitätsüberprüfung mittels μ RFA notwendig, um mögliche Störsignale ausschließen zu können. Für eine ICP-OES-Analyse mussten die Proben jedoch aufgrund der hohen Salzfracht stark verdünnt werden, so dass mögliche minimale Verunreinigungen nicht mehr detektiert werden konnten. Um diese dennoch nachweisen zu können, müsste ein spezielles Aufreinigungsverfahren z.B. über eine *Solid Phase Extraction* (SPE) durchgeführt werden. Die Entwicklung einer derartigen Methode war nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass der verwendete Glanzlack eine Mischung aus zwei Reaktivverdünnern ist. Jedoch war es mittels der hier durchgeführten IR-Analyse nicht möglich eine Verhältnisbestimmung oder eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Molekülschwingungen vorzunehmen, da beide Reaktivverdünner eine ähnliche Struktur ausweisen. Um dennoch definierte Aussagen treffen zu können, sollten weitere Analysen wie z.B. eine Kernresonanzspektroskopie, sowohl 1D als auch 2D, oder eine Massenspektroskopie durchgeführt werden. Durch eine Massenspektrometrie können zudem die Verhältnisse zwischen HDDA und TPGDA näher bestimmt werden. Weiterhin sollten Analysen mittels chromatographischer Methoden mit einer gekoppelten MS durchgeführt werden. Durch die Analysen könnten weitere Rückschlüsse auf vorhandene Lackbestandteile wie z.B. verwendete Additive geschlossen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die von DREYER [25] festgestellten Schwefel-, Chrom- und Phosphor-Verunreinigungen des Glanzlackes weder mittels der verwendeten μ RFA noch mittels REM-EDX detektiert werden konnten. Ursächlich hierfür sind die höheren Nachweisgrenzen beider festkörperspektroskopischer Verfahren.

Die vorgenommenen Arbeiten waren notwendig, um die Reinheit der verwendeten Produkte zu bestätigen.

5 Schichtdickenbestimmung polymerer Systeme

Neben der homogenen Elementverteilung, ist die konstante Schichtdicke bei Festkörperstandards von entscheidender Bedeutung, da über die Schichtdicke bestimmte Faktoren wie z.B. die Ablationsrate bei einer LA-ICP-MS oder das Beprobungsvolumen bei der μ RFA und dem REM-EDX mitbestimmt werden. Im Falle der RFA werden je nach Matrix Elemente in unterschiedlichen Tiefen des Probenmaterials angeregt. So können in leichten, z.B. kohlenstoffreichen Matrices die Elementsignale aus einem tieferen Probenbereich gewonnen werden, als im Falle einer „schweren“ z.B. metallischen Matrix. Des Weiteren hängt die Anregungstiefe zusätzlich von dem jeweiligen Element sowie dessen Eigenschaften ab. Bei der rasterelektronenmikroskopischen Analyse werden die gewonnenen Elektronen, die zur Bilderzeugung genutzt werden, aus unterschiedlichen Tiefen gewonnen (vgl. Anregungsbirne). Je nach Matrix und verwendeter Anregungsenergie werden die Sekundärelektronen aus einer Probentiefe von wenigen nm bis hin zu μm gewonnen. [43] [106]

Von SCHWARTZE [24] konnte nachgewiesen werden, dass die resultierende Schichtdicke des applizierten polymeren Systems ca. 50 % der angegebenen Nassfilmdicke der verwendeten Rakel entsprach. Für die Isotopenverdünnungsanalyse mittels der Massenspektrometrie mit der Laserablation (LA-ICP-ID-MS) wurde von THIELEKE [43] die Abhängigkeit des Massenanteils von der Schichtdicke der Probe sowie einer gespikten Schicht gezeigt. Auf das exakte Verfahren der Isotopenverdünnungsanalyse wird an dieser Stelle nicht eingegangen und es sei auf die Literatur verwiesen. Die Schichtdicke geht in einer modifizierten Formel für die Bestimmung des Massenanteils mittels Isotopenverdünnungsanalyse direkt in die Auswertung mit ein. (Gleichung 5.1)

Gleichung 5.1: Formel zur Berechnung des Massenanteils bei der LA-ICP-ID-MS nach einer modifizierten Isotopenverdünnungsanalyse. [43]

$$\omega = \omega_{y,b} \cdot \frac{M_x \cdot h_y}{M_b \cdot h_x \cdot a_{x,b}} \cdot \frac{(R_y - R_{xy})}{(R_{xy} - R_x)} \quad (5.1)$$

h_x : Schichtdicke der Probe

M_x : Standard Atommasse des Elements in der Probe

R_y : Isotopenverhältnis des Spikes

$\omega_{y,b}$: Massenanteil des Isotops b in dem Spike

h_y : Schichtdicke des Spikes

R_x : Isotopenverhältnis der Probe

$a_{x,b}$: Häufigkeit des Isotops b in der Probe

M_b : Atommasse des Isotops b

R_{xy} : Isotopenverhältnis des Blends

ω_x : Massenanteil des Elements in der Probe

In der dargestellten Gleichung steht h_y bzw. h_x für die Schichtdicke der Probe bzw. des Spikes. Da die Stärke der Ablation mittels des Lasers von der Matrix und der Schichtdicke abhängt, sollte diese ebenso wie die Elementverteilung homogen sein und möglichst präzise bestimmt werden.

Aus diesem Grund sollen in den folgenden Unterkapiteln drei unterschiedliche Möglichkeiten, die digitale Lichtmikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie und die UV-VIS-Spektroskopie, für die Schichtdickenbestimmung vorgestellt und die Verfahren näher charak-

terisiert werden. Weiterhin konnte ein *Proof-of-Concept*-Versuch mit der Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt werden.

Das derzeit angewendete Verfahren der Lichtmikroskopie kann nur in einem bedingten Maße für die Analyse von dünnen Schichten eingesetzt werden. Grund hierfür ist die Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie, die auf den Wellencharakter des Lichtes zurückzuführen ist (s. 3.5.2). Das in dieser Arbeit zur Verfügung stehende Mikroskop wies daher eine maximal 1000fache Vergrößerung auf. Da diese Vergrößerung insbesondere für dünne Schichten $< 10 \mu\text{m}$ mit hohen Messunsicherheiten belegt ist, sollte die Möglichkeit der Elektronenmikroskopie zur Bestimmung der Schichtdicke herangezogen werden. Das Auflösungsvermögen dieser Mikroskopie ist aufgrund der für die Bilderzeugung eingesetzten Elektronen ca. um das 1000fache höher, als das der Lichtmikroskopie. [106]

In vorherigen Arbeiten von u.a. DREYER [25] und SCHWARTZE [24], ist die Schichtdicke über ein zeitintensives Verfahren, dass das Einbetten in ein zwei-Komponenten-Harz mit anschließendem Säge- und Schleifprozess beinhaltet, bestimmt worden. Nach Abschluss dieser Probenpräparation wurden die Schichten am Lichtmikroskop untersucht und die Schichtdicke über die Auswertung mittels *IMAGEJ* [109] oder der integrierten Software des eingesetzten Mikroskops bestimmt. Eine weitere Methode zur Aufnahme der Schichtbilder ist das REM. Beide Verfahren haben den Nachteil, dass die Probenstelle, an der die Schichtdicke bestimmt wurde, nicht für weitere Analysen zur Verfügung steht. Für die Etablierung der Bestimmung der Schichtdicke mittels REM für das polymere Schichtsystem ist diese statistisch mit der zuvor verwendeten lichtmikroskopischen Methode verglichen worden. Neben diesem Vergleich wird an dieser Stelle ebenfalls die UV-VIS-Spektroskopie für die Schichtdickenbestimmung vorgestellt.

5.1 Farbstoff – *Lumogen® F305 rot*

Bei der Schichtdickenbestimmung der polymeren Lacksysteme mittels Lichtmikroskopie zeigte sich in der Vergangenheit, dass die polymere Schicht optisch nur schwer von dem umgebenden Harz bzw. dem Substrat abgegrenzt werden konnte. Dies konnte besonders bei transparenten Schichtsystemen, wie sie z.B. bei dem nanopartikulärem Füllstoff Aluminiumoxid entstehen, oder bei Lackformulierungen mit einem geringen Füllstoffanteil, beobachtet werden. Um die optische Abgrenzung zwischen den polymeren Schichten und dem Einbetttharz zu verbessern sind Versuche durchgeführt worden, bei denen ein Farbstoff in das polymere System eingebracht wurde und somit eingefärbte Schichten hergestellt werden konnten. An den einzubringenden Farbstoff werden unterschiedliche Anforderungen gestellt, damit dieser für die Verwendung in dem Lacksystem geeignet ist. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen: [25]

- In geringen Konzentrationen in der Lichtmikroskopie erkennbar
- Keine Metallionen in der Verbindung enthalten
- Gut in der Lackmischung dispergierbar
- Nichtflüchtig
- Vakuumstabil
- Kein Einfluss auf den Aushärtevorgang
- Nicht mit Bestandteilen reagieren
- Keine Störungen in der Festkörperspektroskopie zeigen
- Mittels UV-VIS-Spektroskopie analysierbar

Die meisten Kriterien werden durch organische Farbstoffe erfüllt. Sie weisen keine Metallionen auf, die in der späteren Elementanalytik störenden Einfluss hätten. Des Weiteren sind sie in der organischen Matrix gut löslich, wodurch eine homogene Verteilung des Farbstoffes erzielt wird. Daher wurde für die hier vorgestellten Versuche der organische Farbstoff *Lumogen® F305 rot* der Firma BASF SE (*LUDWIGSHAFEN AM RHEIN, DEUTSCHLAND*) ausgewählt. Unter dem firmengeschützten Trivialnamen verbirgt sich ein aus Naphthalineinheiten über Kondensationsreaktionen hergestellter Perylenfarbstoff (Abbildung 5.1). Diesem liegt eine homologe Reihe zu Grunde, deren einfachster und gleichzeitig wichtigster Vertreter das Perylen darstellt. Dieses bildet auch die Grundstruktur für den verwendeten Farbstoff.

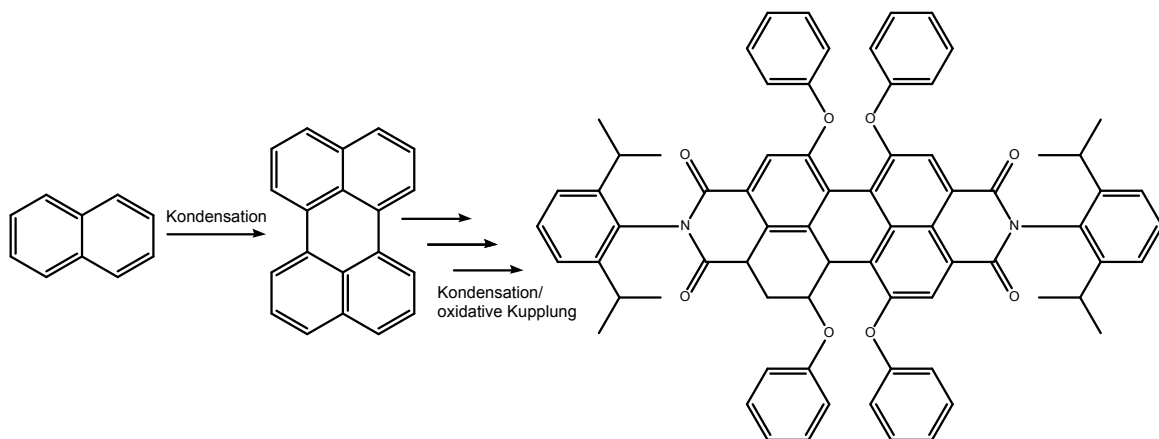


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Herstellung des Farbstoffes *Lumogen® F305 rot*.
 Von links nach rechts: Ausgangsstoff Naphthalin – Perylen – *Lumogen® F305 rot*.

Unter dem Trivialnamen *Lumogen® F305 Rot* wird die Verbindung N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxylik Diimin vertrieben, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Allgemeine Eigenschaften des verwendeten organischen Farbstoffs Lumogen® F305 rot. [121]

<i>Eigenschaften</i>	
<i>Summenformel</i>	C ₇₂ H ₅₈ N ₂ O ₈
<i>Masse in g · mol⁻¹</i>	1078.42
<i>Masse in g · cm³</i>	1.40
<i>Absorption (λ_{max}) in CH₂Cl₂ in nm</i>	578
<i>Emissionsmaximum (λ_{max}) in CH₂Cl₂ in nm</i>	613
<i>Quantenausbeute</i>	< 90
<i>Löslichkeit in Aceton in g · l⁻¹</i>	10

Zu den wichtigsten Eigenschaften des Farbstoffes zählen seine hohe Fluoreszenzausbeute, seine gute Wetterbeständigkeit und die Beständigkeit gegen Säuren und Basen. Des Weiteren ist der Farbstoff aufgrund des großen, hydrophoben aromatischen Grundgerüsts nur schwer bzw. unlöslich in Wasser. Die Farbstoffe der Perylen-Klasse weisen zudem eine hohe Wärmebeständigkeit auf, wodurch sie auch in der Verarbeitung von Polymeren mittels Extruder eingesetzt werden können. Sie werden daher, neben der Verarbeitung in der Kunststoffindustrie, auch in der Autolack- und Farbindustrie eingesetzt. [122]

Die hohe Temperaturbeständigkeit des Farbstoffes war in dieser Arbeit vorteilhaft. Bei der Herstellung der Polymermischungen, können diese bis auf ca. 50 °C erwärmt werden, was für eine Vielzahl von organischen Farbstoffen degenerierend wäre (vgl. SCHWARTZE [24]). Besonders für die Messungen mittels UV-VIS-Spektroskopie muss der Farbstoff möglichst gleichmäßig und homogen in der polymeren Matrix verteilt vorliegen, um Ablagerungs- bzw. Anlagerungseffekte zu vermeiden, welche eine fehlerhafte Schichtdickenbestimmung zur Folge hätten. Des Weiteren sollten ebenfalls Streueffekte vermieden werden. Daher erwies sich die Löslichkeit des Farbstoffes in der polymeren Matrix als vorteilhaft.

5.2 Charakterisierung des verwendeten Fluoreszenzfarbstoffes

Eine Vorcharakterisierung des verwendeten Farbstoffes, sollte aus unterschiedlichen Gründen durchgeführt werden. Hierzu zählen u.a. die Überprüfung auf mögliche Verunreinigungen sowie die Reinheit und die Identität des Farbstoffes um z.B. bei einem Hersteller- oder Chargenwechsel diese mit dem Originalfarbstoff abgleichen zu können. Auch im Rahmen dieser Arbeit musste innerhalb der Versuchsreihe der Lieferant des Farbstoffes gewechselt werden.

5.2.1 Löslichkeitsversuche

Die durchgeführten Löslichkeitsversuche dienten zur Festlegung eines Mediums für UV-VIS-Messungen; hierbei wurde je eine Spatelspitze (ca. 5 mg) des Farbstoffes mit einer geringen Menge des Lösemittels vermischt und das Löslichkeitsverhalten beobachtet.

In Wasser war der Farbstoff unlöslich. In den beiden protisch polaren Lösemitteln, Ethanol und Methanol, war der Farbstoff sehr schwer löslich. In Methanol benötigte der Lösevorgang

im Vergleich zu Ethanol deutlich mehr Zeit (ca. 25 min). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass es mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome innerhalb der homologen Reihe der Alkohole zu einer Zunahme des hydrophoben Charakters kommt. Dementsprechend konnte der gesamte Farbstoff in Ethanol gelöst werden, jedoch benötigte der Lösevorgang mehr Zeit als bei den weiteren getesteten Lösemitteln (ca. 15 min).

Der Farbstoff war in den weiteren, aprotisch un- bzw. polaren Lösemitteln vollständig und sofort löslich. In Abbildung 5.2 sind die Löseversuche des Farbstoffes in den unterschiedlichen Lösemitteln dargestellt. Je nach verwendetem Lösemittel konnte eine leicht veränderte Ausprägung des Farbtones festgestellt werden.

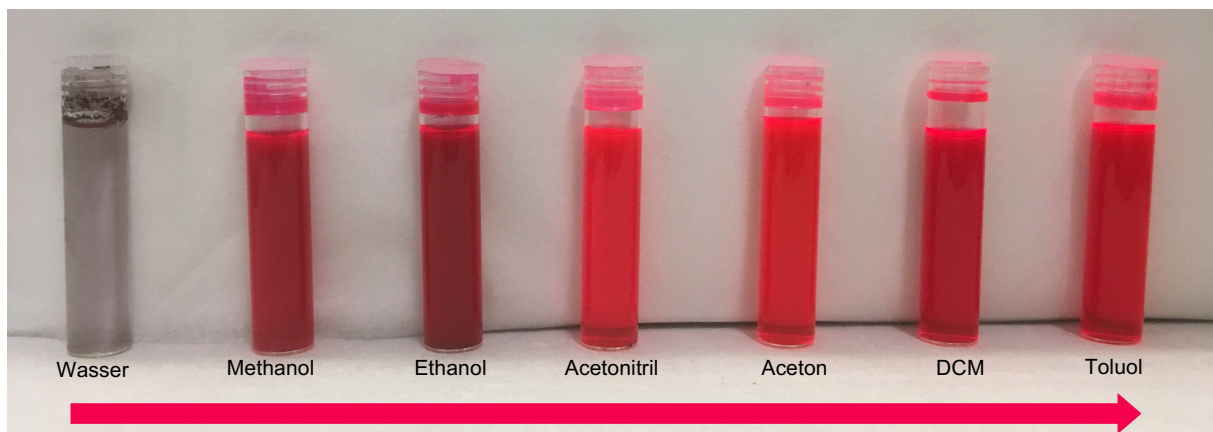


Abbildung 5.2: Photographie der durchgeführten Löslichkeitsversuche des Farbstoffs Lumogen® F305 rot in unterschiedlichen Lösemitteln.

Von links nach rechts nimmt die Polarität der getesteten Lösemittel ab.

In der Aufnahme ist für Wasser deutlich der unlösliche Rückstand zu beobachten. Ferner ist zu erkennen, dass die Färbung für die Lösemittel Methanol und Ethanol, im Vergleich zu den weiteren Lösemitteln einen dunklen und weniger fluoreszierenden Rotton aufweisen. Die Versuche in den Lösemitteln Acetonitril, Aceton, DCM und Toluol weisen einen helleren rot/orange Ton auf. Zudem wirken die Lösungen stärker fluoreszierend. Aufgrund der Versuche konnte festgestellt werden, dass sich die Lösemittel ab Acetonitril für die UV-VIS-Analysen eigneten.

Während der Herstellung der Lackformulierung mit dem Farbstoff konnte beobachtet werden, dass dieser ebenfalls in der polymeren Matrix löslich war (Abbildung 5.3). Neben der Löslichkeit konnte ebenfalls die Schichtung der beiden unterschiedlich viskosen Polymere beobachtet werden. Im oberen Bereich lag der zuletzt hinzugefügte niederviskose Glanzlack vor. Die Schichtung konnte jedoch nur beobachtet werden, da versehentlich der Farbstoff vor der Vordispersion der Lackbestandteile, hinzugefügt wurde. Aufgrund dieser Beobachtung sollte ebenfalls die Löslichkeit des Farbstoffes in den bekannten und verfügbaren Lackbestandteilen getestet werden. Für die Versuche standen beide Reaktivverdünner (HDDA und TPGDA), sowie Glycerin, und Ben-

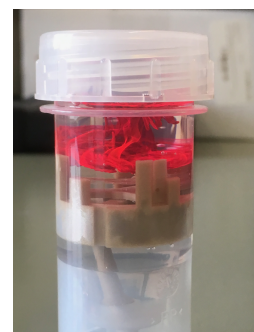


Abbildung 5.3: Photographie der Löslichkeit des Farbstoffs in dem polymeren System.

zophenon zur Verfügung. In Abbildung 5.4 sind die Löseversuche des Farbstoffs in den einzelnen Bestandteilen des Glanzlackes dargestellt.

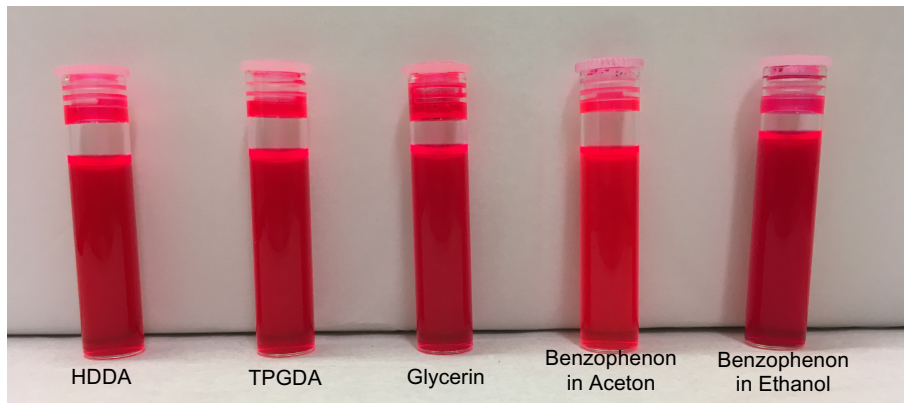


Abbildung 5.4: Photographie der Löslichkeitsversuche des Farbstoffs *Lumogen*® F305 rot in den bekannten Bestandteilen der Glanzlacke.

Sowohl in HDDA als auch in TPGDA konnte der Farbstoff vollständig gelöst werden. Ebenfalls zeigte der Farbstoff eine vollständige Lösbarkeit in Glycerin auf.

Benzophenon stand nur als Feststoff zur Verfügung und wurde daher für die Löseversuche in den beiden Lösemitteln Aceton und Ethanol gelöst. Grund hierfür war, dass der Farbstoff bereits in den ersten durchgeführten Versuchen eine gute Löslichkeit in diesen Lösemitteln gezeigt hatte und hierdurch ein negativer Effekt durch das eingesetzte Lösemittel für die Versuche mit dem Benzophenon vermieden werden sollte.

Vergleichbar mit den Löseversuchen in unterschiedlichen gängigen Lösemitteln, konnte auch für die Lackbestandteile eine intensive rot-orange Färbung mit einer ausgeprägten Fluoreszenz beobachtet werden. Durch diese Versuche konnte gezeigt werden, dass der Farbstoff erfolgreich in die Lackformulierung eingebracht werden kann. Aufgrund der nachgewiesenen Löslichkeit ist eine homogene Verteilung besser realisierbar. Beides sind Grundvoraussetzungen für die Schichtdickenbestimmung mittels UV-VIS und Lichtmikroskopie.

5.2.2 UV-VIS-spektroskopische Analyse

Die photometrischen Messungen in unterschiedlichen Lösemitteln wurden zur Bestimmung des Messbereiches und des Extinktionsmaximums des Farbstoffes durchgeführt. Des Weiteren sollten mit diesem Vorgehen mögliche störende Signale des Farbstoffes für die späteren Messungen der applizierten und ausgehärteten Schichtsysteme ermittelt werden.

Aus den Löslichkeitsversuchen konnte entnommen werden, dass der Farbstoff in den Lösemitteln Methanol, Aceton, DCM und Toluol gut löslich war. Aus diesem Grund wurden die photometrischen Messungen in diesen vier Lösemitteln durchgeführt. Ferner war es mit dieser Auswahl möglich, die Analysen sowohl in protisch- als auch aprotisch unpolaren und polaren Lösemitteln durchzuführen. Für Aceton lag zudem ein Vergleichsspektrum des Herstellers vor.

Je Lösemittel wurde eine Stammlösung der Konzentration $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hergestellt, die im Anschluss verdünnt wurde (1:2, 1:4, und 1:8). Die in Aceton angesetzte Stammlösung wurde nur 1:2 verdünnt, da bereits nach diesem Verdünnungsschritt ein akzeptables Spektrum (geringe Störungen, $E < 3$) erzielt werden konnte. Mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer (VWR; UV-1600 PC, RADNOR, USA), war es möglich, neben Messungen einer festen Wellenlänge, ebenfalls vollständige Spektren über einen definierten Wellenlängenbereich mit einer Auflösung von 0.1 nm, aufzunehmen. Um mögliche Interferenzen erkennen zu können, wurden daher Spektren über den Bereich von 200 nm – 800 nm aufgenommen. Sowohl Aceton als auch Toluol wiesen ab einer Wellenlänge von ca. 300 nm bzw. 340 nm eine Eigenabsorption auf, daher wurden die Spektren nur bis zu diesen Wellenlängen detektiert. Die erhaltenen Spektren des Farbstoffes in unterschiedlichen Lösemitteln sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

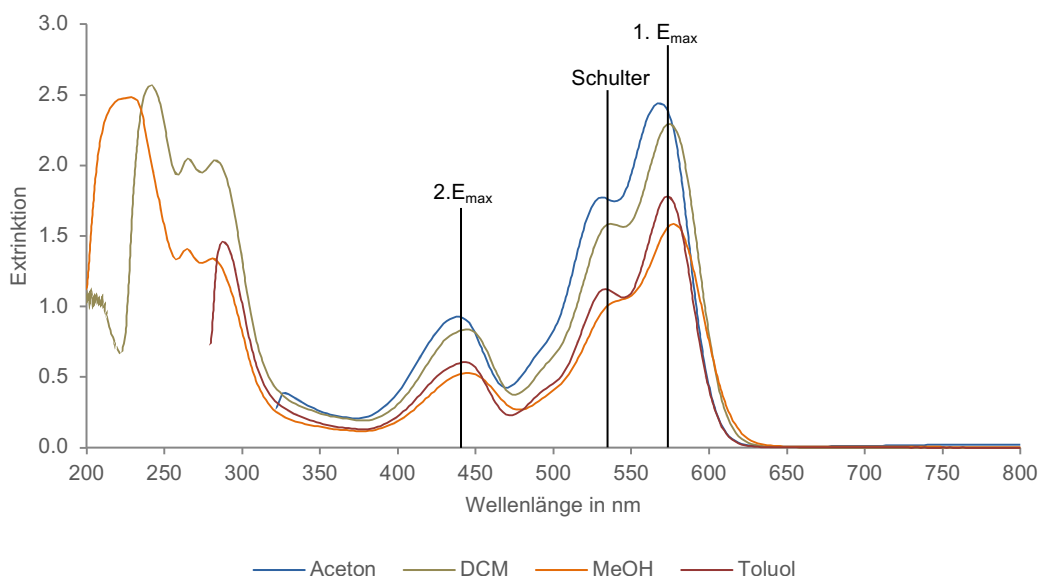


Abbildung 5.5: UV-VIS-Spektren des Farbstoffes Lumogen® F305 rot in unterschiedlichen Lösemitteln. Zusätzlich sind die identifizierten Maxima, die für die spätere Auswertung der Schichtdicke verwendet werden können, angegeben. Blau: Aceton; grün: DCM; rot MeOH und lila: Toluol.

Ab einer Wellenlänge von ca. 230 nm konnte für das DCM ebenfalls eine Eigenabsorption beobachtet werden. In diesem Bereich geht von der Eigenabsorption jedoch keine Störung aus.

Aceton wird im Folgenden als Vergleichsspektrum angesehen, da für dieses Lösemittel ein Vergleichsspektrum des Herstellers BASF SE zur Verfügung stand. Grundsätzlich konnten für alle Lösemittel vergleichbare Spektrenverläufe betrachtet werden. Für alle Lösemittel konnte ein Extinktionsmaximum um ca. 580 nm nachgewiesen werden. Nach GRAFFINI ET AL. [123] wird diese Absorption durch den Perylenkern hervorgerufen. Dieses war jedoch aufgrund von Solvatochromie sowohl hypsochrom als auch bathochrom verschoben. Ursächlich hierfür ist u.a. die unterschiedliche Polarität der verwendeten Lösemittel. Dazu gilt grundsätzlich, dass mit sinkender Polarität des Lösemittels hypsochrome und mit steigender Polarität

des Lösemittels bathochrome Verschiebungen (Rotverschiebung) der Extinktionsmaxima auftreten. Die Polarität der verwendeten Lösemittel steigt hierbei von Toluol zu Methanol an.

$$\text{Toluol} < \text{DCM} < \text{Aceton} < \text{Methanol}$$

In Tabelle 5.2 sind die Wellenlängen der Extinktionsmaxima der analysierten 1:2 Verdünnung in den unterschiedlichen Lösemitteln, nach abnehmender Polarität des Lösemittels sortiert, aufgeführt. Die Abweichung des Extinktionsmaximums von Aceton kann ggf. auf die sog. die Solvatochemie zurückgeführt werden. Hierbei sind vor allem induktive und tautomere Effekte des Lösemittels zu nennen. [124]

Tabelle 5.2: Ermittelten Wellenlängenmaxima des Farbstoffs in unterschiedlichen Lösemitteln.

Lösemittel	Wellenlänge Extinktionsmaximum in nm
Methanol	577.1
Aceton	568.5
DCM	574.6
Toluol	573.1

Diese Verschiebungen konnten vor allem im Vergleich von Methanol und Aceton und DCM und Toluol beobachtet werden (Abbildung 5.6 a und b).

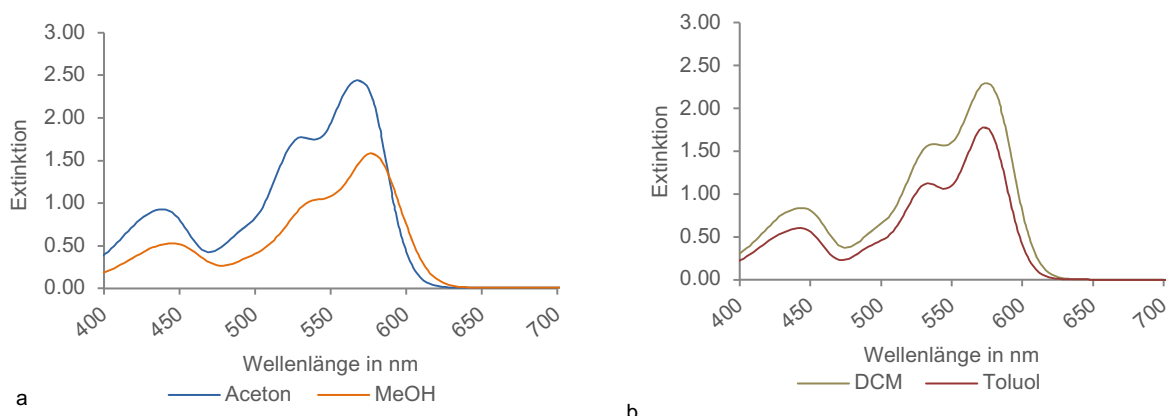


Abbildung 5.6: Hypso- und bathochrome Verschiebungen des Extinktionsmaximums in unterschiedlichen Lösemitteln.

a) Vergleich von Aceton und Methanol, b) Vergleich von DCM und Toluol.

Methanol ist im Vergleich zu Aceton polarer, daher war das Extinktionsmaximum von Methanol zu höheren Wellenlängen bathochrom, verschoben. Eine vergleichbare Verschiebung, jedoch weniger stark ausgeprägt, konnte für DCM und Toluol betrachtet werden. Auch hier kann der Zusammenhang zwischen der Polarität und einem bathochromen Effekt gezogen werden, da DCM im Vergleich zu Toluol eine höhere Polarität aufweist.

Neben dem Extinktionsmaximum bei ca. 580 nm konnte eine Schulter bei ca. 530 nm detektiert werden. Diese war für Aceton, Toluol und DCM gut erkennbar, jedoch für Methanol nur schwach ausgeprägt. Grund hierfür kann u.a. der hypochrome Effekt sein, der ebenfalls von den unterschiedlichen Polaritäten der Lösemittel abhängt. Mit zunehmender Polarität des Lösemittels nimmt die Intensität der jeweiligen Absorption ab. Dieser Effekt allein kann jedoch nicht für die beobachtete Abnahme der Intensität verantwortlich sein. Daher konnte

davon ausgegangen werden, dass die weitere Abnahme durch die Verdünnung der Stammlösung entstand. Alle verwendeten Lösemittel weisen einen hohen Dampfdruck auf, wodurch es bereits bei der Verdünnung zur Verdampfung des Lösemittels kommen kann. Durch das Abdampfen des Lösemittels wird der Farbstoff in der Analyselösung aufkonzentriert. Hierdurch können ebenfalls die unterschiedlichen Intensitäten erklärt werden.

Eine dritte Bande konnte bei ca. 440 nm beobachtet werden. Wie oben beschrieben, können auch für dieses Signal bathochrome und hypsochrome Effekte festgestellt werden. Auch in diesem Fall kann es sich bei der Abnahme der Intensität um eine Folge der Verdünnung aus der Stammlösung handeln. Nach GRIFFINI ET AL. [123] wird diese Absorption durch die lateralen Substituenten des Farbstoffes hervorgerufen. Für die weitere Auswertung wurde diese Bande nicht herangezogen.

Neben der Analyse des Farbstoffes in unterschiedlichen Lösemitteln wurden ebenfalls Spektren des Farbstoffes in der polymeren Matrix sowie eine Blindprobe untersucht. Mittels der Analyse der Blindprobe, in welcher alle verwendeten Bestandteile der Lackformulierung ausgenommen des Farbstoffs enthalten waren, hätten mögliche Einflüsse des Polymers auf das Spektrum, wie z.B. weitere Banden oder Interferenzen, dargestellt werden können. Bei der verwendeten Basislackmischung handelte es sich um UV-strahlenhärtende Lacke, die bei 365 nm ein Aushärtemaximum aufzeigten. Um die Aushärtereaktion nicht in der Küvette bzw. dem Spektrometer zu beginnen, musste der Detektionsbereich von 200 nm – 800 nm, auf 400 nm – 700 nm eingeschränkt werden. Für die Analysen wurden zwei Lackformulierungen, unterschiedlicher Farbstoffkonzentration ($25 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ und $50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) sowie die oben beschriebene Blindprobe hergestellt. In Abbildung 5.7 sind die erhaltenen Absorptionsspektren dargestellt.

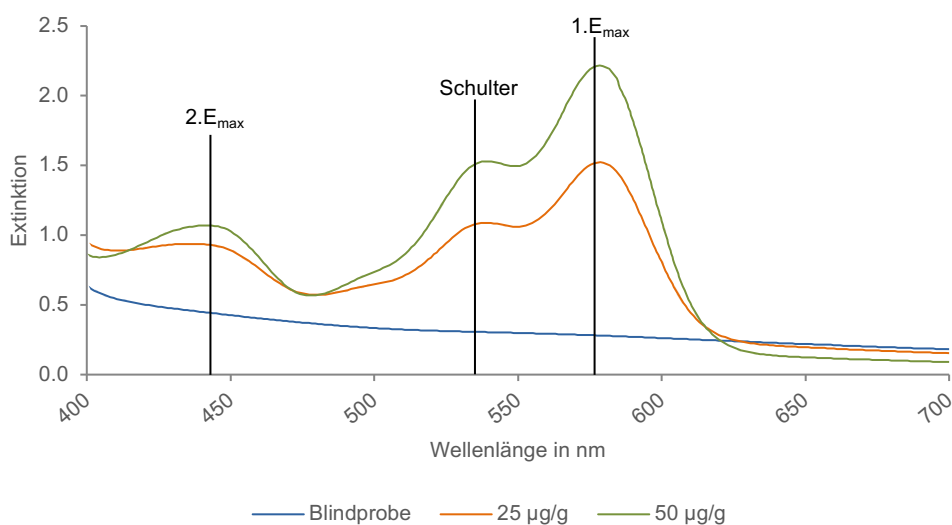


Abbildung 5.7: UV-VIS-Spektren des Farbstoffes in unterschiedlichen Konzentrationen in der polymeren Matrix im Vergleich zu einer Blindprobe ohne Farbstoff.

Blau: Blindprobe; orange: Polymer mit $25 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ und grün Polymer mit $50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Lumogen® F305 rot.

Durch die Analyse der Blindprobe ist ausgeschlossen worden, dass es zu einer Extinktionserhöhung durch das Polymer kommt. Ebenso ist im Vergleich mit den weiteren Lösemittelspektren festgestellt worden, dass auch im Polymer die drei oben beschriebenen Banden des Farbstoffs auftraten. Die hohe Extinktion ($E > 1$) basierte auf der Küvettendicke von 1 cm. Die später zu analysierenden Schichten werden Schichtdicken von wenigen Mikrometern aufweisen, daher ist mit einer geringeren Absorption zu rechnen. Alle Banden wiesen zudem im Vergleich zu dem getesteten Aceton eine Verschiebung (5 nm – 10 nm) zu einer höheren Wellenlänge auf.

5.2.3 Fluoreszenzspektroskopische Analyse

Da die Schichtdicke sowohl mittels UV-VIS- als auch mittels Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt werden sollte, wurde der Farbstoff ebenfalls mittels der Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Jedoch stand nur eine begrenzte Messzeit zur Verfügung, so dass die Charakterisierung des Farbstoffes analog zu den UV-VIS-Analysen in Aceton durchgeführt wurde, da für dieses Lösemittel ein Vergleichsspektrum aus der Literatur vorlag. Aus einer Stammlösung ($c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) wurde eine Verdünnung 1:20 hergestellt und anschließend analysiert. Im Gegensatz zur UV-VIS-Analyse zeichnet sich die Fluoreszenzspektroskopie durch eine höhere Empfindlichkeit aus, wodurch mit einer geringeren Farbstoffkonzentration gearbeitet werden konnte.

Dazu wurden sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren aufgenommen. Für die Messung wurde mit einer Anregungswellenlänge von 560 nm und einer SchlitzEinstellung von 2 nm gearbeitet. Zusätzlich wurde ein optischer Dichtefilter der Stärke 2 (OD2 Filter) verwendet. In Abbildung 5.8 ist das Emissionsspektrum der durchgeführten Fluoreszenzmessung des Farbstoffs in Aceton dargestellt.

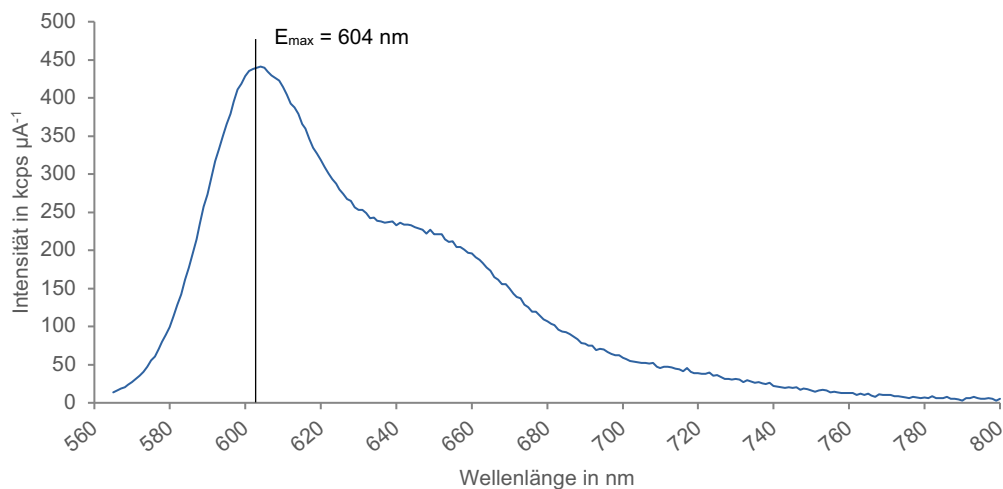


Abbildung 5.8: Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs in Aceton. Anregungswellenlänge 560 nm, OD2-Filter, SchlitzEinstellung 2 nm.

In dem Spektrum ist deutlich ein Emissionspeak des Farbstoffes bei 604 nm zu erkennen. Nach GRIFFINI ET AL. [123] wird dieser Peak durch den Perylenkern hervorgerufen. Neben dieser Emissionsbande konnten keine weiteren Banden beobachtet werden. Daher sollten für die spätere Schichtdickenbestimmung die Intensität um 604 nm herangezogen werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass es aufgrund der unterschiedlichen Matrix der polymeren Schichten zu einer Verschiebung des Signals kommen kann. Vergleichbar mit der UV-VIS-Spektroskopie treten auch bei der Fluoreszenzspektroskopie spektrale Verschiebungen auf.

5.2.4 Infrarot-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung bot die IR-Spektroskopie. Diese ist eine schnelle und einfache Nachweismethode für die unterschiedlichen, an den Perylenkern angelagerten, funktionellen Gruppen. Mit den durchgeführten Analysen sollten mögliche Alterungseffekte wie z.B. die Reaktion mit Luftsauerstoff oder Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen werden. Durch eine Anlagerung von Sauerstoff könnte z.B. ein negatives Verhalten bei dem Einbringen in die polymere Matrix auftreten. Hierzu zählen beispielsweise ein verschlechtertes Löseverhalten oder eine Agglomeration der Farbstoffpigmente.

Für die IR-Analyse standen zwei unterschiedliche Proben typen zur Verfügung. Zum einen sollte der pulverförmige Farbstoff zum anderen eine applizierte Lackformulierung mit eingebrachtem Farbstoff untersucht werden. Aufgrund der unterschiedlichen Probenformen mussten zwei unterschiedliche Messmodi verwendet werden. Der pulverförmige Farbstoff wurde mittels der *KBr*-Pressling-Methode analysiert. Die applizierte Lackformulierung wurde wiederum im ATR-Modus analysiert. Bei der Herstellung der *KBr*-Presslinge konnte eine starke Einfärbung des verwendeten *KBr*'s beobachtet werden, so dass die Menge an Farbstoff auf das zugegebene *KBr* noch einmal weitergehend verringert werden musste (ca. 1 mg Farbstoff auf 100 mg *KBr*). In Abbildung 5.2 ist ein Pressling dargestellt.

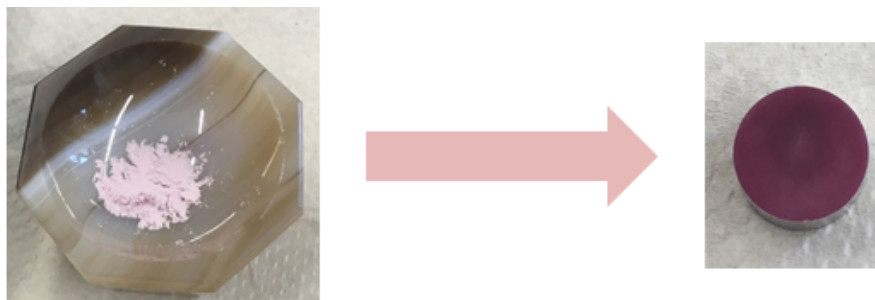


Abbildung 5.9: Photographie zur Verdeutlichung der Problematik bei der Herstellung eines geeigneten *KBr*-Presslings (Intensive Einfärbung trotz starker Verdünnung mit *KBr*).

Das erhaltene IR-Spektrum des Farbstoffs ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

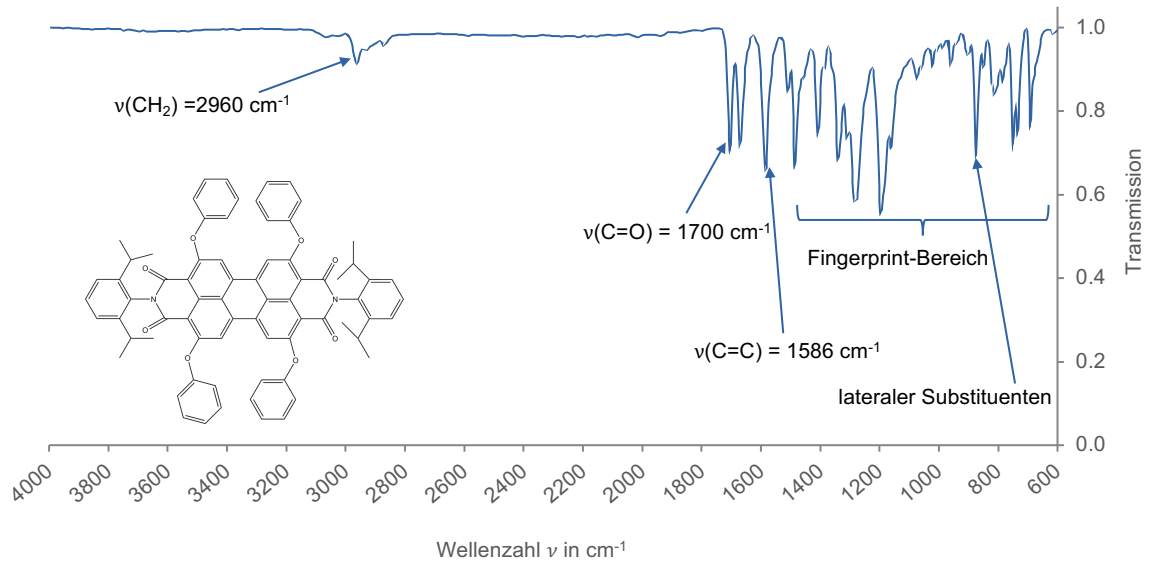


Abbildung 5.10: KBr-IR-Spektrum des Farbstoffs Lumogen® F305 rot mit Angaben zu den identifizierten Schwingungen nach GRIFFINI ET AL. [123].

Unten Links: Strukturformel von Lumogen® F305 rot. (16 Scans, 4 cm⁻¹)

In dem Spektrum können die Banden für die Valenzschwingung der -CH-Verbindung bei 2960 cm⁻¹ identifiziert werden. Weiterhin können Banden für die Valenzschwingungen der -C=O- und der -C=C-Schwingung bei 1700 cm⁻¹ bzw. 1586 cm⁻¹ detektiert werden. Diese drei Schwingungen lassen sich auf die Struktur des Farbstoffes zurückführen. Die -C=C-Schwingung wird durch die Ringstruktur des Perylens hervorgerufen [123]. In der Farbstoffstruktur sind ebenfalls -C=O Bindungen als Substituenten enthalten, die die Bande bei 1700 cm⁻¹ hervorrufen.

Im Fingerprint-Bereich (< 1500 cm⁻¹) liegen unter anderem die Banden der Deformationsschwingung der CH-Gruppe, sowie des gesamten aromatischen Systems vor. Des Weiteren konnte von GRIFFINI ET AL. [123] die Schwingung eines lateralen Substituenten bei 875 cm⁻¹ identifiziert werden.

Durch den Wechsel des Farbstoffherstellers (TCI) während der Arbeit, wurde ebenfalls eine IR-Analyse des neuen Farbstoffes durchgeführt. Das erhaltene Spektrum war mit dem oben dargestellten Spektrum, mit Ausnahme einer CO₂-Bande identisch und ist im Anhang aufgeführt. Die CO₂-Bande konnte auf den durchgeführten ATR-Messmodus zurückgeführt werden. In der direkt umgebenen Luft, kann z.B. eine Aufkonzentration von CO₂ durch Atemluft aufgetreten sein, wodurch die zusätzliche Schwingung erzeugt wurde.

Neben der Analyse des pulverförmigen Farbstoffes wurde auch eine Lackformulierung mit eingearbeiteten Lumogen® F305 analysiert. Um die Banden dem Polymer oder dem Farbstoff zuordnen zu können, wurde das erhaltene Spektrum, mit dem IR-Spektrum des Polymeres (vgl. Kapitel 4) verglichen und die Banden entsprechend zugeordnet (Abbildung 5.11).

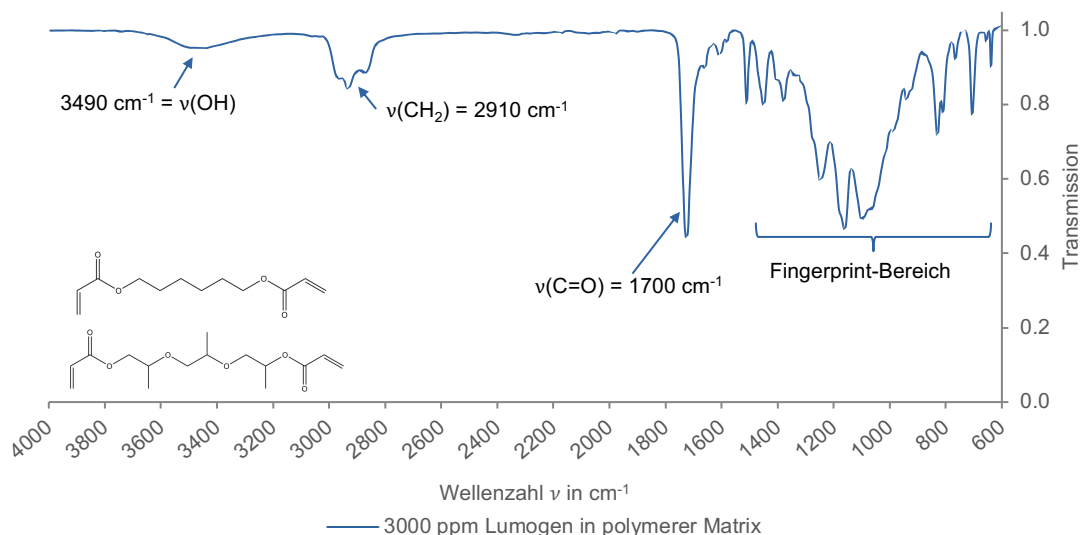


Abbildung 5.11: ATR-IR-Spektrum von Lumogen® F305 rot ($c = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) in der polymeren Matrix
Mit Angaben der identifizierten Banden. (16 Scans, 4 cm^{-1})

Im Vergleich zu dem Spektrum des reinen Farbstoffs (Abbildung 5.10) ist in diesem Spektrum der Fingerprint-Bereich ausgeprägter. Die Intensitätszunahme wurde durch die polymere Matrix hervorgerufen. In dem Fingerprint-Bereich lagen u.a. die Deformationsschwingung der Alkane ($\delta(\text{C-C}) = 1465 - 1355 \text{ cm}^{-1}$) sowie der Alkene ($\delta(\text{C=C}) = 990 - 660 \text{ cm}^{-1}$). Beide Strukturen treten in den Reaktivverdünnern, die Bestandteile des Glanzlacks sind, auf (s. Strukturformel). Hierdurch können die intensiveren Banden erklärt werden.

Ebenfalls war eine Valenzschwingung des Hydroxids ($\nu(\text{OH}) = 3490 \text{ cm}^{-1}$) detektierbar. Dies ist auf die polymere Matrix zurückführbar. Neben den oben dargestellten Reaktivverdünnern sind weitere, zum Teil unbekannte Bestandteile, in dem Glanzlack vorhanden. Identisch mit dem IR-Spektrum des Farbstoffes (KBr-Pressling, Abbildung 5.11) konnten in dem Spektrum der Lackformulierung die Schwingungen für die -CH- und die -C-C-Verbindung detektiert werden. Mit dem Spektrum konnte gezeigt werden, dass der Farbstoff nicht nur in Reinform, sondern ebenfalls in der polymeren Matrix nachgewiesen werden konnte.

5.2.5 Massenspektrometrie

Mit der Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) stand eine weitere Technik für die Bestimmung des Farbstoffes sowie dessen Reinheit zur Verfügung. Mit Hilfe der Massenspektrometrie können Verunreinigungen, die z.B. bei dem Herstellungsprozess auftreten, identifiziert werden. Weiterhin ist mit dieser Methode überprüfbar, ob Strukturbestandteile des Farbstoffes, z.B. bei einer unvollständigen Reaktion oder einer Zersetzung des Farbstoffs aufgrund von Alterungsprozessen auftreten.

Für die Analyse wurde eine geringe Menge ($< 5 \text{ mg}$) des Farbstoffs eingewogen und im Anschluss mit Methanol oder Acetonitril gelöst. Wie oben in den Lösemittelversuchen gezeigt werden konnte, ist der Farbstoff in beiden Lösemitteln löslich. Durch die bekannte Struktur

bzw. Summenformel des Farbstoffs konnte die entsprechende Masse berechnet werden. Diese liegt, wie in Tabelle 5.1 benannt bei 1078.18 Da. Bei der Analyse mittels ESI-MS, werden jedoch weitere Ionen wie Natrium oder Wasserstoff an das Farbstoffmolekül angelagert. Hierdurch wurde das detektierte Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) um die entsprechende Masse verschoben. Somit kann erklärt werden, weshalb in dem erhaltenen Spektrum nicht der Molekülpeak, sondern die summierten Peaks (*Lumogen*[®] F305 rot + Wasserstoff = 1079.18 Da; *Lumogen*[®] F305 rot + Natrium = 1101.15 Da) detektiert wurden. Das erhaltene MS-Spektrum ist im Anhang (Abbildung 12.8) dargestellt. Neben den oben benannten Peaks konnte ebenfalls ein Peak bei $m/z = 2196.36$ detektiert werden. Hierbei kann es sich z.B. um eine Dimerisierung von zwei Moleküleinheiten des Farbstoffes handeln. Die genaue Identifizierung des Peaks war jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit, sollte jedoch für zukünftige Versuche ggf. in systematischen Versuchsreihen mit z.B. unterschiedlichen Lösemitteln ermittelt werden.

5.2.6 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektroskopie sollte ebenfalls zur Überprüfung des Farbstoffs durchgeführt werden. Die NMR bietet die Möglichkeit z.B. anhand der Protonen (¹H-NMR) Rückschlüsse auf die Molekülstruktur zuziehen. Für den verwendeten Farbstoff wurde eine ¹H-NMR-Analyse durchgeführt (Abbildung 5.12).

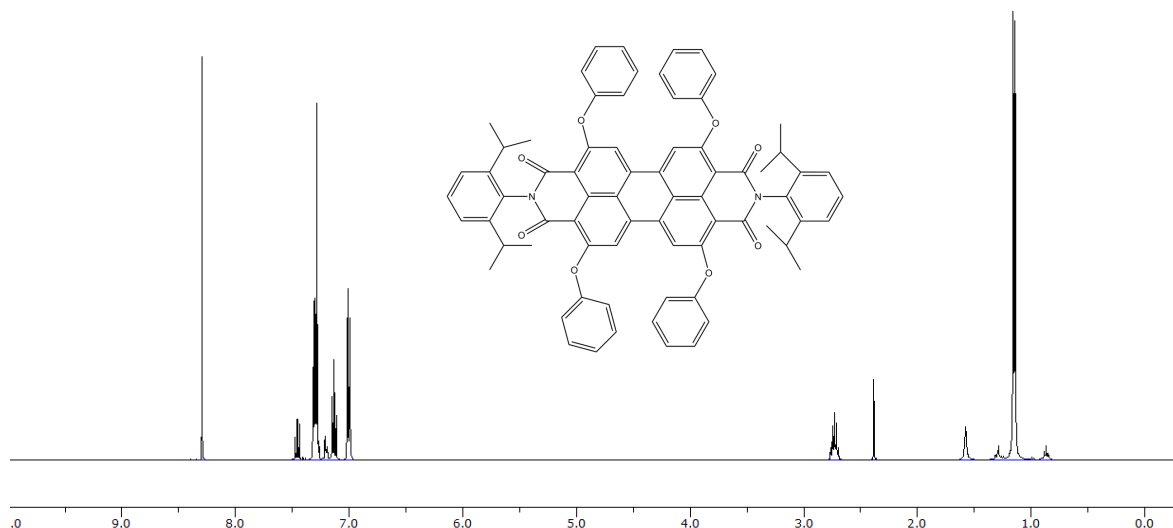


Abbildung 5.12: ¹H-NMR-Spektrum von *Lumogen*[®] F305 rot.
Die Zuordnung der Peaks ist in Tabelle 5.3 dargestellt.

Die einzelnen Signale wurden hinsichtlich ihrer Aufspaltung und der jeweiligen Kopplungskonstanten bestimmt. Bei 7.24 ppm kann der Lösemittelpeak des verwendeten deuterierten Chloroforms identifiziert werden. Für die Integration konnte auf die CH₃-Gruppen bei ca. 1.10 ppm zurückgegriffen werden.

Tabelle 5.3: Zuordnung der in der $^1\text{H-NMR}$ gefundenen Peaks mit Angaben der Protonen sowie der Kopplungskonstanten.

Die Integration wurde nach einer Kalibration über die Protonenanzahl der CH_3 -Gruppe durchgeführt.

δ in ppm	Multiplizität	Anzahl Protonen	Kopplungskonstante J in Hz
8.24	Singulett	4	
7.25	Multipllett	7	21.27
7.40	Triplet	2	15.84
7.10	Triplet von Duplett	13	15.07
6.90	Multipllett		7.80
2.69	Septet	4	41.20
2.34	Singulett	2	
1.53	Singulett	2	
1.10	Duplett	24	6.91

Das analysierte Molekül wies in seiner Struktur insgesamt 58 Protonen ($\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_8$) auf, die auch in dem NMR-Spektrum wiedergefunden werden konnten.

Weitere NMR-Analysen, wie die $^{13}\text{C-NMR}$ oder eine zwei-dimensionale NMR-Methode, wurden nicht durchgeführt.

5.3 Präparation der monolagigen Schichten

Die im Folgenden analysierten Schichten wurden alle nach einem identischem Herstellungsschema präpariert. Ziel dieses Vorgehens war es, die Effekte einer unterschiedlichen Präparation auf die finale Schichtdicke zu minimieren. In Abbildung 5.13 ist dieses Schema dargestellt. Bei der Herstellung der Lackformulierung konnte auf die Herstellung eines Lackkonzentrats verzichtet werden, daher konnte direkt die entsprechende Farbstoffkonzentration in die Lackformulierung eingebracht und im Anschluss dispergiert werden.

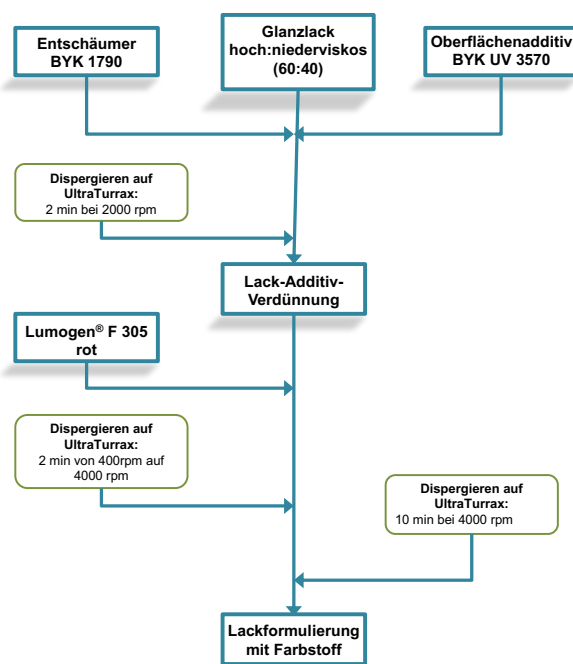


Abbildung 5.13: Herstellungsschema der polymeren Systeme mit Lumogen® F305 rot zur Herstellung der monolagigen Schichtsysteme.

Für die Herstellung diente als Ausgangsstoff eine Lackmischung aus 40 Gew% niederviskosem und 60 Gew% hochviskosem Glanzlack. Ein Direktansatz auf Basis nur eines Lackes hätte eine zu hohe oder zu niedrige Viskosität zur Folge, sodass entweder zu dünne Schichten (zu niedrige Viskosität) oder zu dicke Schichten (zu hohe Viskosität) hergestellt worden wären. Des Weiteren sollten die hier hergestellten Schichten den späteren Schichten mit Analytzusatz so ähnlich wie möglich sein, um die im folgenden gewonnenen Ergebnisse vergleichen zu können. Neben den beiden Basislacken wurde der Lackformulierung der Entschäumer *BYK-1790* (0.7 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung) sowie das Oberflächenadditiv *BYK-UV 3570* (3 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung) hinzugesetzt. Auf den Zusatz eines Netz- und Dispergieradditives konnte verzichtet werden, da der Formulierung kein partikulärer Füllstoff zugesetzt werden sollte. Wie oben gezeigt werden konnte, löste sich der pulverförmige Farbstoff in den Lackbestandteilen. Durch die Zugabe eines Netz- und Dispergieradditives ohne einen Füllstoff hätte dies negative Auswirkungen auf die Lackformulierung und im Folgenden auf die applizierten Schichten haben können. Es hätte z.B. zu einer Behinderung des Aushärteprozesses oder zu einem erhöhten Ablöseverhalten der applizierten Schichten kommen können. Nach der vollständigen Einwaage aller Lackbestandteile wurde die Lack-Additiv-Mischung auf einem UltraTurrax® vordispergiert, sodass alle Bestandteile gelöst in der Formulierung verteilt vorlagen. Da sowohl Schichten mit dem oben beschriebenen Farbstoff aber auch ohne Farbstoff hergestellt werden sollten, wird an dieser Stelle auf das weitere Vorgehen der eingefärbten Lackformulierungen eingegangen. Beide Verfahren unterschieden sich allein in der Beimengung des Farbstoffes. Alle weiteren Schritte wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit zwischen den Schichtsystemen identisch durchgeführt. Nach der Dispersion der Lack-Additiv-Mischung wurde der hergestellten Mischung der Farbstoff *Lumogen® F305 rot*, in der gewünschten Zielkonzentration hinzugesetzt. Um den Farbstoff homogen in die Lackformulierung einzubringen, wurde die Mischung abschließend für 10 min bei 4000 rpm dispergiert. In Abbildung 5.14 ist dies beispielhaft für eine Formulierung mit $\beta = 2000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Farbstoff dargestellt. Die dispergierte Lackformulierung wurde abschließend mittels eines automatischem Filmaufziehgeräts (Ziehgeschwindigkeit: $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) und einer Spiralrakel, je nach Schichtdicke mit variierenden Rakelgrößen (10 μm -, 15 μm - und 30 μm -Rakel), auf eine Polyesterfolie appliziert. Die gewünschten Schichtdicken sowie Konzentrationen sind in den folgenden Kapiteln aufgeführt. Die applizierten Schichten ruhten für 10 min unter einer Schutzgasatmosphäre, damit ggf. auftretende Oberflächeneffekte wie z.B. Rakelstreifen geglättet werden konnten. Nach Ablauf der Ruhezeit wurden die applizierten



Abbildung 5.14: Herstellung einer Lackformulierung mit dem Farbstoff *Lumogen® F305 rot*.

Nach der Dispersion der Lack-Additiv-Mischung wurde der hergestellten Mischung der Farbstoff *Lumogen® F305 rot*, in der gewünschten Zielkonzentration hinzugesetzt. Um den Farbstoff homogen in die Lackformulierung einzubringen, wurde die Mischung abschließend für 10 min bei 4000 rpm dispergiert. In Abbildung 5.14 ist dies beispielhaft für eine Formulierung mit $\beta = 2000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Farbstoff dargestellt. Die dispergierte Lackformulierung wurde abschließend mittels eines automatischem Filmaufziehgeräts (Ziehgeschwindigkeit: $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) und einer Spiralrakel, je nach Schichtdicke mit variierenden Rakelgrößen (10 μm -, 15 μm - und 30 μm -Rakel), auf eine Polyesterfolie appliziert. Die gewünschten Schichtdicken sowie Konzentrationen sind in den folgenden Kapiteln aufgeführt. Die applizierten Schichten ruhten für 10 min unter einer Schutzgasatmosphäre, damit ggf. auftretende Oberflächeneffekte wie z.B. Rakelstreifen geglättet werden konnten. Nach Ablauf der Ruhezeit wurden die applizierten

Schichten ebenfalls für 10 min unter UV-Licht, mit einem Wellenlängenmaximum bei 365 nm ausgehärtet.

Für die Bestimmung der Schichtdicke mittels mikroskopischer Methoden wurden aus den jeweiligen Schichten mittig Proben von ca. 4 cm² (2 cm x 2 cm) entnommen und in ein Zwei-Komponenten-Epoxidharz (BUEHLER GMBH) eingebettet. Die Schichten wurden hierbei mit sog. Fixierklemmen aus Kunststoff in den Einbettgefäßen stabilisiert, damit diese während des Einbettvorgangs senkrecht stehen, sodass für die spätere Analyse die Querschnittsflächen der Schichten gut dargestellt werden konnten. Nach der vollständigen Aushärtung der Epoxidharzblöcke wurden diese mittels eines Diamantsägeblattes senkrecht zur Substratoberfläche mit einer Präzisionssäge zerteilt, wodurch ein Querschnitt der eingebetteten polymeren Schichten erzeugt wurde. Im Anschluss wurden diese mit der Poliermaschine geschliffen und poliert, bis eine möglichst ebene und kratzerfreie Oberfläche entstand. Die Körnung der verwendeten Schleifpapiere nahm hierbei mit zunehmendem Fortschreiten des Schleifvorgangs stetig zu (P 600 – P 2500). Nachdem Schleifen der Probenkörper wurden diese mit unterschiedlichen Diamantsuspensionen weitergehend poliert. Hierbei wurden Diamantsuspensionen mit einer Diamantgröße von 9 µm – 1 µm eingesetzt. Die Dauer der einzelnen Schleif- bzw. Polierschritte richtete sich hierbei nach dem optischen Erscheinungsbild der Oberfläche. Dieses wurde regelmäßig optisch mit Hilfe der Lichtmikroskopie beurteilt. Nach Abschluss des Poliervorgangs konnten die Schichten mit der digitalen Lichtmikroskopie analysiert werden. Im Anschluss an diese Analysen wurden die Proben erneut mit der 1 µm Diamantsuspension poliert. Hierdurch wurden mögliche Kratzer oder Unebenheiten, die sich durch den Umgang mit den Proben gebildet hatten oder sich bei der lichtmikroskopischen Analyse gezeigt hatten, minimiert. Dies war aufgrund des höheren Auflösungsvermögens des REMs zwingend notwendig. Für die REM-Untersuchung war es zusätzlich notwendig die Epoxidharz-Blöcke mit einer dünnen Goldschicht zu bedampfen, um für diese eine Leitfähigkeit zu garantieren. Hierfür wurden die Proben jeweils für 30 sec mit 30 µA mittels eines *Sputter Coaters* mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Des Weiteren konnten bei den ersten Analysen dennoch starke Aufladungseffekte der Proben beobachtet werden, weshalb zusätzlich Kupferband und -folie an die Proben angebracht und mit dem Probentisch verbunden wurden. Hierdurch wurde eine zusätzliche Ableitung ermöglicht

5.4 Charakterisierung der Schichtsysteme mittels mikroskopischer Methoden

Für die Charakterisierung der Schichtsysteme wurden zwei unterschiedliche mikroskopische Methoden, zum einen die digitale Lichtmikroskopie, zum anderen die Rasterelektronenmikroskopie (REM), eingesetzt. Im Folgenden wird zuerst auf die Analysen mittels der Lichtmikroskopie und im Anschluss auf die Analyse mittels REM eingegangen. Abschließend werden die beiden verwendeten Methoden miteinander verglichen.

5.4.1 Analyse mittels Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopische Analyse wurden zwei unterschiedliche Probensysteme in unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt. Zum einen ein farb- und füllstoffloses Polymer, welches mit einer 10 μm -, 15 μm - und einer 30 μm -Rakel auf eine Polyesterfolie appliziert wurde. Somit stand für die Analyse eine transparente Schicht auf einem transparenten Substrat zur Verfügung. Zusätzlich wurde, wie oben beschrieben, ein Polymersystem mit dem Farbstoff *Lumogen® F305 rot* ($\beta_{\text{Lumogen® F305 rot}} = 2000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) hergestellt und ebenfalls mit drei unterschiedlichen Rakeln (10 μm , 15 μm und 30 μm) appliziert. Die Analyse der Schichtdicke fand in Anlehnung an DIN EN ISO 1463 [125] statt. Von diesen Schichten wurde jeweils ein entsprechendes Stück, wie oben beschrieben eingebettet, geschliffen und poliert, sowie im Anschluss je Schicht zehn Bilder in äquidistanten Abständen über die Gesamtlänge des Probenstücks bei einer 1000fachen Vergrößerung mit einem digitalen Lichtmikroskop aufgenommen. Das in der DIN empfohlene Vergrößerungsverhältnis zwischen der Schichtdicke und dem Sichtfeld konnte für die lichtmikroskopischen Analysen aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens der Lichtmikroskopie nicht eingehalten werden, daher wurde mit der maximal möglichen Vergrößerung gearbeitet. Für die Bestimmung der Schichtdicke wurden die erhaltenen Aufnahmen der Schichten mittels des externen Bildbearbeitungsprogrammes *IMAGEJ* [109] vermessen. Hierfür wurden je Schichtaufnahme zehn Messpunkte erstellt, sodass für die Bestimmung der Schichtdicke im Anschluss 100 Messpunkte über die Gesamtlänge der Schicht zur Verfügung standen. Diese konnten abschließend statistisch ausgewertet werden. Im Folgenden sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Die Messergebnisse wurden sowohl auf ihre Ausreißerfreiheit mittels eines Ausreißertestes nach GRUBBS sowie auf die Normalverteilung nach DAVID und einen Trend (Trendtest nach NEUMANN) analysiert. Identifizierte Ausreißer wurden aus der Grundgesamtheit entfernt und die Normalverteilung zusätzlich auf ihre kumulierte und absolute Häufigkeit überprüft.

5.4.1.1 Vergleich der Schichtdickenbestimmung an ungefärbten und eingefärbten Polymerschichten

Im Folgenden werden die Ergebnisse des ungefärbten und des eingefärbten Polymersystems, welche mittels digitaler Lichtmikroskopie analysiert wurden, aufgeführt. Durch den Vergleich zwischen einem eingefärbten und einem füll- und farbstofffreien Polymer sollte eine Beurteilung des Messfehlers ermöglicht werden. Durch den Einsatz des Farbstoffs ist erprobt worden, ob z.B. die Abgrenzung zwischen der polymeren Schicht und dem Einbettharz besser dargestellt werden können. (vgl. 5.1) Neben dem Einsatz des Farbstoffs ist ebenfalls der Einfluss der Schichtdicke auf die Analysen untersucht worden. Daher wurden Schichten mit unterschiedlichen Rakeln und daraus resultierend variabler Schichtdicke sowohl mit als auch ohne Farbstoff hergestellt. Für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden je Schichtdicke fünf Schichten an fünf aufeinander folgenden Tagen hergestellt und

abschließend analysiert. Die Messunsicherheit der Schichtdickenanalyse wurde hierbei mittels Fehlerfortpflanzung bestimmt. Gleichung 5.2 gibt die verwendeten Parameter wieder.

Gleichung 5.2: Berechnung der Messunsicherheit der Schichtdickenbestimmung mittels Fehlerfortpflanzung.

$$\text{Gesamtfehler} = \sqrt{RSD_{\text{Messung}}^2 + RSD_{\text{Skala-Standard}}^2 + RSD_{\text{Skala ImageJ}}^2 + MU_{\text{Standard}}^2} \quad (5.2)$$

Für die Bestimmung der Gesamtmessunsicherheit wurde der Längenstandard zehnmal mittels Lichtmikroskopie vermessen, um so die Messunsicherheit, die während der Kalibration des Mikroskops auftritt, beurteilen zu können. Einen weiteren Faktor stellt die Messunsicherheit des verwendeten Längenstandards dar. Diese wurde durch den Hersteller angegeben. Des Weiteren wurde die Skala, die für die Kalibration der Bildbearbeitungssoftware eingesetzt wurde, zehnmal vermessen und hieraus der personenbezogene BIAS bestimmt. Auch dieser stellte einen wichtigen Faktor der Gesamtmessunsicherheit dar. Als letzter Parameter wurde die relative Standardabweichung der Schichtdickenanalyse der einzelnen Schichten mit in die Gesamtbetrachtung einbezogen.

In Abbildung 5.15 sind beispielhaft eine Aufnahme einer transparenten und einer mit Lumogen® F305 rot eingefärbten ($\beta_{\text{Lumogen® F305 rot}} = 2000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) Schicht einer 10 μm -Rakel dargestellt. Sämtliche Aufnahmen wurden im *High-Dynamic-Range-Modus* (HDR-Modus) aufgenommen.

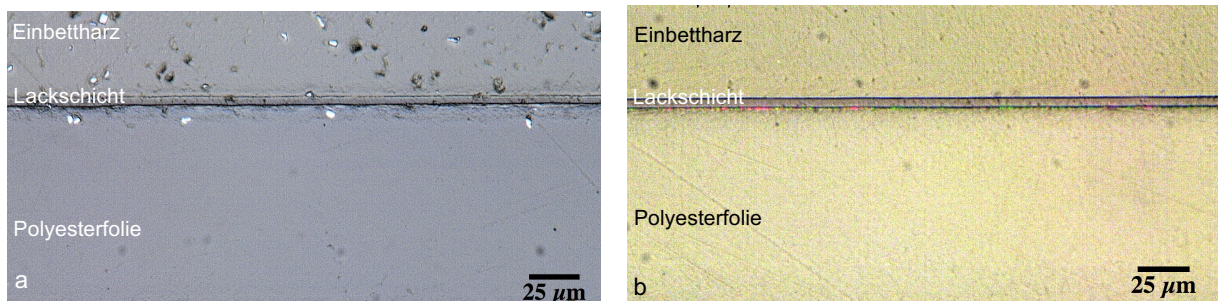


Abbildung 5.15: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer transparenten und einer eingefärbten Lackschicht a) einer transparenten (füll- und farbstofffreien) und b) einer mit Farbstoff eingefärbten 10 μm -Rakel Schicht bei einer 1000fachen Vergrößerung. Es handelt sich bei beiden Aufnahmen um HDR-Aufnahmen.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden die aufgenommenen Schichtbilder, wie oben beschrieben, ausgemessen. In Tabelle 5.4 sind die erhaltenen Mittelwerte unter Angaben der Messunsicherheit (u) für die Schichten der 10 μm -Rakel sowohl mit als auch ohne Farbstoff dargestellt. Bereits bei der Analyse der aufgenommenen mikroskopischen Bilder konnte beobachtet werden, dass die Abgrenzung zwischen dem Polymer und dem Harz bzw. dem Substrat bei den farbstoffhaltigen Schichten besser realisiert werden konnte, als dies bei den transparenten Schichten der Fall war. Die jeweils verwendeten Signifikanzniveaus der durchgeführten Tests sind bei den Messwerten angegeben.

Tabelle 5.4: Ermittelte Schichtdicken der 10 μm -Rakel Schichten bei einer 1000fachen Vergrößerung mittels digitaler Lichtmikroskopie.

Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$ sowie $\alpha = 5\%$ und $n = 100$ für die Ermittlung des Prüfwertes für die Normalverteilung nach DAVID. [126]

Schicht	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$
	in μm (ungefärbt)	in μm (eingefärbt)
1	4.3 \pm 0.2	4.1 \pm 0.2
2	4.1 \pm 0.1	4.1 \pm 0.1
3	4.1 \pm 0.1	3.7 \pm 0.2
4	4.1 \pm 0.1	3.7 \pm 0.1
5	4.1 \pm 0.2	4.1 \pm 0.2

Bei der Betrachtung der erhaltenen Messwerte konnte beobachtet werden, dass die Schichten drei und vier des eingefärbten Polymers eine geringere Schichtdicke und die Schicht eins des ungefärbten Polymers eine größere Schichtdicke als die weiteren Schichten aufwiesen. Eine mögliche Ursache können unterschiedliche Umgebungstemperaturen bei der Herstellung sein. Diese haben einen Einfluss auf die Viskosität des Polymers und damit auch auf die final resultierende Schichtdicke. Weiterhin konnte sowohl für die dritte als auch die vierte Schicht des eingefärbten Polymers eine Schattenbildung, die auf ein Ablösen der Schicht von dem Substrat hindeutete, beobachtet werden. Diese erschwerte das Ausmessen der Schicht, da keine klare Abgrenzung mehr ausgemacht werden konnte, wodurch es ggf. zu Minderbefunden gekommen ist. Um die Schichten näher beurteilen zu können, wurden die erhaltenen Mittelwerte ebenfalls einem Ausreißertest nach GRUBBS unterzogen. Hierbei konnte mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % kein Ausreißer festgestellt werden. Im Anschluss wurden die Varianzen der beiden Testreihen mittels F-Test verglichen. Hierfür wurden die Varianzen der kleinsten und der größten Schicht mittels F-Test (Signifikanzniveau $\alpha = 5\%$) überprüft. Die berechnete Prüfgröße beider Messreihen lag unter dem tabellierten Wert der F-Verteilung, weshalb von zufälligen Unterschieden zwischen den fünf Schichten der jeweiligen Versuchsreihen ausgegangen werden kann. Weiterhin wurden die Varianzen der beiden Versuchsreihen mittels F-Test verglichen. Hierbei konnten keine gleichen Varianzen festgestellt werden. Dieses Ergebnis kann auf die unterschiedlichen Schichten zurückgeführt werden, sowie den eingebrachten Farbstoff und damit die besseren optischen Abgrenzungsmöglichkeiten. Um die vorgestellten Messreihen dennoch weitergehend miteinander zu vergleichen wurde ein t -Test für ungleiche Varianzen (WELCH-Test) durchgeführt. Der ermittelte Prüfwert für diesen Test war kleiner als der tabellierte Wert der t -Verteilung, so dass von einem zufälligen Unterschied der Mittelwerte der eingefärbten und der transparenten Versuchsreihe ausgegangen werden konnte. Dadurch kann ein systematischer Fehler durch das Einbringen des Farbstoffes auf die resultierende Schichtdicke ausgeschlossen werden. Ebenso wie oben vorgestellt, wurden auch die Schichten der 15 μm -Rakel analysiert. Die erhaltenen Schichtdicken der eingefärbten und nicht eingefärbten Schichten sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Ermittelte Schichtdicken der 15 μm -Rakel Schichten bei einer 1000fachen Vergrößerung mittels digitaler Lichtmikroskopie.

Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$ sowie $\alpha = 5\%$ und $n = 100$ für die Ermittlung des Prüfwertes für die Normalverteilung nach DAVID. [126]

Schicht	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (ungefärbt)	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (eingefärbt)
1	7.9 ± 0.3	7.2 ± 0.3
2	n.a.	7.4 ± 0.2
3	7.9 ± 0.2	7.4 ± 0.3
4	7.9 ± 0.2	7.3 ± 0.2
5	7.9 ± 0.3	7.9 ± 0.2

n.a. = nicht auswertbar

Wie bereits für die Schichtdickenanalyse der Schichten der 10 μm -Rakel können auch für die 15 μm -Rakel der eingefärbten Schichten geringere Schichtdicken festgestellt werden. Einzige Ausnahme stellt hier die fünfte eingefärbte Schicht dar. Ebenfalls konnte hierbei eine Ablösung mit einer Schattenbildung beobachtet werden, die die Auswertung erschwerte. Abbildung 5.16 zeigt eine solche Schattenbildung. Wie auf der Aufnahme deutlich wird, ist durch die Schattenbildung die Abgrenzung zwischen dem verwendeten Substrat und der Lack-schicht erschwert. Trotz des verwendeten HDR-Modus konnte das Auflösungsvermögen nicht weiter verbessert werden.

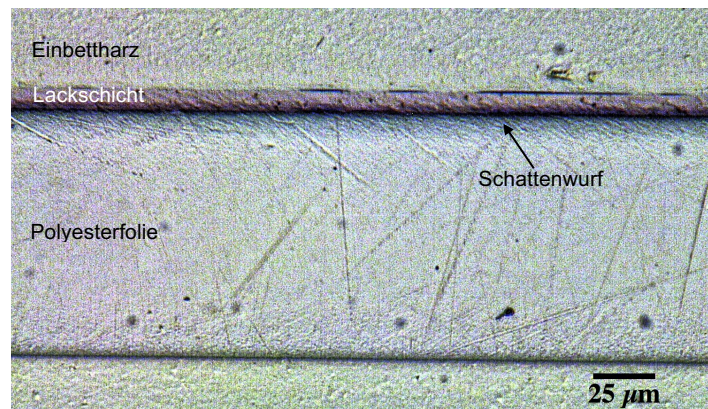


Abbildung 5.16: Lichtmikroskopische Aufnahme einer 15 μm -Rakel Schicht mit $2000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Lumogen® F305 rot zur Verdeutlichung der Schattenbildung aufgrund der Ablösung der Schicht von dem Substrat.

Die zweite Schicht des füll- und farbstofffreien Polymers konnte nicht ausgewertet werden, da diese Schicht, trotz Stabilisation mittels einer Fixierklemme bei dem Befüllen mit dem Harz leicht gekippt wurde. Aufgrund der leichten Neigung kam es zu einem ungleichmäßigen Abtrag von dem Substrat und der polymeren Schicht. Diese lagen somit in unterschiedlichen Fokusebenen, wodurch keine Aufnahmen mit einer ausreichenden Auflösung erstellt werden konnten.

Im Vorfeld der weiteren statistischen Überprüfung wurden die erhaltenen Mittelwerte auf Ausreißer (GRUBBS-Test) getestet. Hierbei konnte festgestellt werden, dass es sich bei der fünften eingefärbten Schicht mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95\%$ um einen Ausreißer handelte, daher wurde dieser für den weiteren Vergleich der Messmethoden nicht berück-

sichtigt. Zur weiteren Überprüfung der Messwerte beider Versuchsreihen wurde ein Vergleich der Varianzen (F-Test) der maximalen und der minimalen Schichtdicke durchgeführt. Für beide Versuchsreihen konnten lediglich zufällige Abweichungen zwischen den Schichten festgestellt werden. Ebenfalls wurden die Varianzen der vier transparenten und fünf roten Schichten als Vorbereitung für einen t -Test miteinander verglichen. Wie bereits für die 10 μm -Rakel-Schichten konnten auch für diese Versuchsreihen ungleiche Varianzen festgestellt werden. Daher wurde der angestrebte t -Test auf Grundlage der ungleichen Varianzen durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die ermittelte Prüfgröße $> f(\alpha = 5\%; f_1 = f_2 = 3)$ war. Somit konnte von einem signifikanten Unterschied der Varianzen zwischen den beiden Versuchsreihen ausgegangen werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden ebenfalls jeweils fünf Schichten des transparenten und des eingefärbten Polymers mittels einer 30 μm -Rakel hergestellt und auf die oben beschriebene Weise ausgewertet. In Tabelle 5.6 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 5.6: Ermittelte Schichtdicken der 30 μm -Rakel Schichten bei einer 1000fachen Vergrößerung mittels digitaler Lichtmikroskopie.

Trendtest nach Neumann mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$; Ausreißertest nach Grubbs mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$ sowie $\alpha = 5\%$ und $n = 100$ für die Ermittlung des Prüfwertes für die Normalverteilung nach David. [126]

Schicht	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$
	μm (ungefärbt)	in μm (eingefärbt)
1	12.8 \pm 0.3	12.4 \pm 0.3
2	n.a.	12.9 \pm 0.4
3	12.5 \pm 0.4	13.0 \pm 0.4
4	12.3 \pm 0.4	13.1 \pm 0.4
5	12.4 \pm 0.3	12.3 \pm 0.2

n.a. = nicht auswertbar

Die zweite ungefärbte Schicht konnte aufgrund einer vollständigen Ablösung von dem Substrat nicht ausgewertet werden. Diese Problematik konnte bis dato vor allem bei einer zu schnellen Aushärtung des Epoxidharzes beobachtet werden. Da jedoch lediglich die zweite Schicht hiervon betroffen war, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich z.B. ein Fremdkörper zwischen der Schicht und dem Substrat befunden hat, wodurch das Harz bei dem Einfüllen in die Einbettform zwischen das Substrat und die polymere Schicht fließen konnte.

Die Messergebnisse der eingefärbten Schichten der 30 μm -Rakel wiesen im Vergleich zu den transparenten Schichten keine geringeren Schichtdicken auf, wie dies für die vorher analysierten Schichten und Rakel beobachtet werden konnte. Ebenfalls wurden die Varianzen der Schichten innerhalb einer Messreihe mittels F-Test ausgewertet und es konnten für die transparenten Schichten zufällige Unterschiede der Varianzen festgestellt werden. Jedoch wiesen die eingefärbten Schichten einen signifikanten Unterschied der Varianzen auf. Diese Ergebnisse können auf die große Streuung der ermittelten Schichtdicken zurückgeführt werden. Bisher konnte keine abschließende Erklärung hierfür gefunden werden und es

wird an dieser Stelle empfohlen, in weiteren Versuchsreihen näher zu untersuchen, ob es sich bei dem hieraufgetretenen Ergebnissen um eine zufällige oder ein systematische Abweichungen handelt. Ein *t*-Test für den Vergleich der beiden Methoden konnte aufgrund der ungleichen Varianzen innerhalb der Farbstoff-Testreihen nicht durchgeführt werden.

Um beide Methoden besser miteinander vergleichen zu können, wurden die Messergebnisse der jeweiligen Versuchsreihen gemittelt und der Verfahrensvariationskoeffizient berechnet. In Tabelle 5.7 sind die erhaltenen Ergebnisse dieses Vergleiches dargestellt.

Tabelle 5.7: Darstellung der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten (VK) über alle Schichten der beiden Systeme. (n = 500)

Rakel in μm	VK in % (ungefärbt)	VK in % (gefärbt)
10	3.6	6.0
15	2.9	3.8
30	3.1	3.2

Bei der Betrachtung des Verfahrensvariationskoeffizienten, welcher über alle Schichten einer Rakelgröße eines Systems gebildet wurde, fiel auf, dass dieser für die farb- und füllstofflosen Schichten geringer war als für die mit dem Farbstoff eingefärbten Schichten. Ursächlich hierfür waren die teils großen Schwankungen der einzelnen Schichten innerhalb einer Versuchsreihe (s.o.). Beispielsweise betrug diese für die 10 μm -Rakel Schichten 0.46 μm (\approx 460 nm). Durch diese große Spannweite der Ergebnisse steigt auch der Wert des Verfahrensvariationskoeffizienten und kann daher nur bedingt für eine Beurteilung der Messergebnisse herangezogen werden. Ursächlich für die große Spannweite der Schichtdicke kann die optisch bessere Unterscheidung der Schicht von dem Polymer sein. Im Falle des transparenten Polymers war die Abgrenzung zwischen Schicht und Harz bzw. Substrat zum Teil erschwert, sodass vermutet werden kann, dass teilweise nicht die Schicht selber sondern z.B. ein Teil des Harzes ausgemessen wurde, was die Ergebnisse einheitlicher erscheinen lässt, da minimale Schwankungen nicht erfasst werden konnten. Dieses würde ebenfalls auch die höheren Werte der Schichtdicken für das transparente Polymer erklären.

Aus den oben genannten Gründen und um einen besseren Eindruck der beiden Methoden zu erhalten, werden an dieser Stelle ebenfalls beispielhaft die Verfahrensvariationskoeffizienten der jeweils ersten Schichten des eingefärbten und des ungefärbten Polymers der unterschiedlichen Rakel gegenübergestellt (Tabelle 5.8). Die Werte der weiteren Schichten sind im Anhang aufgeführt. (Tabelle 12.1 – 12.3)

Tabelle 5.8: Darstellung der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten (VK) der jeweils ersten Schicht einer jeden Rakelgröße für das transparente und das eingefärbte Polymer. (für alle Proben n = 100)

Rakel in μm (Nr. Schicht)	VK in % (ungefärbt)	VK in % (gefärbt)
10 (1)	3.7	2.6
15 (1)	3.8	3.8
30 (1)	2.2	1.7

Bei dem Vergleich der Verfahrensvariationskoeffizienten fiel auf, dass diese für die gefärbten Schichten, die mit der 10 μm - und der 30 μm -Rakel appliziert wurden, geringer ausfallen als für die ungefärbten. Dies bestätigt den optischen Eindruck der bei dem Vermessen der Schichten gewonnen werden konnte. Lediglich der Verfahrensvariationskoeffizient der 15 μm -Schicht weist einen höheren Wert für die gefärbte Schicht auf. Dennoch kann aufgrund der beiden weiteren Werte davon ausgegangen werden, dass die Arbeit mit dem eingefärbten Polymer zu besseren Ergebnissen führt als die Arbeit ohne Farbstoff.

Aus den erhaltenen Ergebnissen kann entnommen werden, dass die Arbeit mit dem Farbstoff das Ausmessen der Schichten erleichterte und Fehlinterpretationen verringert werden konnten. Jedoch sollten weitere Analysen für eine erweiterte Aussagekraft der Ergebnisse durchgeführt werden. Hierfür würden sich Objektive und Mikroskopiesysteme mit einer höheren und damit verbesserten Auflösung anbieten. Diese würden eine genauere Unterscheidung zwischen Harz bzw. Substrat und der polymeren Schicht zulassen, wodurch die Messunsicherheiten minimiert werden würden.

5.4.2 Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie

Ergänzend zu der lichtmikroskopischen Schichtdickenbestimmung, wurde die Schichtdicke der farb- und füllstofflosen Probensysteme mittels REM untersucht. Hierfür konnten die Epoxidharzblöcke, die in der Lichtmikroskopie verwendet wurden, erneut eingesetzt werden. Da es sich sowohl bei dem verwendeten Epoxidharz, als auch bei den Schichten um ein nichtleitendes Probenmaterial handelte, mussten diese im Vorfeld der Analyse mit einer dünnen Goldschicht bedampft werden. Zusätzlich wurden die Epoxidharzblöcke mit einer Kupferfolie umwickelt, die mit dem eigentlichen Probenhalter und dem Probenstisch verbunden wurde. Hiermit konnten die gebildeten Ladungen von der Oberfläche abgeleitet werden. Durch auftretende Aufladungseffekte der Probe wäre es andernfalls zu Darstellungsfehlern gekommen, die die anschließende Auswertung erschwert hätten.

5.4.2.1 Analyse bei unterschiedlichen Vergrößerungsschritten

Die Analyse der Schichtdicke wurde nach DIN EN ISO 1463 [125] durchgeführt. Im Gegensatz zu der Lichtmikroskopie kann bei der Elektronenmikroskopie mit deutlich höheren Vergrößerungen gearbeitet werden. Somit war es möglich die Anforderung der Norm: „[...] Für jede gegebene Schichtdicke erhöht sich die Messunsicherheit mit kleinerer Vergrößerung des Mikroskops. Die Vergrößerung sollte so gewählt werden, dass das Sichtfeld dem 1,5fachen bis 3fachen der Schichtdicke entspricht [...]“⁴ zu erfüllen.

Um den Einfluss der Vergrößerung auf die Schichtdickenbestimmung zu untersuchen, ist beispielhaft eine Schicht bei drei unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen und aus-

⁴ DIN EN ISO 1463 [125]

gewertet worden. Hierfür wurde eine 10 μm Rakel Schicht ausgewählt, da diese die geringste Schichtdicke und daher folglich den stärksten Vergrößerungsfaktor für die Erfüllung der Normforderung benötigt. Weiterhin stieg mit dem Anstieg der Vergrößerung ebenfalls die Anzahl der aufgenommenen Bilder, damit ein ganzheitliches Bild der Schicht entsteht. Tabelle 5.9 fasst die verwendeten Vergrößerungen sowie die Anzahl der aufgenommenen Bilder und Messpunkte pro Bild zusammen.

Tabelle 5.9: Übersicht über die verwendeten Vergrößerungen, sowie der Anzahl der Aufnahmen und der Messpunkte je Aufnahme zur Untersuchung des Einflusses des Vergrößerungsfaktors.

Vergrößerung	Anzahl der Bilder	Messpunkte pro Bild
1000	10	10
2000	20	5
9500	50	2

In Abbildung 5.17 a – c ist jeweils eine REM-Aufnahme der Schicht bei den drei verwendeten Vergrößerungen dargestellt.

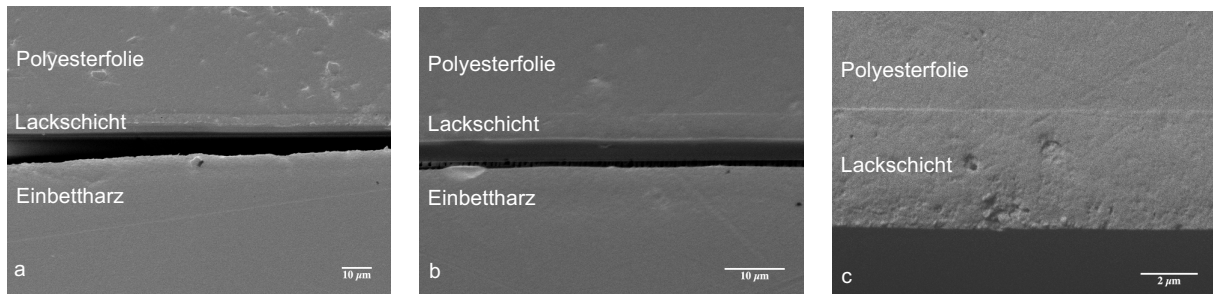


Abbildung 5.17: REM-Aufnahmen der verwendeten Vergrößerungen der 10 μm -Rakel Schicht.

a) 1000fache Vergrößerung b) 2000fache Vergrößerung und c) 9500fache Vergrößerung. (REF-Detektor; 6kV, WD 11 – 12; Spotsize 30)

Für alle drei Vergrößerungen konnte ein Spalt zwischen der polymeren Schicht und dem Einbettharz festgestellt werden. Dies ist eine Bestätigung für die oben beschriebene Problematik, die ursächlich für die Schwierigkeiten bei einer eindeutigen optischen Abgrenzung ist. Im REM kann diese Spaltbildung zum einen aufgrund des anderen Bildgebungsverfahrens, aber auch aufgrund des höheren Auflösungsvermögens dargestellt werden. Durch die klaren Grenzen zwischen der Schicht und dem Harz sollte die Schichtdicke genauer bestimmt werden können. Die Aufnahmen der Schichten wurden ebenfalls über ein Bildbearbeitungsprogramm ausgewertet, so dass 100 Messpunkte für die statistische Auswertung zur Verfügung standen. Die Messwerte wurden sowohl auf Ausreißer als auch hinsichtlich ihrer Normalverteilung und Trendfreiheit analysiert. Ebenfalls konnte belegt werden, dass die Messwerte normalverteilt vorlagen ($P = 95\%$). Die angegebenen Messunsicherheiten wurden nach Gleichung 5.2 berechnet, jedoch konnte für die REM-Analyse der Skalenparameter des Lichtmikroskops vernachlässigt werden, da das verwendete Mikroskop vor der Messung nicht manuell längenkalibriert werden musste, sondern dies im Rahmen der Gerätewartung in regelmäßigen Abständen durch geschultes Personal vorgenommen wurde.

Tabelle 5.10: Übersicht über die erhaltenen Schichtdicken mittels REM-Analyse bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Mit Angaben zur Messunsicherheit und des Verfahrensvariationskoeffizienten in % zur Beurteilung der Präzision der Messergebnisse. Der Trendtest nach NEUMANN wurde mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$; der Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$ durchgeführt. Für den Test der Normalverteilung nach DAVID wurde mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$ gearbeitet. [126]

Vergrößerung	1000	2000	9500
Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)	4.1 ± 0.1 (1.1)	3.9 ± 0.2 (6.2)	4.1 ± 0.1 (0.9)

Für alle drei Vergrößerungen können unter Einbezug der Messunsicherheit vergleichbare Werte für die Schichtdicke erhalten werden. Daher wurde für die weitere Betrachtung und Beurteilung ebenfalls der Verfahrensvariationskoeffizient herangezogen. Dieser zeigte für die Messung bei einer 9500fachen Vergrößerung den geringsten Verfahrensvariationskoeffizienten auf. Den höchsten VK-Wert wies die Analyse bei einer 2000fachen Vergrößerung auf. Daraus wurde geschlossen, dass alle weiteren Schichten ebenfalls bei einer 9500fachen Vergrößerung mit 50 Bildern und je zwei Messpunkten pro Bild analysiert werden sollten.

5.4.2.2 Vergleich Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie

Vor dem Vergleich der beiden Methoden wurden die Schichtdicken der farb- und füllstofffreien Schichten bestimmt. Hierfür wurden die Schichten bei den oben festgelegten Bedingungen ausgemessen und im Anschluss statistisch ausgewertet. Da die Schichten mit unterschiedlichen Rakeln appliziert wurden, wurde der Vergrößerungsfaktor so angepasst, dass die Analyse den Vorgaben der Norm entsprach. Hieraus ergaben sich für die unterschiedlichen Rakel, folgende Vergrößerungen: 10 μm -Rakel – 9500x; 15 μm -Rakel – 7000x und 30 μm -Rakel – 5000x. In den folgenden Tabellen sind die Messergebnisse der Schichten dargestellt. Für jede Rakel wurden erneut fünf Schichten analysiert, so dass pro Schicht 100 Messpunkte und pro Rakelgröße insgesamt 500 Messpunkte bestimmt wurden.

Tabelle 5.11: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der jeweils fünf Schichten der unterschiedlichen Rakelgröße nach ausmessen der REM-Aufnahmen.

Angepasster Vergrößerungsfaktor je verwendeter Rakel und Schichtdicke ($n = 100$ Messpunkte pro Schicht). Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$. Normalverteilung nach DAVID mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$. [126]

Schicht	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (10 μm Rakel)	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (15 μm Rakel)	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (30 μm Rakel)
1	4.0 ± 0.1	7.7 ± 0.1	12.9 ± 0.1
2	4.1 ± 0.1	n.b.	13.3 ± 0.1
3	4.0 ± 0.1	7.6 ± 0.1	13.4 ± 0.1
4	$4.1 \pm 0.1^*$	7.6 ± 0.1	13.1 ± 0.1
5	4.1 ± 0.1	7.6 ± 0.1	12.9 ± 0.1

*80 Messpunkte; n.b. = nicht bestimmbar

Bei dem Vergleich der ermittelten Schichtdicken zwischen der Lichtmikroskopie und dem REM konnte festgestellt werden, dass für die 10 μm - und die 15 μm -Rakel-Schichten geringere Schichtdicken nachgewiesen werden konnten. Lediglich für die 30 μm -Rakel Schicht

konnte dies nicht beobachtet werden. Hier wiesen alle Schichten größere Werte für die Schichtdicke auf. Ein ähnliches Bild hatte sich bereits bei dem Vergleich der gefärbten und der ungefärbten Schichten gezeigt. Daher wäre zu diskutieren, ob es sich bei den geringeren Schichtdicken der Lichtmikroskopie um Minderbefunde handelte, die z.B. auf eine optisch nicht klare Abgrenzung der Schichten zurückgeführt werden könnten. Bei der Auswertung der Aufnahmen muss jedoch ebenfalls beachtet werden, dass die Wahrnehmung der Abgrenzung ein subjektiver Eindruck ist und somit der menschliche Faktor bei der Bestimmung einen entscheidenden Einfluss hat. Bei einer erneuten Betrachtung der Aufnahmen konnte für alle fünf Schichten im Lichtmikroskop sowohl eine Schattenbildung als auch eine Spaltbildung festgestellt werden. Die erste Schattenbildung konnte zwischen dem Substrat und der Schicht, die Zweite zwischen der Schicht und dem Einbettharz erkannt werden. Für das Ausmessen der Schichtdicke ist entschieden worden, sowohl die Schattenbildung als auch die Spaltbildung nicht zu berücksichtigen. Es ist jedoch möglich, dass ein Teil der eigentlichen Schicht nicht berücksichtigt wurde und es daher zu Minderbefunden gekommen ist. In Abbildung 5.18 a – c sind jeweils eine lichtmikroskopische Aufnahme einer gefärbten und einer ungefärbten sowie eine REM-Aufnahme einer ungefärbten Schicht der 30 μm -Rakel dargestellt, um die beschriebene Hypothese näher zu betrachten. In der lichtmikroskopischen Aufnahme der farb- und füllstofffreien Schicht kann sowohl die Schatten- als auch Spaltbildung beobachtet werden. Bei dem Vergleich mit der REM-Aufnahme konnte auch hier die Spaltbildung beobachtet werden. Jedoch wurde diese aufgrund der höheren Auflösung des REMs klar abgegrenzt. Für die farbstoffhaltige Schicht konnte zwar ebenfalls eine Spaltbildung zwischen dem Substrat und der Schicht beobachtet werden, jedoch konnte diese optisch besser abgegrenzt werden.

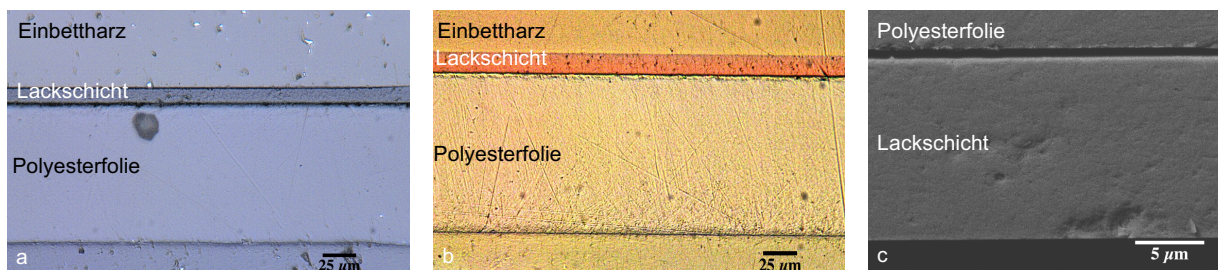


Abbildung 5.18: Schicht 1 der 30 μm -Rakel Schicht mit und ohne Farbstoff sowie eine REM-Aufnahme. Eine transparente (a) und einer eingefärbte (b) Schicht des 30 μm -Rakel Schichtsystems bei einer 1000fachen Vergrößerung sowie eine REM-Aufnahme der 30 μm -Rakel (c) der ersten Schicht des analysierten Probensystems bei einer 5000fachen Vergrößerung. (REF-Aufnahme; 6 kV, Spotsize 30; WD 12)

Wie bereits während der lichtmikroskopischen Aufnahmen festgestellt werden konnte, konnte auch in der Rasterelektronmikroskopie die zweite Schicht der 15 μm -Rakel nicht ausgewertet werden. Wie oben beschrieben kippte die eingebettete Schicht trotz der verwendeten Fixierklemme, sodass es zu einem ungleichmäßigen Abtrag von Polyesterfolie und Lackschicht kam. Des Weiteren konnte mittels REM festgestellt werden, dass sich die Schicht abgelöst hat und wahrscheinlich während des Schleif- und Polierprozesses unter die Polyesterfolie

geschoben wurde (Abbildung 5.19). Wie zu erkennen ist, konnte keine Abgrenzung zwischen dem Substrat und der Schicht vorgenommen werden.

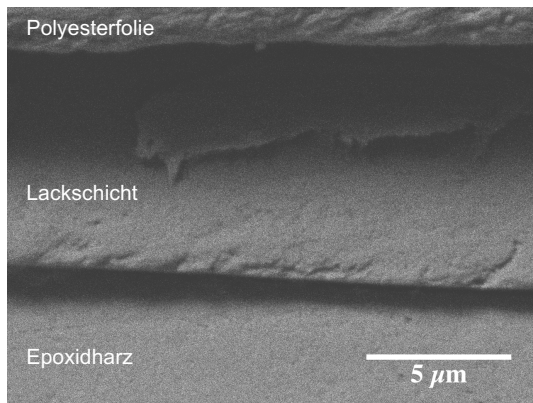


Abbildung 5.19: REM-Aufnahme der Schicht 2 des 15 µm-Rakel Systems.

REM-Aufnahme zur Verdeutlichung der Ablöseproblematik (REF, 6kV, Spotsize 30, WD 12, 7000x)

Die in Tabelle 5.11 aufgeführten Schichtdicken sind wie oben beschrieben innerhalb einer Versuchsreihe auf ihre Varianzhomogenität untersucht worden. Diese wurden wie oben aufgeführt, zwischen der minimalen und der maximalen Schicht einer jeden Versuchsreihe bestimmt. Für alle verwendeten Rakel konnte eine Varianzhomogenität nachgewiesen werden ($\alpha = 5\%$). Des Weiteren sind ebenfalls die Varianzen zwischen der Lichtmikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie mittels F-Test ($\alpha = 5\%$) verglichen

worden. Auch hier konnte für alle Rakel und für beide Methoden eine Varianzhomogenität nachgewiesen werden. Auf Grundlage der positiven Varianzhomogenität konnten beide Methoden mittels eines t -Tests auf Unterschiede analysiert werden. Hierfür wurde mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95\%$ gearbeitet. Für die 10 µm-Rakel-Schicht konnte lediglich ein zufälliger Unterschied festgestellt werden, für die beiden weiteren Rakelschichten (15 µm und 30 µm) konnte hingegen ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Dies bedeutet, dass sich die Methoden für den 15 µm und den 30 µm-Rakel voneinander unterscheiden und keine identischen bzw. näher vergleichbaren Ergebnisse liefern. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da beide Methoden differente Auflösungsgrenzen aufweisen.

Für den weiteren Methodenvergleich wurden die Verfahrensvariationskoeffizienten der einzelnen Schichten bestimmt. In Tabelle 5.12 sind die ermittelten Koeffizienten für jeweils eine ausgewählte Schicht je Rakel dargestellt. Die weiteren Ergebnisse können im Anhang eingesehen werden. (Tabelle 12.1 und 12.3)

Tabelle 5.12: Ermittelte Verfahrensvariationskoeffizienten der jeweils ersten Schicht einer jeden Rakelgröße für das transparente Schichtsystem mittels REM und Lichtmikroskopie (LM). (n = 100 je Schicht)

Rakel in µm (Nr. Schicht)	VK in % (REM)	VK in % (LM)
10 (1)	1.0	3.7
15 (1)	0.6	2.8
30 (1)	0.2	2.2

Im Vergleich zu den Analysen mittels Lichtmikroskopie ist eine deutliche Abnahme des Verfahrensvariationskoeffizienten für die Analyse mittels REM zu beobachten. Hieraus ist zu schließen, dass mittels REM die präziseren Ergebnisse erzielt werden konnten. Daher sollten in Zukunft für Proben, die eine möglichst präzise Bestimmung der Schichtdicke benötigen, die hier vorgestellte REM-Methode zur Schichtdickenbestimmung verwendet werden.

Jedoch liefert auch die lichtmikroskopische Analyse für eine Vielzahl von Anwendungen ausreichende Ergebnisse.

5.5 Schichtdickenbestimmung mittels UV-VIS-Spektroskopie

Ziel dieses Teils der Arbeit war es, eine weitere Methode für die Schichtdickenbestimmung zu erproben. Die UV-VIS-Spektroskopie bietet den Vorteil, dass die Schichten ohne vorherige Probenpräparation analysiert werden können. Des Weiteren stehen die untersuchten Proben abschließend für weitere Analysen, wie z.B. die RFA oder die LA-ICP-MS zur Verfügung, so dass die Elementanalytik an dem Stück der Probenfolie durchgeführt werden konnte, für das die Schichtdicke bestimmt wurde. Hierdurch ist es möglich den Fehler, der durch die Schichtdicke in die Analyse eingetragen wird, zu verringern.

5.5.1 Probenpräparation

Für die Erprobung der UV-VIS-Methode wurden zwei unterschiedliche Probensysteme mit dem Farbstoff Lumogen® F305 rot hergestellt. Es wurden sowohl unterschiedliche Schichtdicken, jedoch mit einer konstanten Farbstoffkonzentration, als auch ein Schichtsystem mit variabler Farbstoffkonzentration jedoch konstanter Schichtdicke hergestellt. Hierdurch konnte in dem LAMBERT-BEER'schen-Gesetz ein Parameter, entweder die Konzentration c oder die Schichtdicke d konstant gehalten werden. (Gleichung 5.3)

Gleichung 5.3: LAMBERT-BEER'sches Gesetz. [107]

$$E_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon * c * d \quad (5.3)$$

I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichts ($W \cdot cm^{-2}$)

c : Stoffmengenkonzentration ($mol \cdot m^{-3}$)

d : Schichtdicke des Probenkörpers (cm)

I : Intensität des transmittierten Lichts ($W \cdot cm^{-2}$)

ε : dekadischer Extinktionskoeffizient

Alle im Folgenden aufgeführten polymeren Schichten wurden nach dem in Abbildung 5.13, dargestellten und unter 5.3 beschriebenen Schema hergestellt. Bei der Herstellung der Messreihe mit variabler Farbstoffkonzentration wurde ein äquidistanter Abstand der Konzentration des Farbstoffs angestrebt. Daher wurden folgende Farbstoffkonzentrationen in die Lackformulierung eingebracht (Tabelle 5.13). Die konzentrationsabhängige Kalibrationsreihe wurde mit einer 20 μm -Rakel appliziert.

Tabelle 5.13: Übersicht über die hergestellten Schichten mit einer variablen Konzentration des Farbstoffs für die Erstellung einer Kalibrationsreihe.

Probe	Konzentration Lumogen® F305 rot in $\mu g \cdot g^{-1}$
1	500
2	1000
3	1500
4	2000
5	2500
6	3000

Neben der Analyse der variablen Farbstoffkonzentration, sollte auch der Einfluss einer variablen Schichtdicke untersucht werden. Hierbei wurde auf das Multischichtverfahren zurückgegriffen, bei dem es zu einer mehrfachen Applikation mit einer Rakel auf einem Substrat kommt. Hierdurch können Standards in äquidistanten Abständen hergestellt werden. Dies ist bei der Verwendung unterschiedlicher Rakel nur bedingt möglich. Um sowohl eine Kalibrationsreihe für die Bestimmung kleinerer als auch größerer Schichtdicken zu erhalten wurden eine 15 μm - und eine 50 μm -Rakel verwendet. Mit der 15 μm -Rakel wurden fünf Proben, von einer Schicht hin zu fünf gestapelten Schichten hergestellt. Mit der 50 μm -Rakel wurden lediglich drei Proben von einer Schicht hin zu drei gestapelten Schichten erzeugt. Durch die Herstellung der beiden Systeme sollte sowohl eine Kalibrationsreihe für geringe Schichtdicken als auch eine Kalibrationsreihe für größere Schichtdicken erzeugt werden. Ferner sollten durch dieses Vorgehen die Grenzen des entwickelten Verfahrens erprobt werden.

Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass die erzielten Schichtdicken ca. um 50 % von der angegebenen Nassfilmdicke abweichen. In den Tabellen 5.14 – 5.15 können die Anzahl der gestapelten Schichten sowie die theoretischen Schichtdicken eingesehen werden.

Tabelle 5.14: Übersicht über die theoretisch erhaltenen Schichtdicken der Multischichten der 15 μm -Rakel zur Erstellung einer Kalibrationsreihe, für die Bestimmung der Schichtdicke mittels UV-VIS-Spektroskopie.

<i>15 μm Rakel</i>	<i>Theoretische Schichtdicke</i>
<i>Multischicht</i>	<i>in μm</i>
1	7.5
2	15.0
3	22.5
4	30.0
5	37.5

Tabelle 5.15: Übersicht über die theoretisch erhaltenen Schichtdicken der Multischichten der 50 μm -Rakel zur Erstellung einer Kalibrationsreihe, für die Bestimmung der Schichtdicke mittels UV-VIS-Spektroskopie.

<i>50 μm Rakel</i>	<i>Theoretische Schichtdicke</i>
<i>Multischicht</i>	<i>in μm</i>
1	25.0
2	50.0
3	75.0

5.5.2 Probencharakterisierung

Die quantitative UV-VIS-Spektroskopie ist eine Relativmethode, sodass im Vorfeld einer Analyse von Kalibrationsstandards durchgeführt werden musste. Da wie oben gezeigt, die Schichtdicken aufgrund unterschiedlicher Einflüsse variieren können, mussten diese im Vorfeld näher bestimmt werden. Hierfür wurde auf die Lichtmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie zurückgegriffen. Die hergestellten Proben wurden entsprechend dem unter 5.4 beschriebenen Verfahren präpariert und abschließend mittels der beiden mikroskopischen Methoden analysiert. Die durchgeführten Analysen fanden in Anlehnung an DIN EN ISO 1463 [125] statt. Die erhaltenen Ergebnisse dieser Analysen sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

5.5.2.1 Lichtmikroskopische Schichtdickenbestimmung unter UV-Licht Einsatz

Zu Beginn wurden die Schichtdicke, wie oben beschrieben, mittels der digitalen Lichtmikroskopie bestimmt und statistisch ausgewertet (s.o.). Mittels der verwendeten Lichtmikroskopie konnten die Farbunterschiede der Lackschichten nicht deutlich dargestellt werden, jedoch konnten diese bei einer optischen Überprüfung festgestellt werden.

In Tabelle 5.16 sind die ermittelten Schichtdicken der konzentrationsabhängigen Proben aufgeführt. Die angegebenen Messunsicherheiten wurden nach Gleichung 5.2 berechnet.

Tabelle 5.16: Ermittelte Schichtdicken der konzentrationsabhängigen Kalibrationsproben (20 μm -Rakel) nach der lichtmikroskopischen Analyse. (n = 100 Messpunkte je Schicht)

Ergebnisse unter Angabe der Messunsicherheit sowie des Verfahrensvariationskoeffizienten zur Überprüfung der Präzision der ermittelten Ergebnisse für die Schichtdickenbestimmung. Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$. Test auf Normalverteilung nach DAVID mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$. [126]

Soll Konzentration Lumogen® F305 rot in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)
500	17.3 \pm 0.8 (4.3)
1000	17.7 \pm 0.5 (2.6)
1500	17.4 \pm 0.5 (2.8)
2000	17.7 \pm 0.5 (2.7)
2500	17.4 \pm 0.6 (3.1)
3000	17.0 \pm 0.5 (2.4)

Die ermittelten Schichtdicken wiesen untereinander vergleichbare Werte auf. Dies war zu erwarten, da für die Herstellung aller Schichten eine identische Rakel verwendet worden ist. Die tatsächlichen Schichtdicken unterschieden sich jedoch von den theoretisch zu erwartenden Schichtdicken. Ursächlich hierfür können die oben beschriebenen physikalischen Effekte, die bei der Applikation mittels der Rakeltechnik auftreten, sein. Ferner verdeutlicht der Vergleich von theoretischer und realer Schichtdicke die Notwendigkeit einer externen Schichtdickenbestimmung. Jedes Konzentrationsniveau ist nur einmal hergestellt und analysiert worden, daher konnten die Schichten nicht mittels F-Test überprüft werden. Während der Probenherstellung bzw. Analyse konnte festgestellt werden, dass der eingebrachte Farbstoff unter UV-Licht Einwirkung auch nach dem Einbetten in Epoxidharz fluoreszierte. Daher wurden ebenfalls Aufnahmen unter UV-Licht getätigt und die Schichtdicke zu bestimmen.

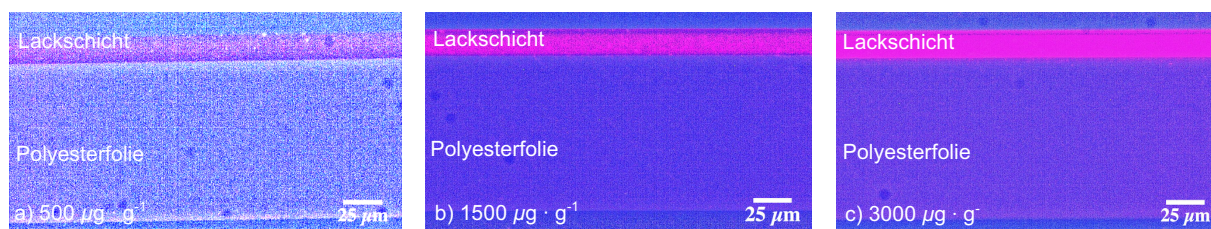


Abbildung 5.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen der eingebetteten Schichten unter UV-Licht Einwirkung bei einer 1000fachen Vergrößerung bei unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen.

a) $500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (digital nachbearbeitet) b) $1500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ c) $3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ appliziert mit einer $20 \mu\text{m}$ -Rakel.

In Abbildung 5.20 a – c sind UV-Licht-Mikroskopaufnahmen von drei unterschiedlichen Konzentrationen ($\beta_1 = 500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; $\beta_2 = 1500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; $\beta_3 = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) dargestellt. Die Schicht mit $\beta_{\text{Lumogen}^\circledR \text{ F305}} = 500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ zeigte für die Auswertung eine zu geringe Fluoreszenz und konnte daher nicht bestimmt werden. Für die weiteren Schichten konnte mit zunehmender Konzentration des Farbstoffes eine Zunahme der Fluoreszenz beobachtet werden. Die bestimmten Schichtdicken sind in Tabelle 5.17 aufgeführt. Diese sind wie oben beschrieben auf eine Normalverteilung sowie auf eine Trend- und Ausreißerfreiheit überprüft worden.

Tabelle 5.17: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der konzentrationsabhängigen Kalibrationsproben (20 μm -Rakel) nach der lichtmikroskopischen Analyse unter UV-Licht (n = 100 Messpunkte je Schicht)

Ergebnisse unter Angabe der Messunsicherheit sowie des Verfahrensvariationskoeffizienten zur Überprüfung der Präzision der ermittelten Ergebnisse für die Schichtdickenbestimmung. Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$; Test auf Normalverteilung nach DAVID mit $\alpha = 5\%$ und $n = 100$. [126]

Soll Konzentration Lumogen [®] F305 rot in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)
500	n.a.
1000	17.3 ± 0.7 (3.9)
1500	17.3 ± 0.5 (2.4)
2000	17.7 ± 0.5 (2.3)
2500	17.9 ± 0.7 (3.9)
3000	17.2 ± 0.5 (2.5)

n.a. = nicht auswertbar

Bei dem Vergleich der ermittelten Schichtdicken mittels Lichtmikroskop unter Weiß-Licht und unter UV-Licht konnte festgestellt werden, dass die Werte unter Berücksichtigung der Messunsicherheit vergleichbar waren. Um die beiden Versuchsaufbauten bzw. Methoden zur Schichtdickenbestimmung zu vergleichen wurde ein t -Test der Mittelwerte vorgenommen. Hierbei wurde die Schichtdicke des $\beta_{\text{Lumogen}^\circledR \text{ F305 rot}} = 500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ für die Berechnung nicht berücksichtigt, da diese nicht mittels der UV-Methode bestimmt werden konnte. Für den t -Test wurde das Signifikanzniveau $\alpha = 5\%$ festgelegt, die Freiheitsgrade wurden als $f_1 = f_2 = 3$ definiert. Der ermittelte t -Wert lag unterhalb des kritischen, tabellierten Prüfwertes, so dass von einem zufälligen Unterschied zwischen den beiden Methoden ausgegangen werden konnte. Beide Methoden zeigten vergleichbare Ergebnisse.

Neben dem vorgestellten konzentrationsabhängigen System sind ebenfalls zwei schichtdickenabhängige Kalibrationsreihen präpariert worden. Diese wiesen eine Konzentration $\beta_{\text{Lumogen}^\circledR \text{ F305 rot}} = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Um mögliche Konzentrationsunterschiede zu vermeiden, wurden alle Probensysteme aus einer Lackformulierung hergestellt. Auch diese Probensysteme wurden sowohl mittels Lichtmikroskopie unter Weißlicht als auch unter UV-Licht hinsichtlich ihrer Schichtdicke analysiert. Durch die UV-Licht-Auswertung stand ein zweiter Wert für die Erstellung einer Kalibrationsgeraden zur Verfügung. Ein Vorteil der UV-Licht-Messungen lag darin, dass es im Gegensatz zu den Messungen unter Normallicht nicht bzw.

nur abgeschwächt zu einer Schattenbildung, die bei dem Ausmessen der Schicht störend ist, kam, da auf den Aufnahmen lediglich die fluoreszierenden Schichten, jedoch nicht mögliche Spalten kenntlich waren. Dennoch minimiert sowohl die natürliche aus auch die gerätebedingte Auflösung das Messergebnis. In den Tabellen 5.20 – 5.21 sind die bestimmten Schichtdicken der gestapelten Schichtsysteme unter UV-Licht dargestellt. Alle erhaltenen Ergebnisse sind auf ihre Normalverteilung sowie die Trendfreiheit untersucht worden. In Abbildung 5.21 a – c sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der gestapelten 50 µm-Rakel Schichten unter Weißlicht und in Abbildung 5.21 d – f die Aufnahmen der Schichten unter UV-Licht abgebildet.

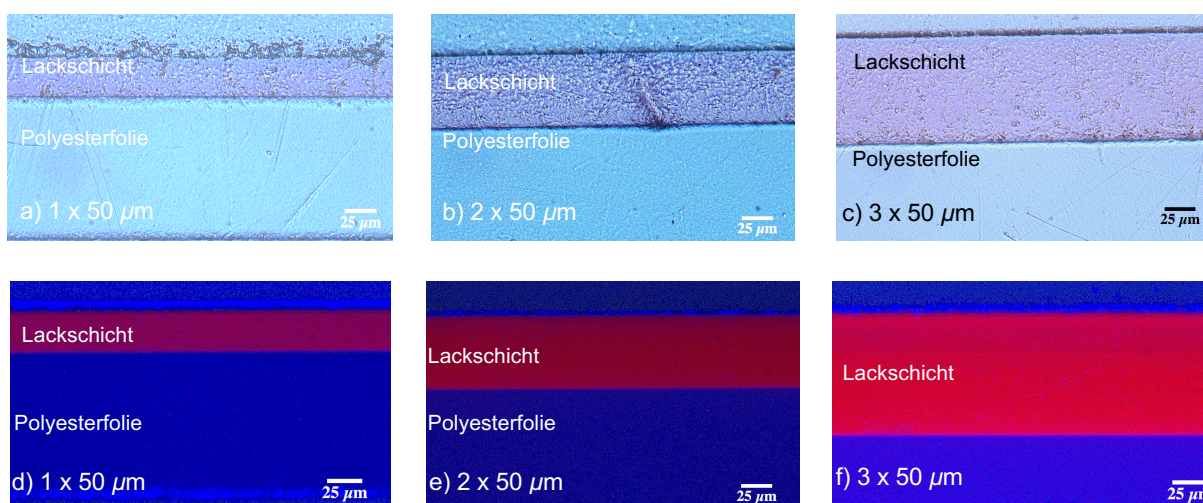


Abbildung 5.21: Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen der Kalibrationsreihe des Multischichtsystems der 50 µm-Rakel bei einer 1000fachen Vergrößerung.
 a – c: Aufnahmen der Schichten 1 – 3 x 50 µm Rakel unter Weißlicht. d – f: Aufnahmen der Schicht 1 – 3 x 50 µm Rakel unter UV-Licht.

Dabei konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Schichtdicke auch die Fluoreszenz der Schichten zunahm. Die erhaltenen Messergebnisse der jeweiligen Schichten sind in Tabelle 5.18 und 5.19 für die Aufnahmen mit Weißlicht und in Tabelle 5.20 und 5.21 für die Aufnahmen unter UV-Licht dargestellt.

Tabelle 5.18: Übersicht über die aus den Weißlicht mikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Schichtdicken des Multischichtsystems der 15 µm-Rakel.
 (P = 95 % für Trend-, Ausreißer und Test auf Normalverteilung)

15 µm Rakel	Schichtdicke in µm ± u in µm
Multischicht	(VK in %)
1	8.2 ± 0.3 (4.1)
2	15.5 ± 0.7 (4.5)
3	23.7 ± 0.6 (2.4)
4	30.5 ± 1.1 (3.2)
5	40.7 ± 0.9 (1.8)

Tabelle 5.19: Übersicht über die aus den Weißlicht mikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Schichtdicken des Multischichtsystems der 50 µm-Rakel .
 (P = 95 % für Trend-, Ausreißer und Test auf Normalverteilung)

50 µm Rakel	Schichtdicke in µm ± u in µm
Multischicht	(VK in %)
1	28.5 ± 0.8 (2.4)
2	57.0 ± 1.3 (1.9)
3	85.8 ± 1.3 (1.0)

Tabelle 5.20: Übersicht über die aus den UV-Licht mikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Schichtdicken des Multischichtsystems der 15 μm -Rakel.

($P = 95\%$ für Trend-, Ausreißer und Test auf Normalverteilung)

15 μm Rakel Multischicht	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)
1	n.a.
2	15.3 ± 0.5 (3.2)
3	23.3 ± 0.7 (2.9)
4	31.1 ± 0.7 (1.9)
5	40.0 ± 1.2 (2.8)

n.a. = nicht auswertbar

Tabelle 5.21: Übersicht über die aus den UV-Licht mikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Schichtdicken des Multischichtsystems der 50 μm -Rakel.

($P = 95\%$ für Trend-, Ausreißer und Test auf Normalverteilung)

50 μm Rakel Multischicht	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)
1	27.8 ± 0.9 (2.8)
2	57.7 ± 1.3 (1.9)
3	87.1 ± 1.3 (0.8)

Alle dargestellten Werte wiesen sowohl eine Normalverteilung als auch eine Trendfreiheit auf. Die erste Probe der Kalibrationsreihe der 15 μm -Rakel zeigte aufgrund der geringen Schichtdicke keine ausreichende Fluoreszenz für eine Schichtdickenbestimmung mittels UV-Aufnahmen. Die ermittelten Schichtdicken beider Methoden lagen in einem ähnlichen Bereich. Um beide Versuchsanordnungen mit einander vergleichen zu können wurde ein t -Test zum Vergleich der Mittelwerte durchgeführt. Hierbei wurden die Schichten 1 x 15 μm -Rakel aus der Betrachtung entfernt, da für diese Schicht lediglich für die lichtmikroskopische Analyse ein Ergebnis vorlag. Mittels t -Test konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Unterschiede zwischen den beiden getesteten Methoden bei einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95\%$ zufällig waren. Hieraus konnte abgeleitet werden, dass mit beiden Methoden vergleichbare Ergebnisse für die Schichtdickenbestimmung erzielt und beide Ergebnisse für die vorhergesehene Kalibration eingesetzt werden konnten.

Ein weiterer Parameter, der für die Beurteilung beider Verfahren herangezogen werden kann, ist der Verfahrensvariationskoeffizient. Dieser gibt Auskunft über die Präzision einer Methode und wies für beide lichtmikroskopischen Methoden (Weißlicht und UV-Licht) für die jeweiligen Schichten einer identischen Stapelung ähnliche Werte auf, sodass geschlossen werden konnte, dass keine der beiden Methoden präzisere Ergebnisse lieferte. Ferner konnte beobachtet werden, dass dieser mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Durch die Zunahme der Schichtdicke ist es möglich auch mit der auflösungsschwächeren Lichtmikroskopie präzisere Werte zu erzielen, da die Schichtgröße sich weiter von der Auflösungsgrenze entfernt und mehr Platz des Sichtfeldes einnimmt. Hierdurch konnte ebenfalls auf eine zusätzliche Vergrößerung mit der Bildbearbeitungssoftware verzichtet werden, was die Messunsicherheit ebenfalls weitergehend minimiert.

Da es sich bei den schichtdickenabhängigen Proben um Multischichtproben handelte, sollte ebenfalls erprobt werden, die einzelnen Schichten getrennt darstellen zu können. In der Lichtmikroskopie unter Weißlicht konnten keine Grenzflächen zwischen den Schichten beob-

bachtet werden. Jedoch konnten in den Aufnahmen unter UV-Licht sowohl für die zweifach als auch für die dreifach gestapelten Schichten Strukturen erkannt werden, die auf Grenzflächen zwischen den gestapelten Schichten hindeuteten. Um dies zu verdeutlichen ist eine dreifach gestapelte Schicht in Abbildung 5.22 vergrößert dargestellt

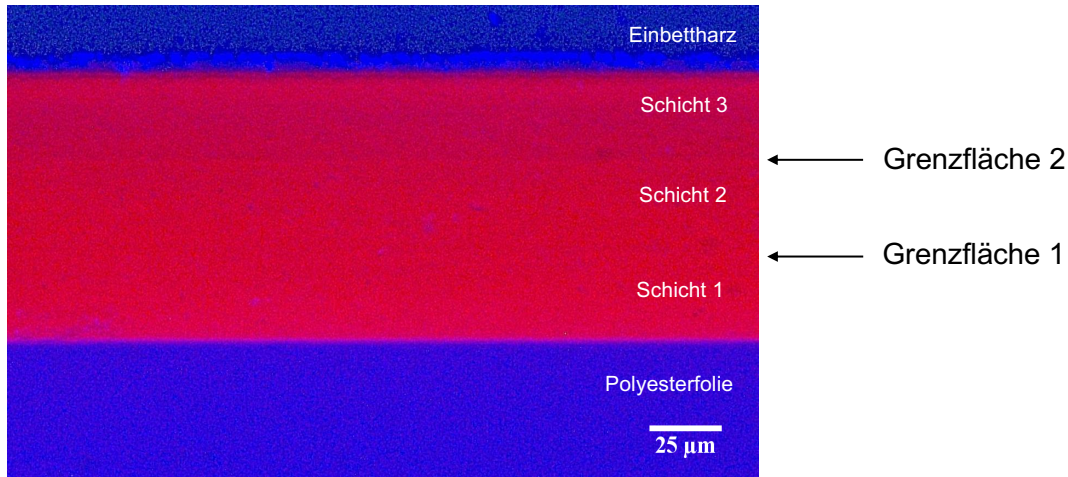


Abbildung 5.22: Lichtmikroskopische Aufnahme einer $3 \times 50 \mu\text{m}$ Raketenschicht unter UV-Licht bei einer 1000fachen Vergrößerung.

Dargestellt sind die erkennbaren Grenzflächen zwischen den einzelnen gestapelten Schichten.

In der Aufnahme können die Grenzflächen zwischen den Schichten 1 und 2 sowie 2 und 3 erkannt werden. Um ausschließen zu können, dass es zu einer An- bzw. Ablösung des oberen Schichtbereiches gekommen ist, wurde testweise an zehn Messpunkten auf dem dargestellten Schichtabschnitt, die Schichtdicke zwischen den Grenzflächen bestimmt. Die ermittelten Schichtdicken sind in Tabelle 5.22 dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass alle gestapelten Schichten eine vergleichbare Schichtdicke aufwiesen. Dies lies den Schluss zu, dass es nicht zu einer An- bzw. Ablösung gekommen ist, sondern sich der Farbstoff, vermutlich während des Ruheprozesses, im unteren Bereich abgelagert hat. Weitere Möglichkeiten stellen unterschiedliche Brechungen oder Streueffekte des UV-Lichtes dar, wodurch die einzelnen Schichten beobachtet werden konnten.

Tabelle 5.22: Übersicht über die Schichtdicke an zehn Messpunkten zwischen den unter UV-Licht sichtbaren Grenzflächen zur Überprüfung einer möglichen An- bzw. Ablösung der darunterliegenden Schicht.

Messpunkt	Schichtdicke in μm (Schicht 1)	Schichtdicke in μm (Schicht 2)	Schichtdicke in μm (Schicht 3)
1	29.3 ± 0.4	27.8 ± 0.3	28.0 ± 0.3
2	28.3 ± 0.3	29.0 ± 0.3	28.0 ± 0.3
3	28.8 ± 0.3	28.5 ± 0.3	27.5 ± 0.3
4	28.3 ± 0.3	28.8 ± 0.3	28.3 ± 0.3
5	29.8 ± 0.4	29.3 ± 0.4	28.0 ± 0.3
6	29.6 ± 0.4	29.3 ± 0.4	27.3 ± 0.3
7	31.0 ± 0.4	29.0 ± 0.3	28.3 ± 0.3
8	28.5 ± 0.3	28.0 ± 0.3	28.0 ± 0.3
9	27.8 ± 0.3	29.8 ± 0.4	27.5 ± 0.3
10	29.8 ± 0.4	30.3 ± 0.4	28.8 ± 0.3

Die oben beschriebenen Grenzflächen konnten jedoch aufgrund der Auflösungskrenze der Lichtmikroskopie nicht bei allen Schichtsystemen bzw. Aufnahmen der Schichten gefunden bzw. dargestellt werden. Daher sollte das Auftreten der Grenzflächen zukünftig in weiteren Versuchen bzw. Versuchsreihen untersucht werden. Für eine bessere Auflösung könnte ebenfalls mit einem höher auflösenden Objektiv bzw. Mikroskop gearbeitet werden.

5.5.2.2 Schichtdickenbestimmung mittels Rasterelektronenmikroskopie

Zusätzlich zu der lichtmikroskopischen Analyse wurden die Schichten, aufgrund der höheren Auflösung, mittels der Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Hierfür wurden die zuvor hergestellten Epoxidharzblöcke, welche bereits mittels der Lichtmikroskopie untersucht wurden, verwendet, so dass die erhaltenen Ergebnisse beider Methoden verglichen werden konnten. Die Probenblöcke wurden wie oben beschrieben (Kapitel 5.4.2) für die Analyse vorbereitet.

Um die Aufladungseffekte so gering wie möglich zu halten, wurde bei einer niedrigen Spannung von 5 keV gearbeitet. Eine geringere Spannung, war aufgrund der Bedampfung mit Gold nicht möglich, da in diesem Fall keine ausreichende Bildqualität erzielt werden konnte. Weiterhin wurde die Vergrößerung je nach Schichtdicke angepasst. Die Vergrößerungen wurden so gewählt, dass die Vorgabe der DIN EN ISO 1463 [125] erfüllt wurde (s.o.). Für die Analyse der konzentrationsabhängigen Kalibrationsproben wurden alle Aufnahmen bei einer 4500fachen Vergrößerung vorgenommen. Die verwendeten Vergrößerungen der schichtdickenabhängigen Kalibrationsproben richteten sich nach der verwendeten Rakel bzw. der durchgeführten Anzahl der Sta-

Tabelle 5.23: Übersicht über die verwendeten Vergrößerungen für die Aufnahme der REM-Bilder die für die Ermittlung der Schichtdicke verwendet wurden.

Rakel in μm	Vergrößerung
1x15	8500
2x15	4300
3x15	3000
4x15	2300
5x15	1700
1x50	2500
2x50	1200
3x50	900

pelung und sind in Tabelle 5.23 aufgeführt. Um eine möglichst genaue Schichtdickenbestimmung durchführen zu können, wurden über den gesamten Probenquerschnitt, in äquidistanten Abständen, 50 Einzelaufnahmen erstellt. Je Bild wurden im Anschluss zwei Messungen der Schichtdicke durchgeführt, sodass nach Abschluss der Analyse 100 Messpunkte je Schicht für die Auswertung zur Verfügung standen.

In der Rasterelektronenmikroskopie können keine Farbunterschiede aufgrund der variierten Farbstoffkonzentration abgebildet werden, daher wird auf eine bildliche Darstellung der Schichten verzichtet.

In der elektronenmikroskopischen Analyse können sowohl die Abgrenzungen zwischen der Polymerschicht und dem Substrat als auch zwischen der Polymerschicht und dem Einbettmaterial erkannt werden. Darüber hinaus konnte ein Spalt zwischen der Polymerschicht und dem Epoxidharz beobachtet werden. Dieser konnte in der Lichtmikroskopie nicht aufgelöst werden und kann für eine erhöhte Messunsicherheit verantwortlich sein. Ebenso konnten bei

einigen Aufnahmen die Ablagerung von Kristallen beobachtet werden (Abbildung 5.23). Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um Diamantkristalle, die für das Polieren der Epoxidharzblöcke eingesetzt wurden. Diese setzten sich vermutlich in einem Spalt, der zwischen der Polymerschicht und dem Epoxidharz entstanden war, ab.

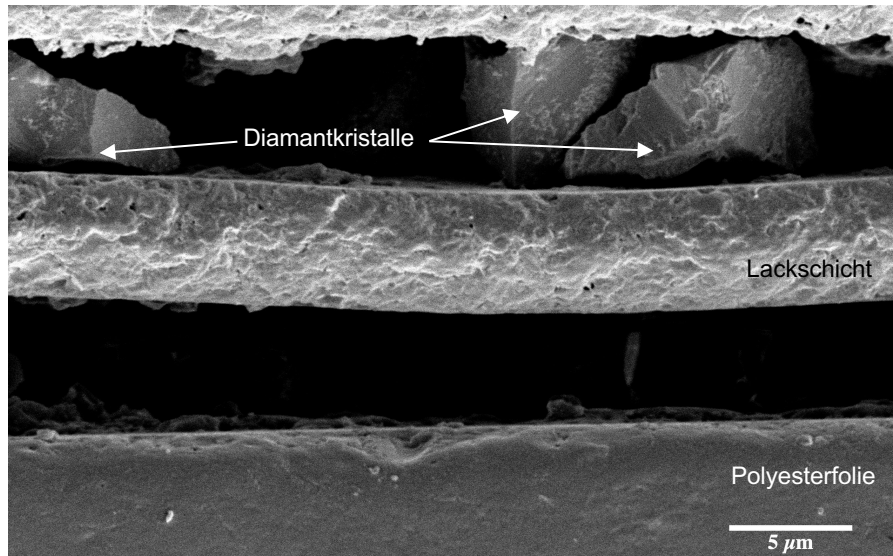


Abbildung 5.23: REM-Aufnahme der Einlagerung von Diamanten der verwendeten Politursuspension.
 Nach Ausmessen der Größe kann es sich um die Diamanten der 3 µm-Suspension handeln. (5kV, WD: 11 mm, 3500x Vergrößerung, SpotSize 24)

Testweise wurden die dargestellten Kristalle mit Hilfe der *IMAGEJ*-Software [109] ausgemessen. Da jedoch nicht die vollständigen Kristalle dargestellt werden konnten, handelt es sich nur um eine grobe Abschätzung der Kristallgröße. Es zeigte sich, dass es sich bei den abgebildeten Kristallen wahrscheinlich um die Diamantsplitter der 3 µm Suspension handelte. Daher waren die durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Analysen eine sinnvolle Ergänzung zu der Lichtmikroskopie, da mit ihr weitere Informationen z.B. über die Spaltbildung gewonnen werden konnten. Aus den gewonnenen Erkenntnissen könnten beispielsweise unterschiedliche Schritte der Probenpräparation geändert werden. Zum einen könnte durch einen Herstellerwechsel erprobt werden, ob ein anderes Harz bzw. eine andere Harzmischung die Schichten besser umschließt und eine Ablösung minimiert wird. Weiterhin könnten Versuche mit Tonerde als Poliersuspension unternommen werden. Sollte jedoch weiterhin mit einer Diamantpolitur gearbeitet werden, so könnte erprobt werden, ob die eingelagerten Diamantsplitter bzw. -kristalle durch den Einsatz eines Ultraschallbades wieder gelöst werden können.

Ebenso wie für die lichtmikroskopische Analyse wurden auch die hier erhaltenen Messwerte auf ihre Normalverteilung sowie die Trend- und Ausreißerfreiheit hin überprüft. Die erhaltenen Ergebnisse für die konzentrationsabhängigen Probensysteme sind in Tabelle 5.24 dargestellt.

Tabelle 5.24: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der rasterelektronenmikroskopischen Analyse für das konzentrationsabhängige Schichtsystem (20 μm -Rakel; $n = 100$ Messpunkte je Schicht)

Mit Angaben zur Messunsicherheit sowie des Verfahrensvariationskoeffizienten zur Überprüfung der Präzision der ermittelten Ergebnisse für die Schichtdickenbestimmung. Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$. Test auf Normalverteilung nach DAVID mit $\alpha = 5\%$. [126]

Soll Konzentration Lumogen® F305 rot in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)
500	16.6 ± 0.2 (0.3)
1000	17.7 ± 0.2 (0.2)
1500	16.8 ± 0.2 (0.2)
2000	17.2 ± 0.2 (0.4)
2500	17.0 ± 0.4 (2.4)
3000	16.7 ± 0.2 (0.4)

Verglichen mit den Ergebnissen der lichtmikroskopischen Untersuchungen konnten vergleichbare Schichtdicken festgestellt werden. Ein t -Test zeigte, dass zwischen den Mittelwerten der ermittelten Schichtdicken beider Methoden signifikante Unterschiede bestanden. Wie bereits oben ausgeführt, kann dies auf die unterschiedlichen Bildgebungsverfahren sowie Auflösungsgrenzen beider Methoden zurückgeführt werden. Da die Hypothese, dass beide Methoden ähnliche Ergebnisse liefern wiederlegt wurde, wird im weiteren Verlauf die Kalibration sowohl mit den Werten der Lichtmikroskopie als auch mit den Werten der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Da jedoch ebenfalls beurteilt werden sollte, ob eine der beiden Methoden präzisere Ergebnisse lieferte, wurden zusätzlich die Verfahrensvariationskoeffizienten berechnet. Diese wiesen für die Analyse mittels REM geringere Werte auf. Dies ließ den Rückschluss zu, dass mittels REM die präziseren Ergebnisse erzielt werden konnten.

Vergleichbar mit dem konzentrationsabhängigen Probensystem wurden auch die schichtdickenabhängigen Probensysteme mittels REM analysiert und die Aufnahmen ausgewertet. Wie oben bereits beschrieben, wurden die variablen Schichtdicken bei unterschiedlichen Vergrößerungen analysiert. Zur Verdeutlichung werden an dieser Stelle Aufnahmen des Multischichtsystems der 50 μm -Rakel dargestellt (Abbildung 5.24 a – c).

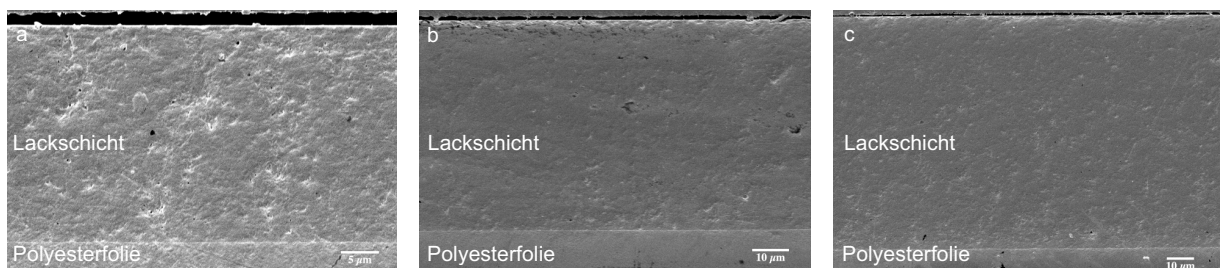


Abbildung 5.24: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie des schichtdickenabhängigen Multischichtsystems der 50 μm -Rakel bei unterschiedlichen Vergrößerungen

a) 1 x 50 μm -Rakel bei 2500facher Vergrößerung b) 2 x 50 μm -Rakel bei 1200facher Vergrößerung c) 3 x 50 μm Rakel bei einer 900fachen Vergrößerung. (5 kV, WD 11 - 12 mm, Spotsize 24)

Im Gegensatz zu den lichtmikroskopischen Aufnahmen unter UV-Licht der Multischichtsysteme konnten in den REM-Aufnahmen keine einzelnen Schichten erkannt werden. Dies be-

stätigt die Annahme, dass es sich bei den unter UV-Licht sichtbaren Grenzstrukturen nicht um eine Ab- oder Anlösung des Polymers handelte. Sollte es sich um einen solchen Effekt gehandelt haben, müssten in diesem Fall innerhalb des Multischichtsystems Kanten bzw. Grenzen erkennbar sein. Es kann daher vermutet werden, dass es sich um eine Ablagerung des Farbstoffes in dem unteren Bereich der Schicht oder um Streueffekte handelte.

Auch für die Multischichtsysteme wurden die Schichtdicken manuell bestimmt (s.o.). In den folgenden Tabellen sind die erhaltenen Messergebnisse unter Angabe der Messunsicherheit sowie des Verfahrensvariationskoeffizienten aufgeführt.

Tabelle 5.25: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der rasterelektronenmikroskopischen Analyse für das schichtdickenabhängige Schichtsystem der 15 μm -Rakel. (n = 100 Messpunkte je Schicht)

Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$. Test auf Normalverteilung nach DAVID mit $\alpha = 5\%$. [126]

15 μm Rakel Multischicht	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)
1	7.6 \pm 0.1 (0.5)
2	15.0 \pm 0.2 (0.2)
3	23.2 \pm 0.2 (0.2)
4	30.3 \pm 0.3 (0.1)
5	39.6 \pm 0.4 (0.2)

Tabelle 5.26: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der rasterelektronenmikroskopischen Analyse für das schichtdickenabhängige Schichtsystem der 50 μm -Rakel. (n = 100 Messpunkte je Schicht)

Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$. Test auf Normalverteilung nach DAVID mit $\alpha = 5\%$. [126]

50 μm Rakel Multischicht	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)
1	28.5 \pm 0.3 (0.1)
2	57.0 \pm 0.6 (0.2)
3	84.6 \pm 0.9 (0.2)

Vergleichbar mit den bisher vorgestellten Messergebnissen, konnte auch für die Schichtdickenbestimmung mittels REM eine Trendfreiheit ($P = 95\%$) festgestellt werden. Ferner konnte für alle Schichten eine Normalverteilung ($\alpha = 5\%$) nachgewiesen werden. Des Weiteren wurden die ermittelten Schichtdicken mittels t -Test mit den ermittelten Schichtdicken der lichtmikroskopischen Analyse verglichen. Es konnte auch hier ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Methoden festgestellt werden. Daher wurde im nachfolgenden Kapitel sowohl mit den Ergebnissen der Licht- als auch der Elektronenmikroskopie gearbeitet.

Bei der näheren Betrachtung des Verfahrensvariationskoeffizienten fiel auf, dass dieser für alle ermittelten Schichtdicken des REM geringere Werte aufwies. Hierfür verantwortlich waren das höhere Auflösungsvermögen sowie die Möglichkeit mit einer angepassten Vergrößerung zu arbeiten.

5.5.3 UV-VIS-Analyse

Mit den oben hergestellten und charakterisierten Schichtsystemen wurden im Anschluss Versuche zur Schichtdickenbestimmung mittels der UV-VIS-Spektroskopie durchgeführt.

Für die Analysen wurden mittig Stücke in einer entsprechenden Größe aus der Probenfolie gestanzt, welche ca. 4.2 cm² (3 cm x 1.4 cm) maßen; dies entsprach in etwa der Höhe und Breite einer handelsüblichen Küvette, sodass kein zusätzlicher Probenhalter für die Analyse

verwendet werden musste. In Abbildung 5.25 ist der Aufbau für die Festkörpermessungen dargestellt.

Da mittels der UV-VIS-Spektroskopie Festkörperproben analysiert werden sollten, musste im

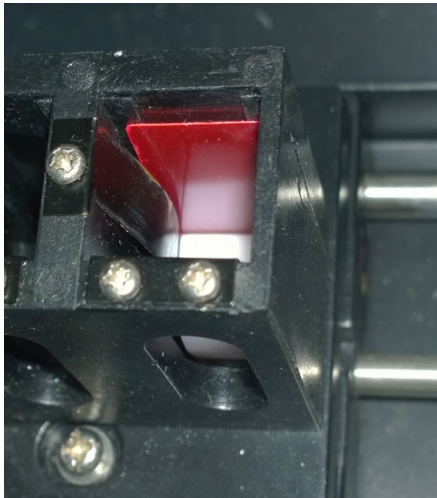


Abbildung 5.25: Photographie des Aufbaus zur Schichtdickenbestimmung mittels UV-VIS-Spektroskopie.

Vorfeld sichergestellt werden, dass weder durch das verwendete Substrat (Polyesterfolie) noch durch das Polymer selber störende Signale hervorgerufen werden. Eine Blindprobe wurde bereits unter 5.2.2 analysiert und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Hierbei konnten keine Störsignale identifiziert werden. Um auszuschließen, dass die Polyesterfolie einen störenden Einfluss auf die geplanten Messungen hat, wurde diese ohne ein Polymer analysiert. Das erhaltene Spektrum ist im Anhang dargestellt. In dem Spektrum konnte ab einer Wellenlänge von < 300 nm die Eigenabsorption der Polyesterfolie beobachtet werden, bzw. die Polyesterfolie war nicht mehr für die UV-Strahlung durchlässig, so dass in diesem Bereich keine Aussagen mehr über mögliche Störungen getroffen werden konnten. Es konnte daher davon ausgegangen werden, dass alle detektierten Signale in dem Analysebereich durch den Farbstoff hervorgerufen wurden.

5.5.3.1 Konzentrationsabhängige Messungen

Durch die Messungen des konzentrationsabhängigen Probensystems sollte zum einen eine geeignete Konzentration für die Herstellung der oben vorgestellten Multischichtsysteme und zum anderen der lineare Bereich der Methode festgestellt werden. Hierfür wurde zu Beginn von jeder Konzentration ein Spektrum von 350 nm – 700 nm in 0.1 nm Schritten aufgenommen. Aus der durchgeführten Charakterisierung des Farbstoffs war bekannt, dass oberhalb von 700 nm keine weiteren Signale auftraten und durch die Analyse der Polyesterfolie konnte festgestellt werden, dass unterhalb von 350 nm lediglich die Eigenabsorption der Polyesterfolie beobachtet werden konnte. In der UV-VIS-Spektroskopie wird der Untergrund im Normalfall gegen einen Blindwert genullt, wodurch Signale die durch z.B. Lösemittel hervorgerufen werden, nicht in die Signalgewinnung mit einbezogen werden. Im Falle der hier untersuchten Festkörper wurde die Polyesterfolie als Blindwert angenommen. In Abbildung 5.26 sind die erhaltenen Spektren der einzelnen konzentrationsabhängigen Proben aufgeführt.

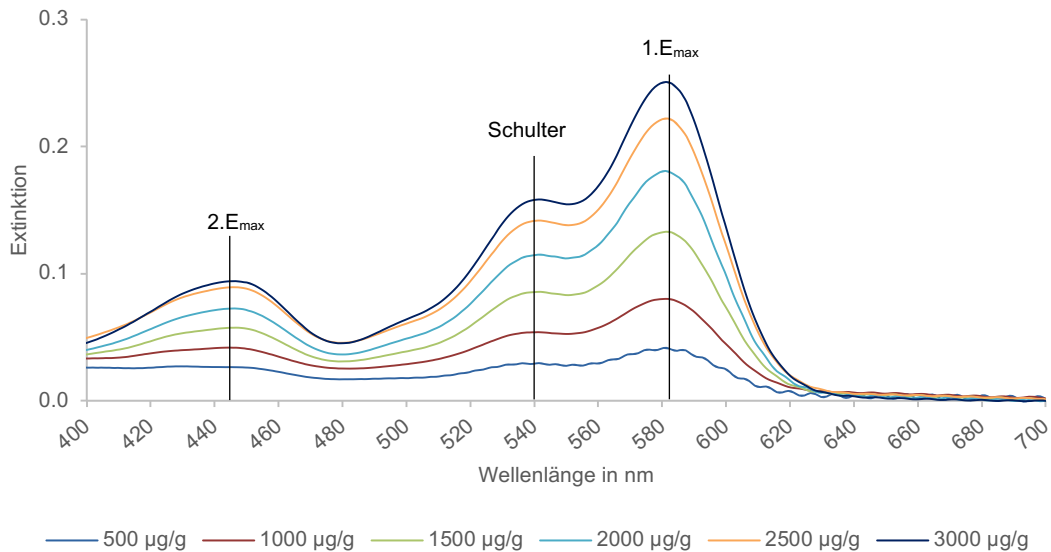


Abbildung 5.26: UV-VIS Spektren des konzentrationsabhängigen Polymersystems zur Erprobung des linearen Bereichs der Methode.

Angegeben sind zudem die Extinktionsmaxima sowie die Schulter, die durch den Farbstoff hervorgerufen werden. (350 nm – 700 nm, in 0.1 nm Schritten)

Die ausgehärteten Schichten zeigten, ebenso wie die zuvor analysierten flüssigen Proben, ein erstes Extinktionsmaximum bei ca. 580 nm, eine Schulter bei ca. 540 nm und ein zweites Extinktionsmaximum bei ca. 445 nm. Für die spätere Erstellung der Kalibrationsgerade wurde das erste Extinktionsmaximum verwendet, da dieses aufgrund der höheren Steigung eine höhere Empfindlichkeit bei der Messung aufwies. Für das Spektrum des Standards mit $\beta_{\text{Lumogen}}^{\text{®}} \text{ F305 rot} = 500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ konnte zudem festgestellt werden, dass sich dieses nahe am Geräterauschen des verwendeten Spektrometers befand. Dies wird durch den wellenartigen Verlauf des Spektrensinals (ab ca. 500 nm) deutlich. Daher musste im Vorfeld bestimmt werden, ob das erhaltene Signal für den niedrigst konzentrierten Standard oberhalb des kritischen Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N) lag. Hierfür wurde das maximale Signal des Rauschens in dem Bereich von 650 nm – 700 nm, sowie das maximale Signal des Farbstoffes bei 581.1 nm ermittelt, und hieraus das S/N -Verhältnis nach Gleichung 5.4 berechnet.

Gleichung 5.4: Gleichung zur Berechnung des Signal-Rausch-Verhältnisses für den kleinsten Standard.

$$\frac{S}{N} = \frac{\text{maximales Signal des Farbstoffs}}{\text{maximales Signal des Rauschens}} \quad (5.4)$$

Aus der Gleichung ergibt sich ein S/N -Verhältnis von 7.8. Das S/N -Verhältnis kann zudem für die Bestimmung der Nachweisgrenze herangezogen werden. Hierbei gilt, dass die Nachweisgrenze bei dem dreifachen des Rauschsignals liegt. Somit konnte für den vorliegenden Fall nachgewiesen werden, dass es sich um ein Signal des Farbstoffes handelte und dieses für die Auswertung herangezogen werden konnte. Die ermittelte Kalibrationsgerade ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Es konnte beobachtet werden, dass für die höher konzentrierten Standards die Extinktionswerte in ein Plateau überzugehen schienen, was eine Sättigung

des Detektors oder eine nicht lineare Regression anzeigen würde. Zur Überprüfung, ob einer dieser Fälle vorliegt wurden zwei weitere Standards mit $\beta_{(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{ F305 rot})} = 4000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ und $5000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ hergestellt und mittels UV-VIS-Spektroskopie vermessen. Da es sich bei diesen beiden Standards lediglich um Standards zur Überprüfung der Plateaubildung handelte, wurden diese nicht hinsichtlich ihrer Schichtdicke charakterisiert.

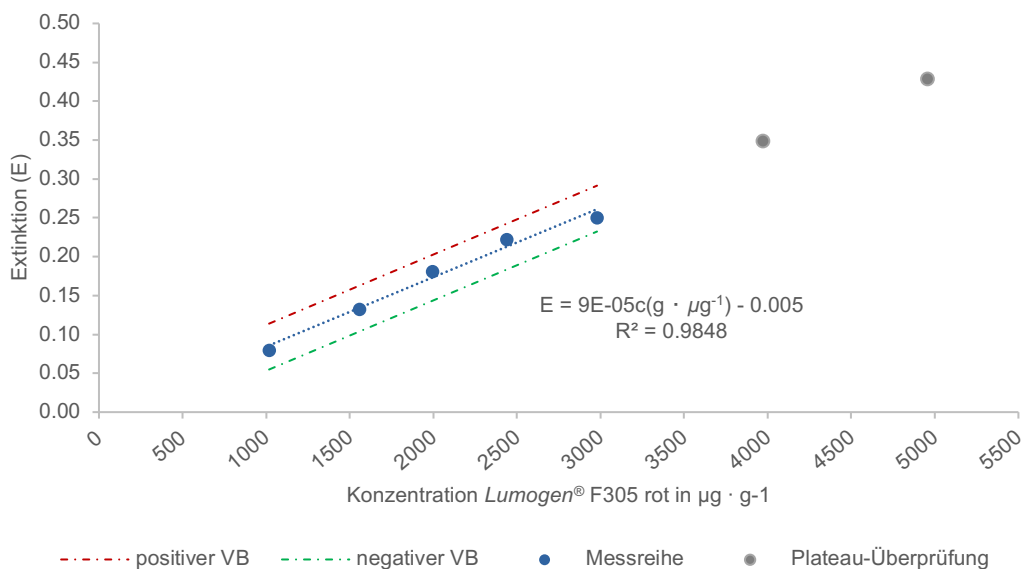


Abbildung 5.27: Kalibrationsgerade des konzentrationsabhängigen Schichtsystems bei einer Extinktion von $E = 581.1 \text{ nm}$.

Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 erstellt und ist zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen und unteren Vertrauensbereiche (oben rot, unten grün) angegeben. In Grau sind die beiden Standards der höheren Konzentration dargestellt, die jedoch nicht hinsichtlich ihrer Schichtdicke analysiert wurden. ($n = 3$)

Wie aus der Kalibrationsgeraden ersichtlich ist, gingen die größeren Standards nicht in ein Plateau über, so dass keine Detektorsättigung vorlag. Um weiterhin zu bestätigen, dass in diesem Fall mit einer linearen Kalibrationsgeraden gearbeitet werden kann, wurde ein Linearitätstest nach MANDEL ($\alpha = 5 \%$) durchgeführt. Dieser ergab, dass die lineare Anpassung bessere Ergebnisse als die Anpassung 2. Ordnung lieferte. Somit kann von einem linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration des Farbstoffs und der Extinktion ausgegangen werden.

Weiterhin wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 [118] für diese Kalibrationsgerade ermittelt (Tabelle 5.27).

Tabelle 5.27: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Festkörperanalyse mittels UV-VIS-Spektroskopie. Berechnung nach DIN 32645 [118] mit $P = 95 \%$ und $k = 3$ des konzentrationsabhängigen Schichtsystems

	$\beta_{\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{ F305 rot}} \text{ in } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
Nachweisgrenze	280.2
Bestimmungsgrenze	925.0

Anhand der vorgestellten Ergebnisse konnte belegt werden, dass eine konzentrationsabhängige Kalibration von festen Lackschichten mittels UV-VIS-Spektroskopie möglich ist und ein

linearer Zusammenhang besteht. Ferner konnten ebenfalls die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Methode ermittelt werden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der kleinste Standard unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Hierraus konnte geschlossen werden, dass eine Konzentrationsbestimmung erst ab einem Gehalt $\geq 1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ möglich ist. Um die minimal detektierbare Farbstoffkonzentration weiter abzusenken könnte mit einer größeren Schichtdicke gearbeitet werden.

5.5.3.2 Schichtdickenabhängige Messungen

Wie beschrieben wurden ebenfalls Schichtsysteme mit einer variablen Schichtdicke präpariert, charakterisiert und mittels UV-VIS Spektroskopie analysiert. Für die Untergrundkorrektur wurde ebenfalls eine unbeschichtete Polyesterfolie eingesetzt. Im Gegensatz zu den konzentrationsabhängigen Messungen wurden diese Messungen mit sog. photometrischen Einzelmessungen durchgeführt. Hierfür wurde zu Beginn mit Hilfe des größten Standards des $15 \mu\text{m}$ -Rakel Multischichtsystems die für die photometrischen Einzelmessungen zu verwendende Wellenlänge ermittelt. Im Anschluss wurden alle Schichtsysteme bei dieser Wellenlänge dreifach analysiert. Auf der x-Ordinate sind die ermittelten Schichtdicken der REM-Analyse dargestellt. Vor der Erstellung der Kalibrationsgeraden wurde mittels Anpassungstest nach MANDEL überprüft, ob eine lineare oder eine quadratische Regression für die Auswertung angenommen werden muss. Hierbei konnte festgestellt werden, dass mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 %, die lineare Anpassung die besseren Ergebnisse lieferte. In den Abbildungen 5.28 und 5.29 sind daher die linearen Kalibrationsgeraden der $15 \mu\text{m}$ - und $50 \mu\text{m}$ -Rakel Multischichtsysteme unter Angaben der Geradengleichung und des Bestimmtheitsmaßes dargestellt. Die entsprechenden Kalibrationsgeraden der lichtmikroskopisch bestimmten Schichtdicken sind im Anhang aufgeführt.

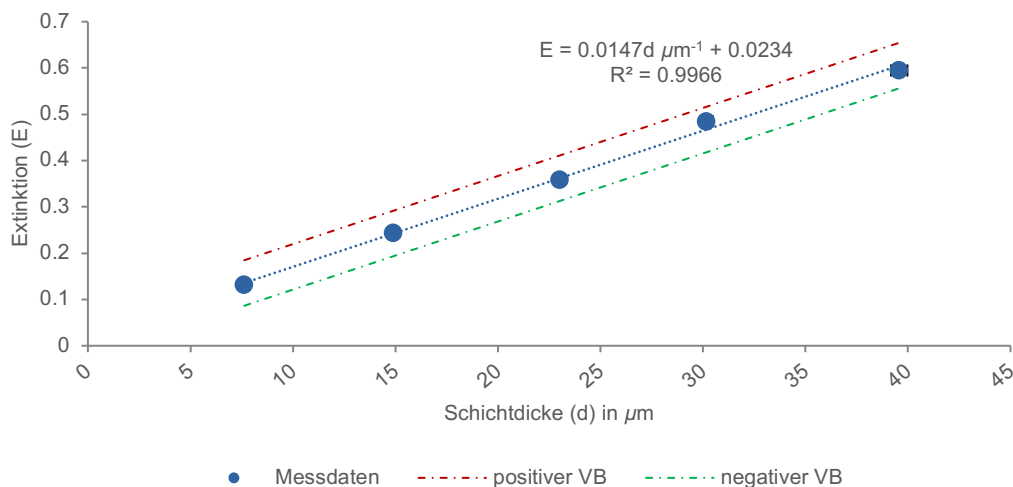


Abbildung 5.28: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der $15 \mu\text{m}$ -Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von $E = 581.2 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der REM-Analyse aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen (rot) und unteren (grün) Vertrauensbereiche eingezeichnet. ($n = 3$)

Durch das Multischichtsystem der 15 μm -Rakel war es möglich einen Analysenbereich von ca. 7.5 μm – 40 μm Schichtdicke abzudecken. Des Weiteren konnte ein linearer Zusammenhang hergestellt werden, aufgrund dessen eine Kalibrationsgerade erstellt werden konnte.

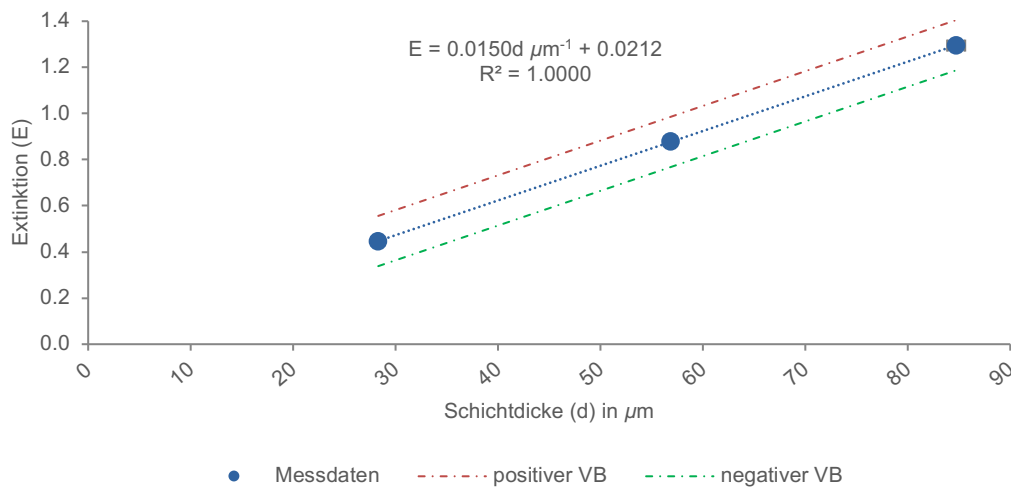


Abbildung 5.29: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 50 μm -Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von $E = 581.2 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der REM-Analyse aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen und unteren Vertrauensbereiche (oben rot, unten grün) eingezeichnet. ($n = 3$)

Die erhaltene Kalibrationsgerade des 50 μm -Rakel Multischichtsystems wies ebenfalls einen linearen Zusammenhang auf (MANDEL-Test). Jedoch muss der Extinktionswert des letzten Standards $E > 1$ kritisch betrachtet werden. Ebenso muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass für die Herstellung des Multischichtsystems eine Polymermischung mit $\beta_{\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}} = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ verwendet wurde. Würde ein Multischichtsystem mit einer geringer konzentrierten Farbstoff-Polymermischung hergestellt werden, so könnten auch für Schichtsysteme mit einer größeren Schichtdicke Kalibrationsgeraden mit einem Extinktionswert $E < 1$ hergestellt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass mit diesem Multischichtsystem ebenfalls eine lineare Regression erzeugt werden konnte.

Ein Einfluss möglicher Grenzflächen und Streuungen konnte weder für das Multischichtsystem mit dem 15 μm - noch für das System mit dem 50 μm -Rakel nachgewiesen werden. Des Weiteren war es über die Präparation eines Multischichtsystems möglich, Schichten mit äquidistanten Abständen herzustellen wie dies bei der Präparation unter Verwendung unterschiedlicher Rakel nicht möglich gewesen wäre, da diese nicht in äquidistanten Abständen erhältlich waren. Ferner war es durch die Arbeit mit dem Multischichtsystem möglich, Störeinflüsse, die z.B. durch unterschiedliche Lackformulierungen eingetragen worden wären, zu minimieren.

Wie für das konzentrationsabhängige Schichtsystem wurden auch für die vorgestellten Multischichtsysteme die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 [118] bestimmt. Diese sind in Tabelle 5.28 aufgeführt.

Tabelle 5.28: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Festkörperanalyse mittels UV-VIS-Spektroskopie nach DIN 32645 [118] mit $P = 95\%$ und $k = 3$ der konzentrationsabhängigen Schichtsysteme.

	15 μm Rakel Multischicht- system	50 μm Rakel Multischicht- system
Nachweisgrenze in μm	2.1	2.8
Bestimmungsgrenze in μm	7.3	15.2

5.5.4 Beispielanwendungen für polymere Schichten mit Füllstoffen

Die entwickelte Methode wurde im Anschluss an Probensystemen mit unterschiedlichen Füllstoffen erprobt. Hierfür ist ein Probensystem mit dem nanopartikulärem Füllstoff Al_2O_3 ($< 50\text{ nm}$) zusammen mit dem Farbstoff hergestellt worden. Das Herstellungsschema für diesen Probentyp kann in Kapitel 7.3.1.2 (Abbildung 7.22) eingesehen werden. Der Farbstoff wurde erst bei dem letzten Dispersionsschritt der Verdünnung miteingebracht. Es ist eine Polymermischung mit $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1\%$ und einer Farbstoffkonzentration von $\beta_{\text{Lumogen}^\circledR \text{ F305 rot}} = 3000\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ hergestellt worden. Aluminiumoxid führt zu keiner erkennbaren Einfärbung des Polymers und war daher für den angedachten Zweck geeignet.

Zusätzlich wurden zwei Lackmischungen mit Öl-Elementstandards (Fa. CONOSTAN), Aluminium und Eisen, präpariert. Beide flüssig Standards wiesen einem Analytgehalt von $5000\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Für den Vergleich der Anwendbarkeit der Methode, wurde für die aluminiumhaltigen Proben sowohl der feste, nanopartikuläre als auch der flüssige (Öl-Standard) Füllstoff in das Polymer eingebracht. Bei Eisen handelte es sich um ein zweites, im Rahmen dieser Arbeit relevantes Element, so dass dieses ebenfalls für den durchzuführenden Methodentest eingesetzt wurde. Da Fe_2O_3 über stark färbende Eigenschaften verfügt, konnte dieser Füllstoff nicht in fester Form für die Methodenerprobung der Schichtdickenbestimmung mit der UV-VIS-Spektroskopie eingesetzt werden. Daher wurde in diesem Fall ein Öl-Standard verwendet.

Für die Präparation der Schichten mit einem Öl-Standard konnte auf ein Herstellungsschema von DREYER [25] zurückgegriffen werden. Abbildung 5.30 gibt einen schematischen Überblick der Herstellung von polymeren Mischungen mit einem flüssigen Füllstoff in Kombination mit dem organischen Farbstoff.

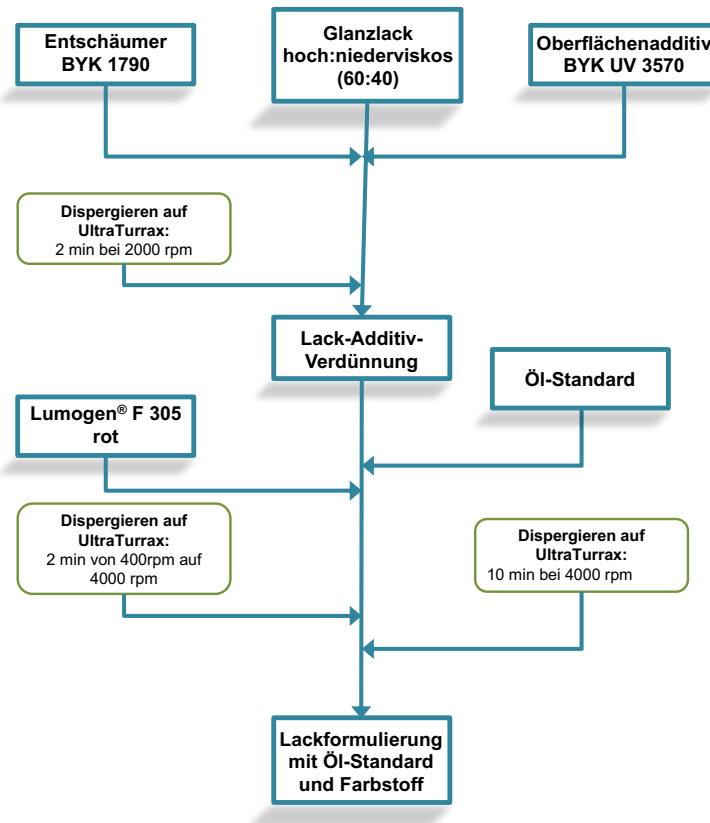


Abbildung 5.30: Schema zur Herstellung polymere Systeme mit einem flüssigen Füllstoff (Öl-Standard) und dem Farbstoff *Lumogen® F305 rot*.

Zu Beginn ist eine Mischung der beiden Glanzlacke in einem Mischungsverhältnis 40 : 60 (NV : HV) hergestellt worden und sowohl der Entschäumer *BYK-1790* (0.7 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung) als auch das Oberflächenadditiv *BYK-UV 3570* (3 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung) hinzugegeben worden. Die Lack-Additiv-Mischung wurde im Anschluss für 2 min bei 2000 rpm vordispergiert, so dass die Additive homogen in den Glanzlack verteilt vorlagen. Zu diesem Lack-Additiv-Gemisch wurde der Öl-Standard je nach gewünschter Zielkonzentration, sowie der Farbstoff ($\beta_{Lumogen® F305 rot} = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) hinzugefügt und im Anschluss für 2 min bei einer gleichmäßig und langsam ansteigenden Rührgeschwindigkeit von 400 – 4000 rpm in das Polymer eingebracht. Abschließend wurde eine Dispersion für 10 min bei 4000 rpm durchgeführt. Direkt im Anschluss wurde die Lackformulierung mit einem 20 μm -Spiralraker mittels eines automatischen Filmaufziehgeräts auf eine Polyesterfolie aufgebracht. Die Folie wurde für die Glättung möglicher Rakerstreifen für 10 min unter einem Argongasstrom gelagert und abschließend für 10 min unter UV-Licht ausgehärtet.

Die ausgehärteten Schichten wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren eingebettet und die Schichtdicken mit den drei Verfahren, Lichtmikroskop mit Weiß- und UV-Licht und dem Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Alle Schichten wiesen eine Trendfreiheit (Test nach NEUMANN) sowie eine Normalverteilung (Test nach DAVID) auf; identifizierte Ausreißer

wurden aus der Grundgesamtheit entfernt (Test nach GRUBBS). In Tabelle 5.29 sind die ermittelten Schichtdicken aufgeführt.

Tabelle 5.29: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der füllstoffhaltigen Schichten (n = 100 Messpunkte je Schicht)

Mit Angaben zur Messunsicherheit sowie des Verfahrensvariationskoeffizienten zur Überprüfung der Präzision der ermittelten Ergebnisse für die Schichtdickenbestimmung. Trendtest nach NEUMANN mit $\alpha = 5\%$; Ausreißertest nach GRUBBS mit $\alpha = 5\%$. Test der Normalverteilung nach DAVID mit $\alpha = 5\%$; n = 100 [126]

	Lichtmikroskop Weißlicht Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)	Lichtmikroskop UV-Licht Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)	Rasterelektronenmikroskop Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$ in μm (VK in %)
<i>Al₂O₃-Nanopulver</i>	18.5 ± 0.6 (2.9)	18.4 ± 0.7 (3.4)	17.8 ± 0.2 (0.3)
<i>Al-Öl-Standard</i>	17.6 ± 0.6 (3.3)	17.6 ± 0.8 (4.3)	16.7 ± 0.2 (0.2)
<i>Fe-Öl-Standard</i>	18.3 ± 0.6 (3.3)	17.5 ± 0.9 (4.9)	16.9 ± 0.4 (2.0)

In Tabelle 5.29 fällt auf, dass die Werte für die aluminiumhaltigen Proben für beide lichtmikroskopischen Analysen vergleichbare Werte aufwiesen. Dies kann jedoch nicht für die Probe des eisenhaltigen Polymers festgestellt werden. Hierbei konnte mittels der UV-Licht-Messungen eine geringere Schichtdicke bestimmt werden als mittels Weißlicht-Analyse. Für die eisenhaltige Schicht konnte im Weißlicht, jedoch nicht in der UV-Licht-Analyse, eine Schattenbildung beobachtet werden, die diesen Befund erklärt.

Im Anschluss wurden die füllstoffhaltigen Schichten mittels UV-VIS-Spektroskopie analysiert. Für die spätere Auswertung wurde eine Kalibration mit dem Multischichtsystem der 15 μm -Rakel durchgeführt. In Abbildung 5.31 ist ein Ausschnitt der Spektren (400 nm – 700 nm) der füllstoffhaltigen Proben dargestellt.

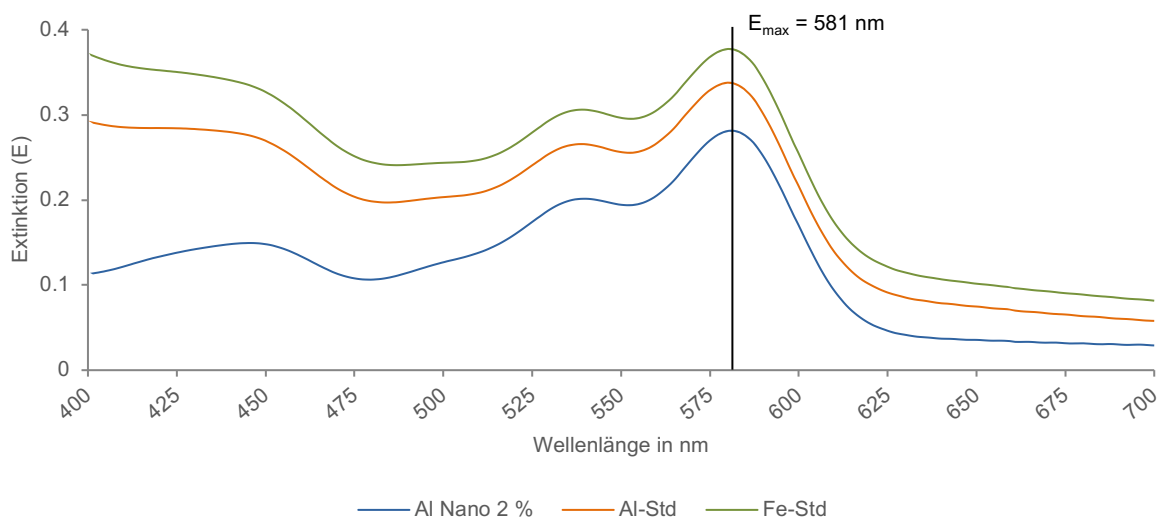


Abbildung 5.31: Ausschnitte der UV-VIS-Spektren der Füllstoffhaltigen Proben (20 μm -Rakel, $\beta(\text{Lumogen}^{\circledR} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ von 400 nm – 700 nm in 0.1 nm Schritten.

Blau: Probe mit Al₂O₃-Nanopulver, orange: Probe mit dem Aluminium-Öl-Standard und grün: Probe des Eisen-Öl-Standards. Dargestellt ist das Extinktionsmaximum des Farbstoffes Lumogen[®] F305 bei $E = 581.2 \text{ nm}$.

Für die Proben mit Füllstoffen konnte im Vergleich zu den Kalibrationsproben ein erhöhter Untergrund festgestellt werden. Dies wurde in besonderem Maße für die Proben mit dem Öl-Standard deutlich. Es kann vermutet werden, dass für die Herstellung der Ölstandards ein

Blindöl mit metallorganischen Verbindungen versetzt wird, die über ein konjugiertes System verfügen, welches UV-aktiv ist. Des Weiteren kann auch das verwendete Blindöl über Doppelbindungen verfügen, die ebenfalls konjugieren können und ebenfalls zu dem erhöhten Untergrund beitragen. Zukünftig sollte eine Messung des Polymers mit einem Blindöl durchgeführt werden um dies näher zu untersuchen. Trotz des erhöhten Untergrundes wurden die Proben photometrisch analysiert. Hierfür wurden bei dem bestimmten Extinktionsmaximum von 581.2 nm jeweils drei Messungen der Proben durchgeführt. Durch Umstellen der erhaltenen Geradengleichung (Gleichung 5.5) konnten die Schichtdicken der füllstoffhaltigen Proben bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.30 dargestellt.

Gleichung 5.5: Geradengleichung zur Berechnung der Schichtdicke mittels UV-VIS-Analyse.

$$d = \frac{E - 0.0234}{0.0146 \mu\text{m}^{-1}} \quad (5.5)$$

Tabelle 5.30: Übersicht der nach Gleichung 5.5 berechneten Schichtdicke der mittels UV-VIS-Spektroskopie analysierten füllstoffhaltigen Proben. (n = 3)

	<i>Al-Nanopulver</i>	<i>Al-Öl-Standard</i>	<i>Fe-Öl-Standard</i>
<i>Berechnete Schichtdicke in μm</i>	17.7	21.6	23.8
<i>Schichtdicke (REM) in $\mu\text{m} \pm u$</i>	17.8 ± 0.2	16.7 ± 0.2	16.9 ± 0.4

Durch den Vergleich mit den ermittelten Schichtdicken nach den drei vorgestellten Methoden konnte festgestellt werden, dass einzig die Schichtdicke für die Probe mit nanopartikulärem Aluminiumoxid in einem ähnlichen Schichtdickenbereich wie die ermittelte Schichtdicke der mikroskopischen Methoden lag. Für die beiden weiteren füllstoffhaltigen Proben wurden mittels UV-VIS-Spektroskopie höhere Werte ermittelt. Dies kann durch den oben festgestellten erhöhten Untergrund erklärt werden. Durch die Zugabe des Öl-Standards kam es zu einer Änderung der Matrix, was eine fehlerhafte Quantifizierung durch die füllstofffreien Standards zur Folge hatte. Dies könnte durch den Einsatz von matrixangepassten Standards jedoch behoben werden. Grundsätzlich konnte jedoch durch die Versuche mit den füllstoffhaltigen Proben gezeigt werden, dass eine Analyse der Schichtdicke für Proben mit nanopartikulärem Füllstoff möglich ist, sofern dieser nicht für eine Färbung des Polymers verantwortlich ist. Ferner konnte festgestellt werden, dass für die Analyse ölhaltiger Proben mit matrixangepassten Standards gearbeitet werden sollte. Für die berechneten Schichtdicken konnte keine Messunsicherheit angegeben werden, daher sollte zukünftig die Messunsicherheit z.B. über eine Fehlerfortpflanzung bestimmt werden.

5.6 Schichtdickenbestimmung mittels Fluoreszenz (*Proof of Concept*)

Als eine weitere Möglichkeit die Schichtdicke von polymeren Schichten mit einem Farbstoff zu bestimmen, sind ausgewählte Proben mittels Fluoreszenzspektroskopie analysiert worden. Hierfür wurden die Proben des 15 μm -Rakel Multischichtsystems sowie die füllstoffhaltigen Proben ausgewählt. Für die Messungen wurde mit einer Anregungswellenlänge von

578 nm gearbeitet. Ferner wurde für die Auftrennung der spektralen Ordnung ein Dichtefilter für optische Dichten von 2 (OD2-Filter) verwendet. Des Weiteren wurden die Proben mit Hilfe eines speziellen Probenhalters in das Spektrometer eingebracht und fixiert. Da bei der Fluoreszenzspektroskopie Messungen in einem 90° Winkel durchgeführt werden, mussten die Schichten für eine effiziente Anregung fixiert werden. Hierdurch konnte gewährleistet werden, dass die Proben ausreichend von der einfallenden Strahlung durchdrungen werden konnten und gleichzeitig in einem angepassten Winkel zu dem Austrittsspalt standen, so dass ausreichend emittierte Strahlung detektiert werden konnte. Hierfür wurde der Probenhalter auf einen Winkel von 50° eingestellt. In Abbildung 5.32 a – b ist der Probenhalter sowie der eingebaute Probenhalter in dem Spektrometer dargestellt.

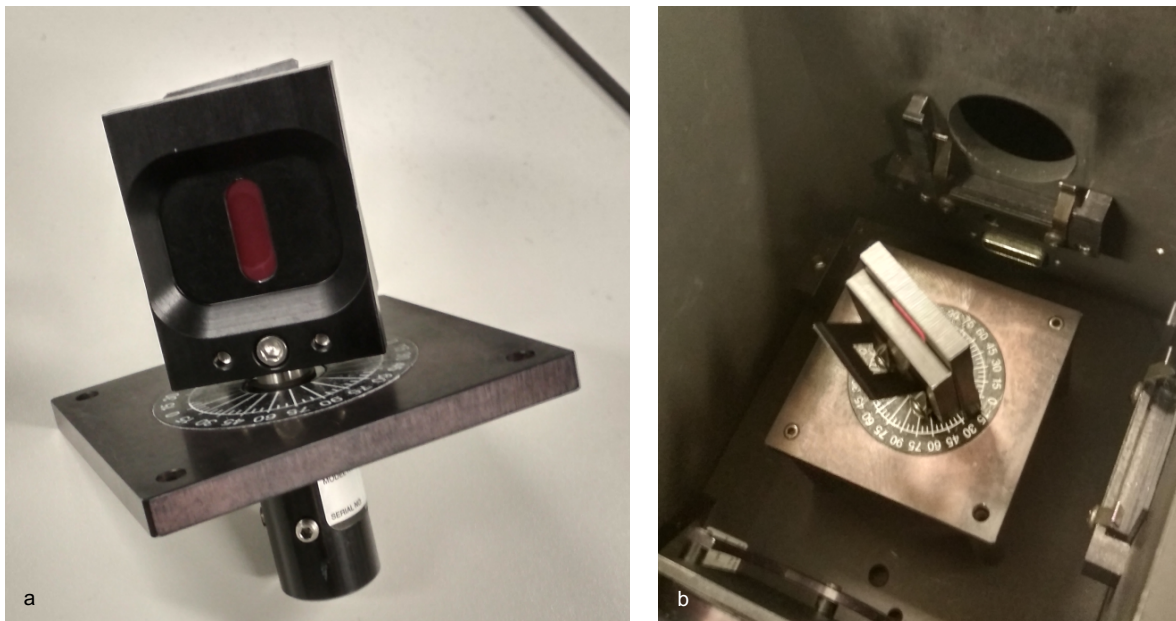


Abbildung 5.32: Photographie des verwendeten Folienprobenhalters für die Fluoreszenz-Spektroskopie. (a) und dem eingebauten Probenhalter in dem Strahlengang des Fluoreszenz-Spektrometers (b).

Für die Untergrundkorrektur wurde erneut eine unbeschichtete Polyesterfolie verwendet. Sowohl für die Kalibration als auch für die Probenmessungen konnten die Probenstücke, die bereits mittels UV-VIS-Spektroskopie analysiert wurden, verwendet werden. In Abbildung 5.33 sind die erhaltenen Spektren der Kalibrationsreihe dargestellt.

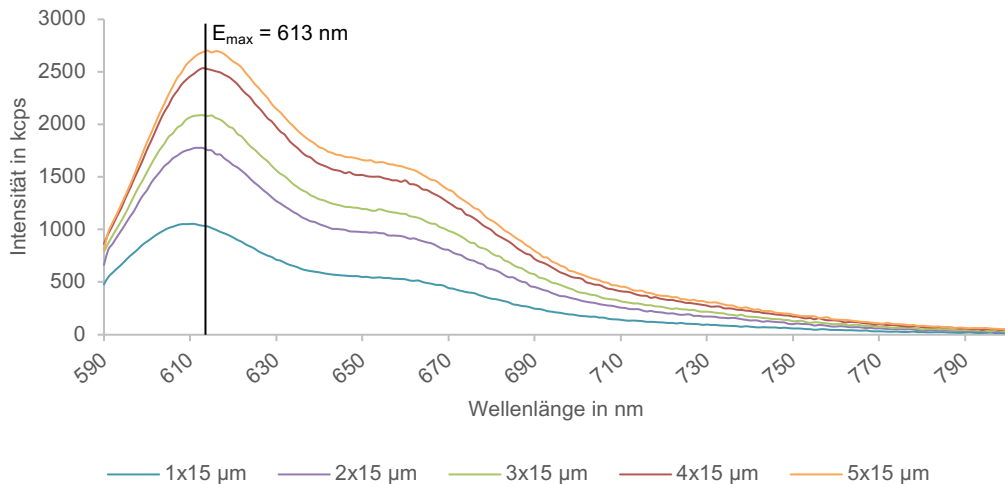


Abbildung 5.33: Fluoreszenzspektren des 15 µm-Rakel Multischichtverfahrens in einem Wellenlängenbereich von 590 nm – 800 nm.

Mit Angabe zu der Probe des Multischichtsystems bei dem verwendeten Emissionsmaximum von 613 nm.

In der Graphik ist zu sehen, dass mit zunehmender Schichtdicke auch die Signalintensität anstieg. Jedoch konnte ebenfalls festgestellt werden, dass der oberste Standard bereits nahe an dem Detektorlimit von 3.Millionen Counts lag. Daher sollten zukünftige Versuche mit geringeren Konzentrationen des Farbstoffes durchgeführt werden. Es konnte deutlich ein Maximum der Intensität ausgemacht werden. Dieses war aufgrund der polymeren Matrix zu einer höheren Wellenlänge, im Vergleich zu dem Maximum in Aceton, verschoben ($E_{\max}(\text{Aceton}) = 604 \text{ nm}$; $E_{\max}(\text{Glanzlack}) = 614 \text{ nm}$). Für die Erstellung der Kalibrationsgeraden wurden die Ergebnisse der Schichtdickenmessung mittels REM verwendet. Die weiteren Kalibrationsgeraden sind im Anhang aufgeführt.

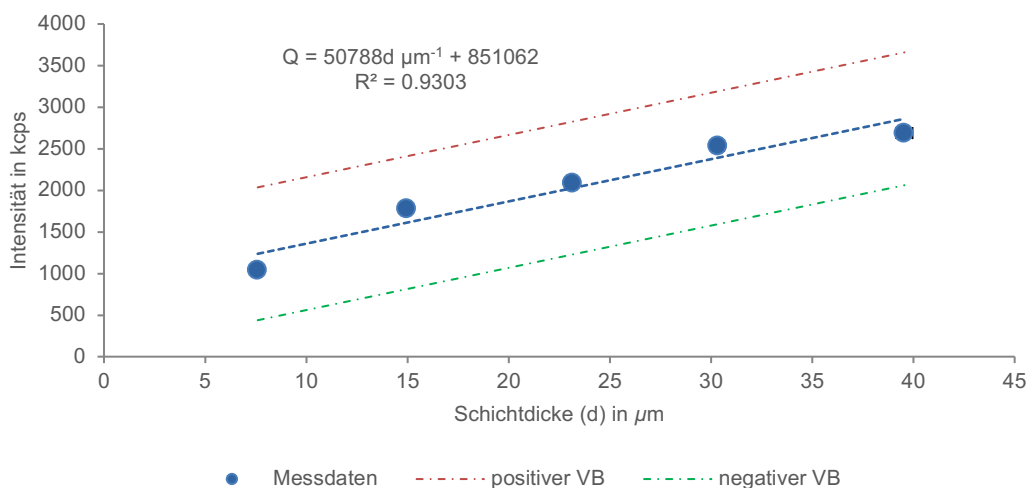


Abbildung 5.34: Kalibrationsgerade der Fluoreszenz-Analyse des Multischichtsystems der 15 µm-Rakel $\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bei einer Emission von $E = 613 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der REM-Analyse aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen (rot) und unteren (grün) Vertrauensbereiche angegeben. ($n = 1$)

In der Graphik ist der lineare Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Intensität der Fluoreszenzmessung dargestellt. Die Messergebnisse wurden mittels Anpassungstest

nach MANDEL ausgewertet. Hierbei konnte ermittelt werden, dass die Anpassung nach 1. Ordnung der 2. Ordnung vorzuziehen ist. ($P = 95 \%$). Somit kann von einem linearen Zusammenhang ausgegangen werden. Es fiel auf, dass das Bestimmtheitsmaß (R^2) der Ausgleichsgeraden im Gegensatz zu dem der UV-VIS-Analyse abgenommen hatte. Dies deutete auf eine schlechtere Anpassung hin. Ursächlich hierfür kann beispielsweise die Analyse am oberen Detektionslimit sein, da in diesem Bereich die Empfindlichkeit des Detektors stark abnimmt.

Mit der gewonnenen Geradengleichung konnten ebenfalls die Schichtdicken der füllstoffhaltigen Proben ermittelt werden (Gleichung 5.6; Tabelle 5.31).

Gleichung 5.6: Geradengleichung zur Berechnung der Schichtdicke mittels fluoreszenzspektroskopischer Analyse.

$$d = \frac{Q - 851062}{50788 \mu\text{m}^{-1}} \quad (5.6)$$

Tabelle 5.31: Übersicht über die bestimmten Schichtdicken mittels Fluoreszenzspektroskopischer Analyse. (n = 1)

	<i>Al₂O₃-Nanopulver</i>	<i>Al-Öl-Standard</i>	<i>Fe-Öl-Standard</i>
<i>berechnete Schichtdicke in μm</i>	25.8	40.5	33.6
<i>Schichtdicke (REM) in $\mu\text{m} \pm u$</i>	17.8 ± 0.2	16.7 ± 0.2	16.9 ± 0.4

Die ermittelten Schichtdicken der fluoreszenzspektroskopischen Analyse wiesen deutlich erhöhte Messwerte, im Vergleich zu den mikroskopischen und den Werten der UV-VIS-Spektroskopie für die Schichtdicken auf. Die Untergrunderhöhung konnte ebenfalls auf den Matrixeinfluss des Öl-Standards zurückgeführt werden. In der Fluoreszenzspektroskopie trugen die verwendeten Flüssigstandards, mit den eingebrachten metallorganischen Verbindungen sowie dem eingebrachten Öl, zu einer Untergrunderhöhung bei, da durch diese, im Gegensatz zu den verwendeten Nanopartikeln, zusätzliche konjugierte Doppelbindungen in das System eingetragen wurden.

5.7 Zusammenfassung

Zu Beginn des hier vorgestellten Kapitels wurde der Fluoreszenzfarbstoff *Lumogen® F305 rot* ausführlich hinsichtlich seiner Eigenschaften charakterisiert. Hierbei wurde festgestellt, dass der Farbstoff in einer Vielzahl von organischen Lösemitteln sowie in den einzelnen Bestandteilen des verwendeten Glanzlackes löslich war. Dies war eine Grundvoraussetzung für das erfolgreiche Einbringen des Farbstoffs in das Polymer. Ferner konnte gezeigt werden, dass eine UV-VIS-Analyse von farbstoffhaltigen Polymeren möglich war und für die Methodenentwicklung zwei Extinktionsmaxima sowie eine Schulter zur Verfügung standen. Mittels der IR- und MS-Spektroskopie war es möglich den Farbstoff zu identifizieren. Ebenso konnten keine weiteren Verunreinigungen nachgewiesen werden. Durch die verwendete NMR-Spektroskopie wurde ebenfalls die Struktur des Farbstoffes aufgeklärt. Jedoch konnte ledig-

lich eine ^1H -NMR durchgeführt werden. Für weitere Analysen wird daher an dieser Stelle empfohlen weitere NMR-Analysen z.B. ^{13}C - oder 2-dimensionale Messungen durchzuführen. Im Anschluss konnte gezeigt werden, dass die Schichtdickenbestimmung der vorliegenden Lacksysteme durch zwei unterschiedliche Methoden realisierbar war. Zum einen wurde eine Schichtdickenbestimmung mittels Lichtmikroskopie, zum anderen mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Um eine verbesserte optische Abgrenzung zwischen der polymeren Schicht und dem Harz bzw. dem Substrat zu erhalten, wurde der Farbstoff in das polymere System eingebracht und im Anschluss mittels Lichtmikroskop bestimmt. Verglichen mit den farb- und füllstofffreien Systemen konnten durch den Einsatz des Farbstoffes präzisere Bestimmungen durchgeführt werden. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass die einzelnen Schichten, trotz Herstellung mit einer identischen Rakel, Schwankungen unterlagen und somit in jedem Fall eine externe Schichtdickenbestimmung notwendig ist. Neben den Untersuchungen mittels Lichtmikroskop wurden die Proben ebenfalls mittels der Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Hierbei wurden zu Beginn unterschiedliche Vergrößerungen erprobt um zu ermitteln mit welchem Vergrößerungsfaktor die präzisesten Ergebnisse generiert werden können. Hierfür wurde eine $10\ \mu\text{m}$ -Rakel Schicht bei einer 1000-, 2000- und 9500fachen Vergrößerung analysiert. Durch diesen Versuch konnte gezeigt werden, dass mit einer 9500fachen Vergrößerung die präzisesten Ergebnisse erzielt werden konnten. In diesem Kapitel wurden pro Proben und Schicht 50 Bilder aufgenommen und jeweils nur 2 Messpunkte pro Bild ausgemessen. Hierdurch war es möglich einen sehr genauen Verlauf der Schichtdicke zu ermitteln. In zukünftigen Versuchsreihen sollte der Einfluss der Bildanzahl auf das Ergebnis näher betrachtet werden. Durch die hohe Anzahl an Aufnahmen, die für die Analyse benötigt wurden, stellt die Schichtdickenbestimmung mittels REM ein sehr zeitintensives Verfahren dar. Durch die Reduktion der Aufnahmeanzahl wäre ebenfalls die Reduktion der Analysenzeit realisierbar. Jedoch ist hierbei darauf zu achten, dass die hohe Präzision der REM-Analyse erhalten bleibt. Ferner konnte durch die Arbeit mit dem REM gezeigt werden, dass die polymeren Schichten sich bei dem Einbetten oder dem anschließenden Schleifen und Polieren von dem Substrat lösen und es somit zu einer Spaltbildung kommen kann. Diese erschwerte die Auswertung mittels Lichtmikroskop, da sie in ihrem Umfang nicht ersichtlich war und fälschlicherweise bei dem Ausmessen der Schichtdicke als Teil der Schicht identifiziert werden könnte. Ferner kann es durch die Spaltbildung ebenfalls zu einer Schattenbildung kommen, die geringere Schichtdicken als die tatsächlichen vortäuschen. Durch unterschiedliche statistische Tests wurde zudem nachgewiesen, dass die Schichten über den untersuchten Bereich keine Trends aufwiesen, d.h. dass keine gleichmäßige, stetige Ab- oder Zunahme über den Schichtverlauf nachgewiesen werden konnte. Im dritten und letzten Teil dieses Kapitels wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Schichtdicke von polymeren Lacksystemen vorgestellt. Um die Analyse mittels UV-VIS-

Spektroskopie zu realisieren, wurde erneut der organische Farbstoff in das polymere System eingebracht. Bei den anschließenden Analysen konnte gezeigt werden, dass sowohl ein linearer Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen und dem Messsignal als auch zwischen variablen Schichtdicken und dem Messsignal bestand. Durch die Herstellung von Multischichtsystemen wurden Kalibrationsreihen mit drei bzw. fünf Standards in äquidistanten Abständen für die Schichtdickenbestimmung hergestellt. Im weiteren Verlauf sind ebenfalls Proben mit unterschiedlichen Füllstoffen mit Hilfe der Multischicht-Kalibrationsreihe quantifiziert worden. Hierbei zeigte sich ein erheblicher Matrixeinfluss des flüssigen Füllstoffes (Öl-Standard). Daher wird an dieser Stelle empfohlen für zukünftige Versuche matrixangepasste Standards herzustellen um Probensysteme bezüglich ihrer Schichtdicke zu quantifizieren.

Neben der Schichtdickenbestimmung mittels UV-VIS-Spektroskopie und den mikroskopischen Verfahren wurden ebenfalls Messungen mittels eines Fluoreszenzspektrometers durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass auch mit dieser Technik grundsätzlich die Schichtdickenbestimmung möglich ist. Da die Messungen jedoch am oberen Detektionslimit durchgeführt wurden, sollten die Versuche mit dünneren Schichten bzw. einer geringeren Farbstoffkonzentration wiederholt werden. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit eignet sich die Fluoreszenzspektroskopie besonders für Schichten im unteren μm -Bereich mit einem geringen Farbstoffanteil. Abschließend legten diese Versuche dar, dass eine Schichtdickenbestimmung polymerer Referenzmaterialien mittels UV-VIS – und Fluoreszenzspektroskopie sowohl an standardisierten Reihen als auch an Realproben anwendbar ist. Beide Messmethoden bieten den Vorteil, dass mit ihnen verlustfreie Messungen innerhalb kürzester Zeit durchgeführt werden können. Des Weiteren ist nach einer einmaligen Herstellung und Charakterisierung einer Kalibrationsreihe nur noch ein minimaler Präparationsaufwand notwendig und somit eine erhebliche Zeitersparnis möglich.

Für zukünftige Arbeiten sollten die Anforderungen an die Präzision der Schichtdickenbestimmung näher benannt werden, um ein entsprechendes Verfahren zur Schichtdickenbestimmung festlegen zu können bzw. diese Anforderungen an das jeweilige Analysegerät anzupassen.

6 Optimierung der Homogenität von nanopartikulärem Titandioxid durch unterschiedliche Netz- und Dispergieradditive

Das Ziel dieses Teilabschnittes der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Homogenität von nanopartikulärem Titandioxid als Füllstoff in dem verwendeten Polymersystem, durch den Einsatz unterschiedlicher Netz- und Dispergieradditive zu verbessern. Für die Überprüfung der Homogenität wurden sog. Elementverteilungsbilder (*Mappings*) mit Hilfe einer Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ RFA) durchgeführt. Die anschließende Auswertung fand über die Programme *EAGLEIMAGE* [127], zur Erstellung von Graustufenbildern und *IMAGEJ* [109], zur Auswertung über ein Histogramm, statt. Dieses Vorgehen wurde u.a. in den Arbeiten von DREYER [25], SCHUBERT [61], SCHWARTZE [24] UND SCHAUMANN [23] erfolgreich eingesetzt. Des Weiteren wurde die reale Konzentration mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelt, sowie die Schichtdicke der präparierten Schichtsysteme mittels digitaler Lichtmikroskopie bestimmt. Die Konzentrationsbestimmung durch eine TG-Rückstandsanalyse wurde erstmals durch STEIN [32] für das verwendete Polymersystem eingeführt.

Netz- und Dispergieradditive werden einer Lackformulierung nur in einem geringen Prozent-, ggf. auch nur im Promille-Bereich hinzugesetzt. Dennoch haben sie, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, einen entscheidenden Einfluss auf das Einbringungsverhalten von Füllstoffen. Die getesteten Additive werden, für eine verbesserte Übersicht, in drei Gruppen, je nach beschriebener Wirksamkeit, eingeteilt.

1. Sterische Stabilisierung
2. Kombination aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung
3. Herstellung von Pigmentkonzentraten

Diese Einteilung hatte sich bereits in den Arbeiten von SCHUBERT [61] und DREYER [25] als sinnvoll erwiesen, da hierdurch ein direkter Vergleich der verwendeten Additive, je nach ihrem Einsatzgebiet, ermöglicht wird. Da bei einem Teil der getesteten Additive die Wirkungsweisen der Additive durch den Hersteller (*BYK-CHEMIE*, *GERETSRIED*, *DEUTSCHLAND*) nicht näher beschrieben oder benannt wurden, wurden diese Additive aufgrund des angegebenen Einsatzgebietes eingeteilt.

6.1 Probenpräparation

In einem ersten Schritt sollte durch die Überprüfung der Mahlfeinheit mittels eines Grindometers ein Dispersionsprozess für die Einbringung von nanopartikulärem Titandioxid erstellt werden. Hierfür wurde ein sog. Füllstoffkonzentrat mit $\omega(\text{TiO}_2) = 15\%$ hergestellt. In dem Konzentrat lagen neben dem niederviskosen Basislack der Fa. SCHEKOLIN auch das Netz- und Dispergieradditiv *DISPERBYK-111* (10 Gew% bezogen auf den Füllstoffanteil) sowie der Entschäumer *BYK-1790* (0.7 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung) vor. Für die Erstellung des Dispersionsprozesses wurde das *DISPERBYK-111* ausgewählt, da es bereits in

vorherigen Arbeiten erfolgreich eingesetzt wurde. Daher hatte es bei der bisherigen Entwicklung der polymeren Referenzmaterialien als ein Standardadditiv fungiert. Ebenso wurde mit dem Entschäumer verfahren, da dieser bisher bei dem eingesetzten Acrylatlack-System die besten Ergebnisse lieferte. Abbildung 6.1 stellt das Ansetzverfahren des Konzentrats schematisch dar.

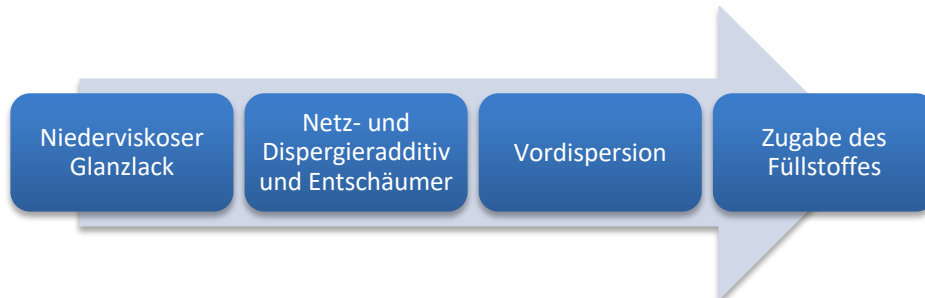


Abbildung 6.1: Allgemeine schematische Darstellung des Ansetzprozesses für die Herstellung eines Lackkonzentrats mit einem festen (nanopartikulären) Füllstoff.

Für die dargestellte Vordispersion wurde ein UltraTurrax[®] verwendet. Die eingewogene Lackformulierung wurde für 2 min bei 2000 rpm vordispersiert. Dieser Schritt war notwendig, da so eine homogene Vermischung aller Bestandteile (Basislack und Additive) gewährleistet werden konnte. Dies ist für die spätere Einbringung von festen Füllstoffen erforderlich, da die eingesetzten Additive ansonsten nicht ihre optimale Wirkungsweise entfalten könnten. Durch ggf. *Hot-Spots* von z.B. dem Netz- und Dispergieradditiv kann die Wirkung aufgrund der zu hohen Konzentration bezogen auf den Füllstoffgehalt, wie oben beschrieben, abgeschwächt oder sogar umgekehrt werden.

Nach abgeschlossener Vordispersion wurde der Füllstoff hinzugefügt. Im Anschluss wurde das Konzentrat für 10 min bei 4000 rpm auf dem UltraTurrax[®] dispergiert. Für die Bewertung der Güte der Dispersion wurde ein Grindometer-Test nach DIN EN ISO 1524 [128] durchgeführt. Hierbei zeigte folgender Dispersionsprozess für das Konzentrat die beste Mahlfineinheit (Abbildung 6.2).

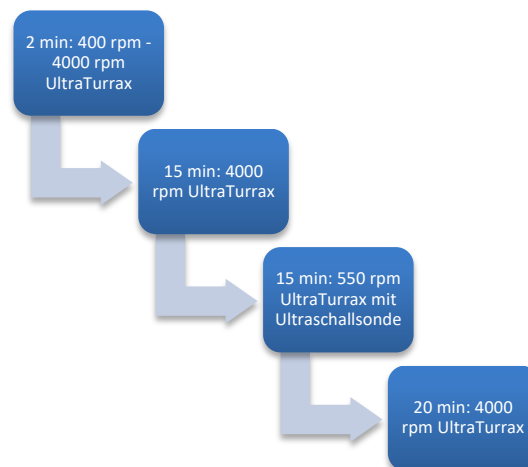


Abbildung 6.2: Darstellung der ablaufenden Dispersionschritte zur Herstellung eines Lackkonzentrates mit dem nanopartikulären Füllstoff Titandioxid.

Zu Beginn wurde der eingebrachte Füllstoff vorsichtig in das Polymer eingerührt. Hierfür wurde die Geschwindigkeit des verwendeten UltraTurrax® von 400 rpm (niedrigste Geschwindigkeit) innerhalb von zwei Minuten auf 4000 rpm gesteigert. Durch die sanfte aber stetige Steigerung der Rührgeschwindigkeit wurde eine gute Durchmischung des Polymer/Additiv-Gemischs und des Füllstoffes erzielt. Zusätzlich hatte dieses Vorgehen den Vorteil, dass es aufgrund des stetigen, langsamen Anstieges der Rührgeschwindigkeit nicht zu einer sprunghaften Erwärmung im Polymer kam. Ferner wurde durch diesen Schritt ebenfalls verhindert, dass sich ggf. gebildete Agglomerate oder Flokkulate in der Dispergiereinheit des Gefäßes festsetzten. Da die verwendeten Gefäße an der Unterseite durch eine weiche Gummimembran abgedichtet sind, konnte hierdurch verhindert werden, dass es zu Schäden an der Membran kam. Im Anschluss wurde das Konzentrat bei 4000 rpm für 15 min mit dem UltraTurrax® und daraufhin für 15 min bei 550 rpm (UltraTurrax®) in Kombination mit der Ultraschallsonde (3 mm, Amplitude: 100%, Pulsbetrieb: 0,5) dispergiert. Abschließend erfolgte eine erneute Dispersion mit dem UltraTurrax® für 20 min bei 4000 rpm. Nach Abschluss dieses Dispersionsprozesses konnte keine weitere Veränderung der Mahlfeinheit auf dem Grindometer festgestellt werden. Bei einem längeren Leistungseintrag mit der Ultraschallsonde nahm die Mahlfeinheit auf dem Grindometer wieder ab. Durch die Kombination von Ultraschallsonde und UltraTurrax® wirken neben den Scher-Kräften der Dispersionseinheit des Gefäßes, auch die Kräfte durch den Ultraschall auf den Füllstoff ein, was zu einer effektiveren Dispersion führt. Jedoch muss an dieser Stelle der Wärmeeintrag in das polymere System berücksichtigt werden.

Nachdem ein optimaler Dispersionsprozess für das Titandioxid-Konzentrat entwickelt wurde, sollte auf gleiche Art und Weise ebenso mit der Verdünnung verfahren werden. Die gewünschte Verdünnung setzte sich aus zwei unterschiedlichen Glanzlacken der Fa. SCHEKOLIN unterschiedlicher Viskosität in einem Mischungsverhältnis von 40:60 niederviskos zu hochviskos, sowie den Additiven zusammen. Für die vorgestellte Versuchsreihe wurde die Polymer/Additiv Mischung der Lackverdünnung vor der Zugabe des Füllstoffkonzentrates angesetzt und vordispergiert. Wie bereits oben beschrieben hatte dies den Hintergrund, dass alle Additive homogen in dem Gemisch verteilt vorliegen sollten. Es wurden der im Konzentrat eingesetzte Entschäumer sowie ein Oberflächenadditiv zugesetzt. Da durch das Einbringen des Konzentrats in die Verdünnung lediglich ein geringer Anteil der notwendigen Entschäumermenge hinzugesetzt wurde, wurde durch die weitere Zugabe des Entschäumers wieder die geforderte Menge von 0.7 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung eingestellt. Weiterhin wurde ein Oberflächenadditiv (BYK-UV-3750, 3 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung) der Verdünnung hinzugefügt. Auf die Zugabe eines Netz- und Dispergieradditivs in die Verdünnung konnte verzichtet werden, da dieses im Gegensatz zu den weiteren verwendeten Additiven nicht bezogen auf die Gesamtformulierung, sondern bezo-

gen auf die Füllstoffeinwaage hinzugefügt wird. Das Netz- und Dispergieradditiv würde bei einer weiteren Zugabe in einer zu hohen Konzentration vorliegen und könnte wie in Kapitel 3.2.3.2 beschrieben, die Verteilung der Füllstoffpartikel negativ beeinflussen. Nach erfolgter Vordispersion der Polymer-Additiv-Mischung wurde der Verdünnung anteilig Konzentrat hinzugefügt, so dass eine Verdünnung mit einem Füllstoffgehalt von 2 Gew% Titan (Elementgehalt) erhalten wurde.

Wie bereits bei dem Füllstoffkonzentrat wurde auch hier die Effizienz des Dispergierprozesses mittels Grindometer verfolgt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass folgender Dispersionsprozess (Abbildung 6.3) die besten Ergebnisse für die Mahlfeinheit ergab.

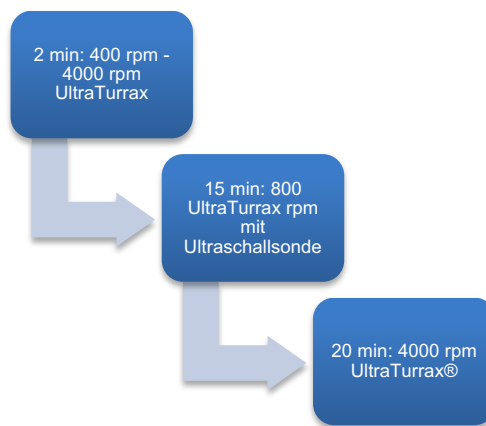


Abbildung 6.3: Darstellung der ablaufenden Dispersionschritte zur Herstellung einer Lackverdünnung mit dem nanopartikulären Füllstoff Titandioxid.

Der Dispersionsprozess setzte sich hierbei aus drei Schritten zusammen. In einem ersten Schritt wurde analog zu der Dispersion des Füllstoffes in das Konzentrat, die geforderte Konzentratmenge mit einem langsamen aber stetigen Anstieg (400 rpm – 4000 rpm) der Rotationsgeschwindigkeit über 2 min in die Verdünnung eingebracht. Anderenfalls bestände hier die Problematik, dass das eingebrachte Konzentrat bei einem zu schnellen Anstieg der Rührgeschwindigkeit an den Deckel des Gefäßes kommen würde, wodurch ein Großteil des Füllstoffkonzentrats nicht in die Verdünnung eingetragen werden würde. Hierdurch würde die Verdünnung nicht die gewünschte Titan-Konzentration ($\omega(\text{Ti}) = 2\%$) enthalten. Bei dem zweiten Schritt der Dispersion handelte es sich erneut um einen kombinierten Einsatz von UltraTurrax® und Ultraschallsonde. Hierbei wurde der UltraTurrax® mit 800 rpm und die Ultraschallsonde im Pulsbetrieb (0.5) und mit einer Amplitude von 100 % für 15 min betrieben. Der abschließende Dispersionschritt wurde mit dem UltraTurrax® bei 4000 rpm für 20 min durchgeführt. Hierbei sollten ggf. gebildete oder bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht ausreichend verkleinerte Flokkulate zerstört bzw. zerkleinert werden.

Wie bereits bei dem Konzentrat konnte auch bei der Verdünnung beobachtet werden, dass durch einen verlängerten Ultraschalleintrag die Güte der Mahlfeinheit abnahm. Dies kann wiederum auf den erhöhten Wärmeeintrag durch die Sonde zurückgeführt werden.

Aus den oben beschriebenen Prozessen konnte somit ein vollständiges Präparationsschema für Proben mit nanopartikulärem Titandioxid als Füllstoff erstellt werden.

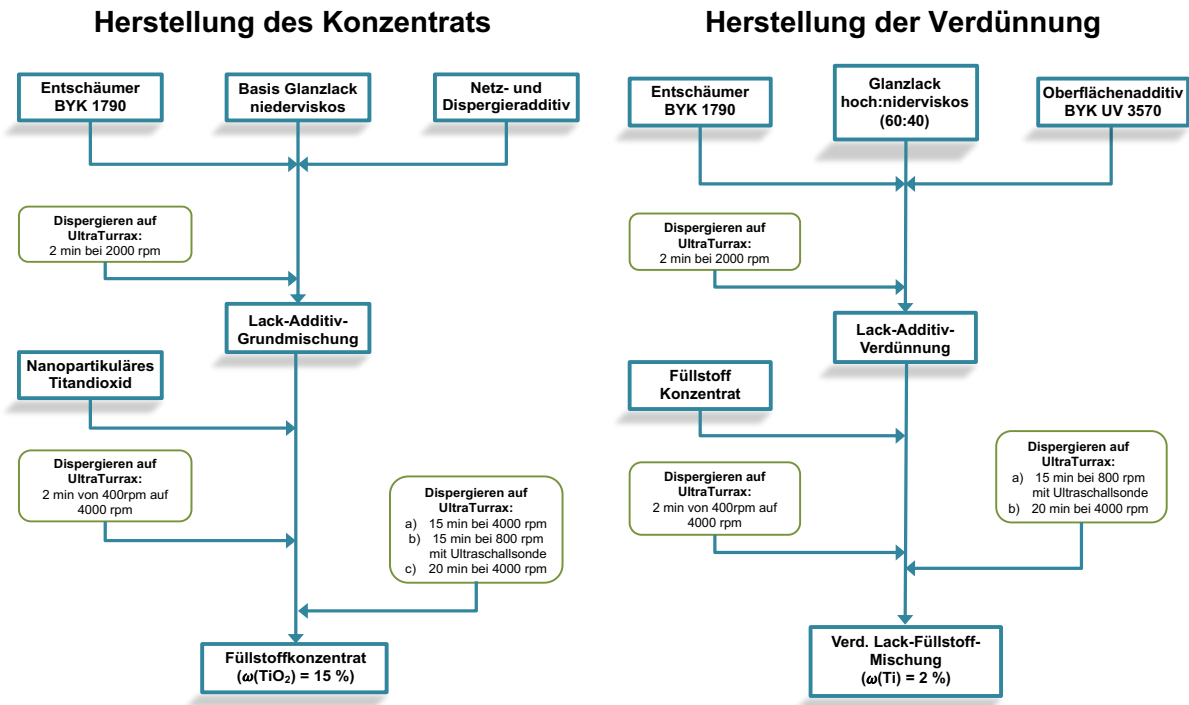


Abbildung 6.4: Herstellungsprozess für Lackformulierungen mit nanopartikulären Titandioxid. Links ist der Ansatz sowie die Dispersion für die Herstellung des Lackkonzentrats dargestellt. Rechts ist die Herstellung der später zu applizierenden finalen Lackformulierung abgebildet.

Die Lackschicht wurde mit einem $30\ \mu\text{m}$ -Rakel auf eine Polyesterfolie appliziert. Nach der Applikation ruhte die Schicht für 20 min unter einem Argongasstrom und wurde abschließend für 10 min unter UV-Licht ausgehärtet.

Oben wurden die Massenanteile der jeweiligen Formulierungsbestandteile (Basislack, Entschäumer und Oberflächenadditiv) benannt, jedoch kann bei den getesteten Netz- und Dispergieradditiven keine allgemeine Aussage über die zugesetzte Menge getätigt werden, da jedes Additiv einen unterschiedlichen optimalen Wirkungsbereich aufzeigte. Wie oben bereits beschrieben, wurden die erprobten Additive in drei Gruppen eingeteilt. Die Tabellen 6.1 – 6.3 geben einen Überblick über die Einteilungen sowie die vom Hersteller beschriebene Wirksamkeit. Des Weiteren werden die empfohlene und eingesetzte Menge in Gewichtsprozent, bezogen auf den Füllstoffanteil, angegeben. Die in den durchgeführten Versuchen eingesetzten Mengen der Netz- und Dispergieradditive orientierten sich an den maximalen Angaben des Additivherstellers. Die vom Hersteller genannten Wirkungsweisen sowie die Eigenschaften der Additive sind im Anhang detailliert aufgeführt.

Tabelle 6.1: Erprobte Netz- und Dispergieradditive, die durch eine sterische Stabilisierung zu einer Verbesserung der Verteilung des nanopartikulären Titandioxids beitragen.
Mit Angaben zu den empfohlenen und verwendeten Einsatzmengen der jeweiligen Additive.

<i>Additiv</i>	<i>Empfohlene (eingesetzte) Einsatzmenge in Gew-%</i>	<i>Quelle</i>
<i>DISPERBYK-108</i>	0.8 – 1.5 (1.5)	[129]
<i>DISPERBYK-111</i>	1 – 3 (3)	[130]
<i>DISPERBYK-145</i>	1 – 3 (3)	[131]
<i>DISPERBYK-180</i>	1.5 – 2.5 (2.5)	[132]
<i>DISPERBYK-192</i>	2 – 5 (5)	[133]
<i>BYKJET-9142</i>	5 – 30 (30)	[134]

Tabelle 6.2: Erprobte Netz- und Dispergieradditive, die durch eine Kombination aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung zu einer Verbesserung der Verteilung des Füllstoffes beitragen.
Mit Angaben zu den empfohlenen und verwendeten Einsatzmengen der jeweiligen Additive.

<i>Additiv</i>	<i>Empfohlene (eingesetzte) Einsatzmenge in Gew-%</i>	<i>Quelle</i>
<i>BYK-9076</i>	1 – 3 (3)	[135]
<i>DISPERBYK-161</i>	4 – 5 (5)	[136]
<i>DISPERBYK-167</i>	5 – 6 (6)	[137]

Tabelle 6.3: Erprobte Netz- und Dispergieradditive, die speziell für Pigmentkonzentrate entwickelt wurden.
Zusätzlich sind die vom Hersteller empfohlenen und die verwendeten Einsatzmengen angegeben.

<i>Additiv</i>	<i>Empfohlene (eingesetzte) Einsatzmenge in Gew-%</i>	<i>Quelle</i>
<i>DISPERBYK-2009</i>	5 – 6 (6)	[138]
<i>DISPERBYK-2013</i>	2 – 8 (8)	[139]
<i>DISPERBYK-2118</i>	1 – 5 (5)	[140]
<i>DISPERPLAST-1150</i>	1 – 3 (3)	[141]

Die getesteten Lackmischungen wurden nach dem abgebildeten Schema angesetzt, hierbei wurde die Effizienz (Mahlfeinheit) der einzelnen Dispersionsschritte mit Hilfe des Grindometers überprüft. Die applizierten Lackschichten wurden im Anschluss hinsichtlich ihrer Homogenität mittels μ RFA, in Bezug auf die Konzentration mittels TGA und bezüglich Schichtdicke mittels digitaler Lichtmikroskopie charakterisiert.

6.2 Überprüfung der Homogenität

Wie oben bereits genannt, wurde die homogene Verteilung des Titandioxids mittels μ RFA überprüft. Hierfür wurden von der applizierten Lackschicht sog. Elementverteilungsbilder (*Mappings*) erstellt. Anschließend wurde das erhaltene farbige Elementverteilungsbild mittels *EAGLEIMAGE* [127] in ein Graustufenbild umgewandelt und dieses weitergehend über ein digitales Bildverarbeitungsprogramm (*IMAGEJ* [109]) analysiert. Hierbei wurden jedem Grauton (insgesamt 256 Grautöne) ein Zahlenwert, entsprechend seiner Häufigkeit, zugewiesen. Aus diesen Zahlenwerten war es möglich ein Histogramm zu erstellen. Hieraus konnte im Anschluss die relative Standardabweichung (RSD in %) berechnet werden. Diese Kenngröße

wurde als Wert für die Inhomogenität angenommen, d.h. je geringer der RSD-Wert war, desto weniger inhomogen (homogener) war der Füllstoff in der analysierten Lackformulierung verteilt. In Abbildung 6.5 ist der gesamte Prozess, von der Probenpräparation bis zu der Auswertung, dargestellt.

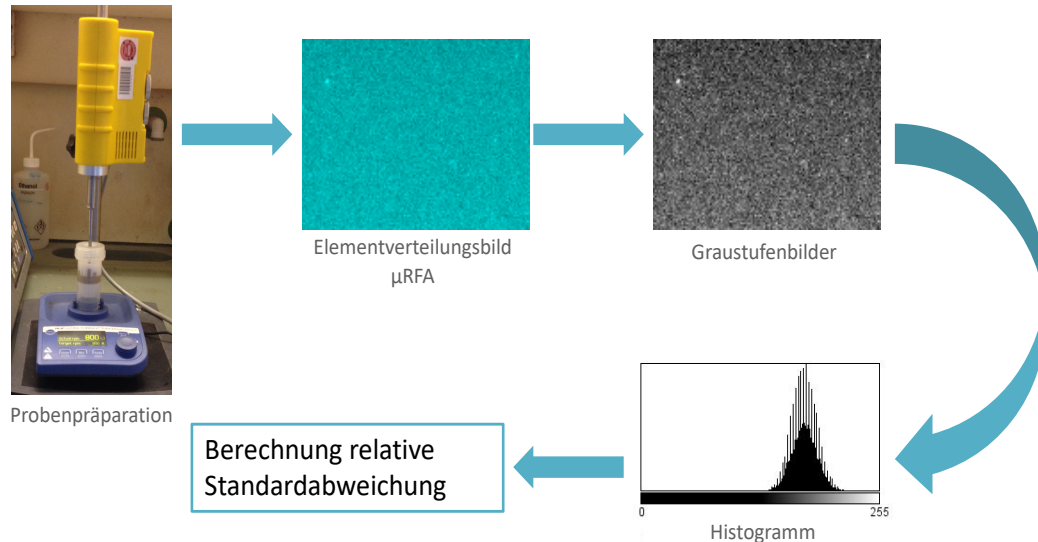


Abbildung 6.5: Ablaufschema der Präparation sowie der Homogenitätsüberprüfung mittels μ RFA.

Zusätzlich zu der Ermittlung der RSD-Werte wurden auch die Partikel innerhalb der Lackformulierung ausgezählt sowie deren Größe über eine digitale Bildbearbeitung bestimmt. Der RSD-Wert ermittelt sich über die Gesamtheit des Elementverteilungsbildes, wodurch sich z.B. Flokkulate, die im Bild heller dargestellt wurden, durch Flächen an denen nur wenig bis gar kein Füllstoff vorlag, und somit dunkel dargestellt wurden, ausgleichen würden, sodass z.B. trotz eines hohen Flokkulatanteils ein geringer RSD-Wert ermittelt werden würde. Durch die Kombination der beiden Verfahren ist es somit möglich einen verbesserten Gesamteindruck zu gewinnen, so dass für die Arbeit die Homogenität als Kombination aus dem RSD-Wert und der Flokkulatanzahl und -größe verstanden wird.

Für die Detektion der Flokkulate innerhalb der mittels μ RFA analysierten Lackschicht, waren folgende Schritte notwendig. In einem ersten Schritt musste das zu untersuchende Elementverteilungsbild in ein Negativ umgewandelt werden. Im Anschluss konnten durch die Angabe eines entsprechenden Schwellenwertes (3 % - 6 %) die Flokkulate identifiziert und ausgezählt werden. Bei dem verwendeten Analysengerät ist die Auflösung des Elementverteilungsbildes bekannt bzw. konnte in den Messparametern eingestellt werden, daher ist es möglich ein Pixel/mm-Verhältnis zu bestimmen und über dieses anschließend die Flokkulatgröße zu bestimmen. Innerhalb der Lackschicht liegen Flokkulate meist nicht sphärisch vor, daher wurde an dieser Stelle mit dem *Feret*-Durchmesser gearbeitet. Der *Feret*-Durchmesser bietet den Vorteil, dass mit ihm auch nicht-sphärische-Partikel identifiziert werden können. Er beschreibt den maximalen Abstand zwischen zwei parallel verlaufenden Tangenten, welche in einem beliebigen Winkel zueinander liegen. Die Identifizierung und

Auszählung der Partikel erfolgt automatisch, damit in diesem Fall jedoch nicht alle einzelnen Pixel als Flokkulate identifiziert werden, musste ein Schwellenwert eingestellt werden, der die Mindestgröße der Flokkulate beschreibt. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Mindestgröße auf ≥ 3 Pixel eingestellt. Dies bedeutet, dass bei der verwendeten Auflösung von 128×100 Flokkulate $> 133 \mu\text{m}$ identifiziert werden. Bei einer entsprechend vergrößerten Auflösung von bspw. 512×400 würde die Größe der identifizierten Flokkulate auf einen *Feret*-Durchmesser von $> 33 \mu\text{m}$ abgesenkt. Abbildung 6.6 verdeutlicht das Schema dieser vorgestellten Methode.

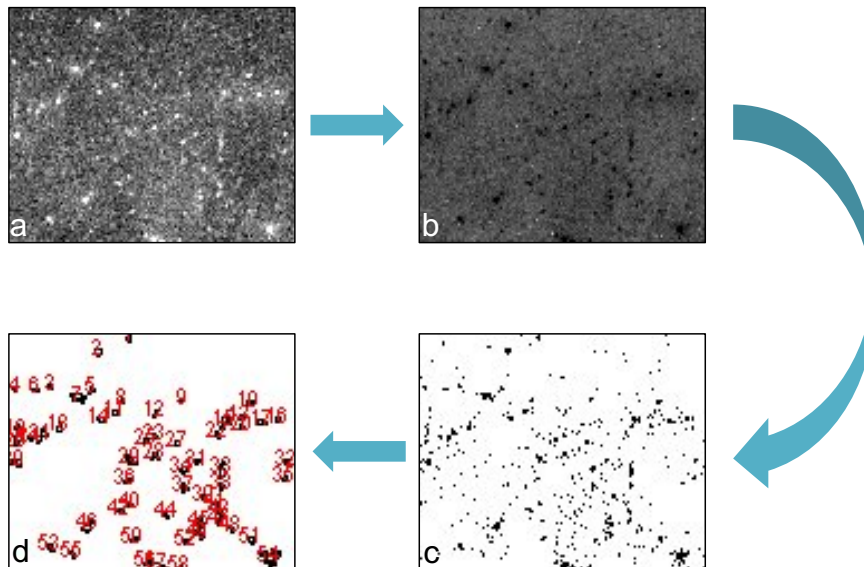


Abbildung 6.6: Schematischer Ablauf der Bestimmung der Flokkulanzahl und -größe mittels digitaler Bildbearbeitung.

a) μRFA -Elementverteilungsbild b) Bearbeitung zur Erstellung eines Negativs des Elementverteilungsbildes c) Negativbild d) Bestimmung und Identifizierung der Flokkulate in der Schicht (< 3 Pixel). (vgl. Stein [32])

Um diese Methode zu überprüfen, wurde eine Pyrit-Probe (FeS_2) gemörsert und im Anschluss mittels REM-EDX analysiert. In diesem Fall wurde mit dem REM gearbeitet, da hier, neben der Erstellung von Elementverteilungsbildern, ebenfalls Aufnahmen der Partikel angefertigt werden konnten. Diese waren notwendig, um die tatsächliche Partikelgröße des Pyrits zu bestimmen. In Abbildung 6.7 sind eine SE-Aufnahme der gemörserten Pyrit-Probe und das erhaltene EDX-Elementverteilungsbild von Schwefel gegenübergestellt.

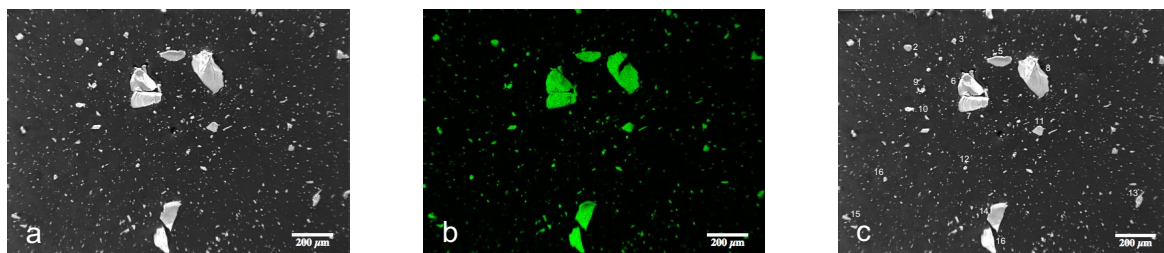


Abbildung 6.7: Aufnahme von Pyrit (FeS_2) zur Überprüfung der Bestimmungsmethode der Flokkulatgröße. a) SE-Aufnahme bei 100facher Vergrößerung (Anregungsspannung 20 kV) b) EDX-Elementverteilungsbild von Schwefel bei einem WD 10 mm; c) Übersicht über die manuell ausgemessenen Partikel (Partikel 1 – 17).

Auf der SE-Aufnahme wurden 17 Partikel manuell ausgemessen und aus dem Elementverteilungsbild wurde die Partikelgröße nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. In

Abbildung 6.8 sind die ermittelten *Feret*-Durchmesser der manuellen Bestimmung sowie nach der Bestimmung mit der oben beschriebenen Methode der digitalen Bildbearbeitung dargestellt.

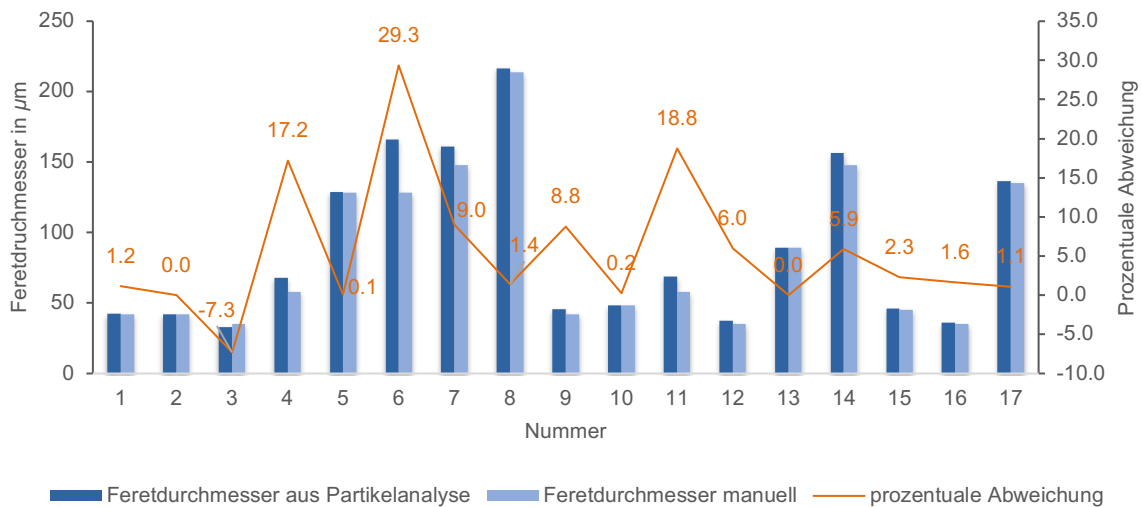


Abbildung 6.8: Vergleichende Darstellung der *Feret*-Durchmesser der 17 in Abbildung 6.7 c) dargestellten Partikel.

Verglichen werden die *Feret*-Durchmesser, die über das manuelle Ausmessen und die Methode der digitalen Bildbearbeitung erhalten wurden unter Angabe der prozentuellen Abweichung zwischen beiden Methoden.

Hierbei konnten mit beiden Methoden ähnliche Partikelgrößen festgestellt werden. Jedoch können bei diesem Vergleich ebenfalls die Schwachstellen dieser Methode erkannt werden. Die Partikel 4, 6 und 11 weisen eine hohe prozentuelle Abweichung der *Feret*-Durchmesser auf. Diese wurde durch die räumliche Nähe der ausgewerteten Partikel zu einem weiteren Partikel oder dem Randbereich der Aufnahme hervorgerufen. Die Partikel, die dicht zusammen liegen, können mit der Methode der digitalen Bildbearbeitung nicht getrennt werden, da der Abstand in Pixeln nicht für eine Trennung ausreichend war. Jedoch wiesen die restlichen Partikel einen vergleichbaren *Feret*-Durchmesser auf, somit konnte angenommen werden, dass die entwickelte Methode für die Bestimmung der Flokkulatgröße angewendet werden kann, diese jedoch weiter optimiert werden sollte. An dieser Stelle muss jedoch verdeutlicht werden, dass es sich hierbei nicht um eine validierte Methode handelt. Daher sind die ermittelten Größen kritisch zu hinterfragen und sollen lediglich einen Vergleich zwischen einzelnen Analysen ermöglichen.

Für eine Übersichtliche Darstellung wurde auf die oben eingeführte Einteilung der Additive zurückgegriffen. Sämtliche Messungen wurden bei identischen Parametern durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander zu gewährleisten. Die Messparameter inklusive der Kantenlängen der analysierten Flächen der durchgeführten μ RFA-Mappings sind im Anhang (Messparameter) aufgeführt.

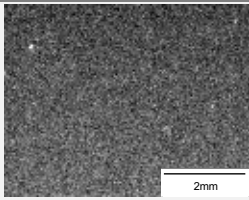
Unter die erste Gruppe der Additive fielen solche, die aufgrund von einer sterischen Stabilisierung die Flokkulatbildung verhindern sollten. Diese Additive können z.B. durch die Ausbil-

dung einer dünnen Polymerschicht auf der Partikeloberfläche zu einer Abstoßung der einzelnen Partikel untereinander führen. (s. Kapitel Additive)

Da das Netz- und Dispergieradditiv *DISPERBYK-111* bereits erfolgreich in anderen Lackformulierungen getestet wurde und dieses Additiv für die Erprobung eines Dispergierprozesses Verwendung fand, soll an dieser Stelle mit der Auswertung dieses Additives begonnen werden. Das Dispergieradditiv zeichnete sich laut Herstellerangaben neben seiner Wirkweise über die sterische Stabilisierung auch dadurch aus, dass es speziell für den Einsatz in Lackformulierungen mit dem Füllstoff Titandioxid geeignet war. Im Folgenden sind die Ergebnisse des μ RFA-Elementverteilungsbilds dargestellt (Tabelle 6.4).

Tabelle 6.4: μ RFA Ti-Elementverteilungsbild von $\omega(\text{Ti}) = 2$ Gew% mit dem Netz- und Dispergieradditiv *DISPERBYK-111*.

Applizierte 30 μm -Rakel-Schicht auf einer Polyesterfolie. Angegeben sind zudem der RSD-Wert sowie die Anzahl und die Feret-Durchmesser der detektierten Flokkulate. Die Messbedingungen sind im Anhang aufgeführt.

	Elementverteilungsbild	RSD in % \pm MU	Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)
<i>DISPERBYK-111</i>		7.7 \pm 0.3	18 (177 \pm 36)

Auf dem Graustufenbild sind bereits ohne die Partikelanalyse mind. drei Flokkulate erkennbar. Nach der Partikelanalyse über die Bildbearbeitung konnten jedoch 18 einzelne Flokkulate festgestellt werden. Die angegebene Messunsicherheit des RSDs wurde über die Fehlerfortpflanzung nach Gleichung 6.1 bestimmt.

Gleichung 6.1: Fehlerfortpflanzung zur Bestimmung des Gesamtfehlers des Elementverteilungsbildes.

$$\text{Gesamtmessunsicherheit} = \sqrt{\text{Präparationsunsicherheit}^2 + \text{Messunsicherheit}_{\mu\text{RFA}}^2} \quad (6.1)$$

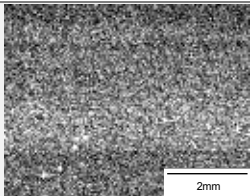
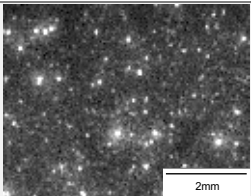
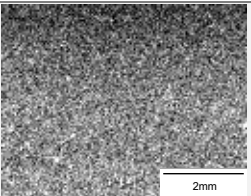
Hierfür wurden sowohl der Mess- als auch der Präparationsfehler bestimmt. Beide Faktoren haben einen Einfluss auf die Messung mittels μ RFA. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im Anhang aufgeführt. Für die Bestimmung der Messunsicherheit wurde eine Stelle einer Schicht unter identischen Bedingungen dreimal analysiert. Und hieraus der RSD-Wert bestimmt. Für die Bestimmung des Präparationsfehlers wurde eine Lackformulierung an drei aufeinanderfolgenden Tagen appliziert und die erhaltenen Schichten unter identischen Messbedingungen ebenfalls mittels μ RFA analysiert. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da die einzelnen Messungen an der μ RFA sehr zeitintensiv waren und somit keine Mehrfachbestimmung der einzelnen Proben vorgenommen werden konnten. Die Messunsicherheit setzte sich hierbei aus den RSD-Werten der Bestimmung des Mess- (4.2 %) und des Präparati-

onsfehlers (1.6 %) zusammen. Aus den erhaltenen Werten wurde im Anschluss über die GAUß'sche Fehlerfortpflanzung die Gesamtmessunsicherheit von 4.5 % bestimmt.

Beide Werte, sowohl der RSD-Wert als auch die Anzahl der Flokkulate wurden für die weiteren Versuche als Vergleichswert angesehen, um die Effizienz der getesteten Additive miteinander vergleichen zu können. Zu den weiteren Additiven der Gruppe 1 (sterische Stabilisierung) gehörten die Additive *DISPERBYK-108*, *-145*, *-180*, *-192* sowie das Additiv *BYKJET-9142*. Die erhaltenen Ergebnisse der μ RFA-Mappings sind nachfolgend dargestellt. Bei den Additiven *DISPERBYK-108*, *-145* und *-180* handelte es sich um Additive die bereits von DREYER [25] für die Herstellung von Polymersystemen mit Aluminium- sowie mit Eisen- und Kupferoxid als Füllstoff erprobt wurden.

Tabelle 6.5: μ RFA Ti-Elementverteilungsbilder, $\omega(\text{Ti}) = 2 \text{ Gew\%}$, RSD-Werte sowie die Flokkulatanzahl und -größe von drei Netz- und Dispergieradditiven, deren Wirkungsweise auf einer sterischen Stabilisierung beruhen.

Applizierte Schichten mit einem 30 μm -Rakel auf einer Polyesterfolie; Angabe zu dem RSD-Wert sowie der Anzahl und dem Feret-Durchmesser der detektierten Flokkulate. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

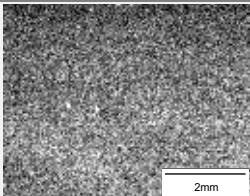
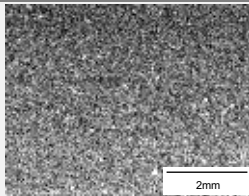
Additive	<i>DISPERBYK-108</i>	<i>DISPERBYK-145</i>	<i>DISPERBYK-180</i>
Elementverteilungsbild			
RSD in % \pm MU	7.7 \pm 0.3	27.8 \pm 1.2	8.3 \pm 0.4
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)	24 (182 \pm 55)	70 (226 \pm 128)	26 (193 \pm 44)

Die Additive *DISPERBYK-108* und *-180* wiesen vergleichbare RSD-Werte und Flokkulatanzahlen zu den oben vorgestellten Ergebnissen des Standardadditivs *DISPERBYK-111* auf. Für das Additiv *DISPERBYK-145* wurde jedoch ein deutlich höherer RSD-Wert nachgewiesen. Des Weiteren konnten 70 einzelne Flokkulate detektiert werden. Diese große Anzahl und der schlechte RSD sind Indizien für die deutliche Inhomogenität der Probe. Mögliche Ursachen hierfür können, aufgrund der Geheimhaltung der Zusammensetzung der Additive, lediglich vermutet werden. Es kann zu einer unerwünschten Nebenreaktion zwischen dem Netz- und Dispergieradditiv und einem weiteren Additiv oder dem Bindemittel gekommen sein. Eine weitere Ursache stellt die eingesetzte Additivmenge dar, die ggf. nicht ausreichend oder zu hoch dosiert war. Um dies auszuschließen müsste die einzusetzende Additivmenge in einer separaten Versuchsreihe erprobt werden.

Die Additive *DISPERBYK-192* und *BYKJET-9142* wurden für diese Testreihe neu ausgewählt. Beiden Additiven liegt ebenfalls die Wirkungsweise der sterischen Stabilisierung zugrunde. Des Weiteren wird das Additiv *DISPERBYK-192* vor allem für pastenähnliche An-

wendungen empfohlen. Da die verwendete Lackformulierung, durch den Zusatz des hochviskoserer Lackteils, auch eine höhere Viskosität aufwies, sollte dieses Additiv erprobt werden. Das Additiv *BYKJET-9142* zeichnete sich neben seiner Wirkungsweise aufgrund der sterischen Stabilisierung auch durch die Möglichkeit aus, dass ein höherer Füllstoffanteil in die Formulierung eingearbeitet werden kann. Da in der weiteren Forschung Lackformulierungen mit einem deutlich erhöhten Füllstoffanteil hergestellt werden sollten, wurde dieses Additiv als vorbereitende Maßnahme erprobt. In Tabelle 6.6 sind die erhaltenen Elementverteilungsbilder mit den dazu gehörigen RSD-Werten dargestellt.

Tabelle 6.6: μ RFA Ti-Elementverteilungsbilder, $\omega(\text{Ti}) = 2$ Gew%, RSD-Werte sowie die Flokkulatanzahl und -größe von zwei Netz- und Dispergieradditiven, deren Wirkung auf einer sterischen Stabilisierung beruht. Applizierte Schichten mit einem $30\ \mu\text{m}$ -Rakel auf einer Polyesterfolie; Angaben zu dem RSD-Wert sowie der Anzahl und dem Feret-Durchmesser der detektierten Flokkulate. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Additiv	DISPERBYK-192	BYKJET-9142
Elementverteilungsbild		
RSD in % \pm MU	9.2 \pm 0.4	8.3 \pm 0.4
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)	29 (180 \pm 38)	16 (198 \pm 61)

Die RSD-Werte der beiden Additive lagen, unter Berücksichtigung der Messunsicherheit, in einem ähnlichen Bereich wie der Wert des Standardadditives. Jedoch konnte für das *DISPERBYK-192* ein Anstieg der detektierten Flokkulate festgestellt werden. Dies ermöglichte den Rückschluss, dass die Verteilung des Füllstoffes zwar grundsätzlich erfolgreich war, jedoch nicht alle Flokkulate bei dem Dispersionsprozess zerstört werden konnten. Sollte mit einem dieser Additive weitergearbeitet werden, z.B. bei der Herstellung von höher konzentrierten Lackformulierungen, sollte der Dispersionsprozess weiter angepasst werden. *BYKJET-9142* lieferte ähnlich gute Ergebnisse wie das erprobte *DISPERBYK-111*. Unter Berücksichtigung der ermittelten Messunsicherheit konnte von einer ähnlich guten Wirksamkeit ausgegangen werden.

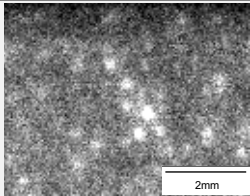
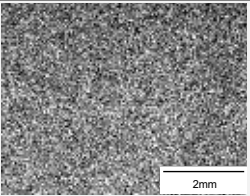
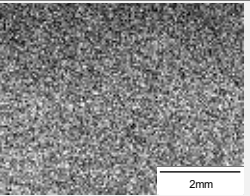
Unter die zweite Gruppe der untersuchten Additive fielen solche, die sowohl aufgrund einer sterischen als auch einer elektrostatischen Stabilisierung zu einer homogeneren Verteilung des Füllstoffes beitragen. Neben der Abstoßung aufgrund von sterischer Hinderung, werden durch diese Additive ebenfalls Ladungen an die Füllstoffpartikel angebracht, wodurch ein zusätzlicher Abstoßungseffekt entsteht. Dieser Wirkungsmechanismus wird häufig zur Vermeidung bzw. zur Abschwächung von Co-Flokkulationen verwendet. Diese kann auftreten, wenn zwei oder mehr Füllstoffe zeitgleich in das Lacksystem eingebracht werden sollen. Es

kommt zu Wechselwirkungen zwischen den beiden Partikeln und dadurch zu einer unerwünschten Zusammenballung bzw. Flokkulatbildung.

Für die durchgeführten Tests standen drei Additive dieser Gruppe zu Verfügung. Die Ergebnisse der Homogenitätsüberprüfung sowie der Partikelanalyse sind in Tabelle 6.7 gegenübergestellt.

Tabelle 6.7: μ RFA Ti-Elementverteilungsbilder von drei Netz- und Dispergieradditiven, deren Wirkung auf einer Kombination aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung beruht.

Mit Angaben zu den RSD-Werten sowie der Flokkulatanzahl und -größe; Applikation mit einem 30 μ m-Rakel auf eine Polyesterfolie. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Additiv	DISPERBYK-161	DISPERBYK-167	BYK-9076
Elementverteilungsbild			
RSD in % \pm MU	13.5 \pm 0.6	13.8 \pm 0.6	10.7 \pm 0.5
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μ m)	24 (292 \pm 166)	26 (177 \pm 35)	20 (163 \pm 28)

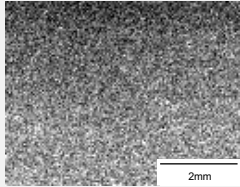
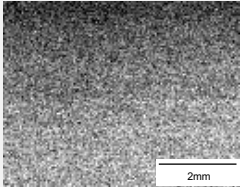
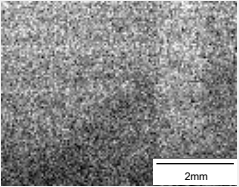
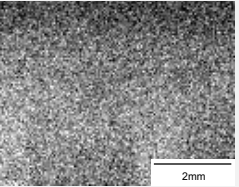
Die Analysen der Schichten mit den Additiven *DISPERBYK-161* und *-167* wiesen ähnliche Ergebnisse, jedoch völlig unterschiedliche Bildstrukturen auf. Auch war die Anzahl der Flokkulate ähnlich hoch, jedoch unterschied sich die Größe der Flokkulate erheblich. Die Flokkulate der Probe mit *DISPERBYK-161* sind deutlich größer, wohingegen die Flokkulate mit *DISPERBYK-167* kleiner und feiner verteilt waren. Daher wäre allein unter diesen Faktoren das Additiv *DISPERBYK-167* dem *DISPERBYK-161* vorzuziehen. Werden die erhaltenen Werte noch mit denen des Standardadditivs verglichen, zeigten beide Additive eine Verschlechterung der Homogenität (Zunahme des RSD-Werts) sowie eine Zunahme der Flokkulatanzahl. Die Additive *DISPERBYK-161* und *DISPERBYK-167* zeigten zwar vergleichbare RSD-Werte auf, jedoch unterschieden sie sich hinsichtlich ihrer Flokkulatgröße beachtlich. Die Flokkulate der Schicht mit *DISPERBYK-161* wiesen Flokkulate mit einem mittleren *Feret*-Durchmesser von 292 μ m auf, wohin gegen die Flokkulate für das Additiv *DISPERBYK-167* nur einen mittleren *Feret*-Durchmesser von 177 μ m aufzeigten. Jedoch spiegelt sich dieser Unterschied nicht in dem ermittelten RSD-Wert wider. Unter Einbezug sowohl des RSD-Wertes als auch der Flokkulatanzahl konnte eine Verschlechterung der Gesamthomogenität festgestellt werden. Für eine gute Homogenität ist neben einem geringen RSD-Wert ebenfalls eine geringe Flokkulatanzahl und -größe notwendig.

Dieser Vergleich zeigte deutlich, dass neben der Betrachtung des RSD-Werts ebenfalls die Anzahl der Flokkulate sowie deren Größe in die Betrachtung der Homogenität miteinbezogen werden sollte. Bei der alleinigen Betrachtung des RSD-Werts würden in diesem Falle ggf. fehlerhafte Rückschlüsse auf die homogene Verteilung des Füllstoffes gezogen werden.

Auffällig war, dass es bei allen drei getesteten Additiven zu einer inhomogeneren Verteilung des Füllstoffes gekommen ist. Dies kann z.B. damit erklärt werden, dass, wie oben beschrieben, die Additive für die Abschwächung der Co-Flokkulation entwickelt wurden. Da es sich bei dem getesteten System jedoch um ein Monofüllstoffsystem handelte, kann es hier zu unerwünschten Nebenreaktionen gekommen sein. Daher ist es möglich, dass einer der beiden Abstoßungseffekte nicht seine volle Wirksamkeit entfalten konnte, da kein zweiter Füllstoff, mit z.B. einer anderen Oberflächenladung, vorhanden war. Zudem ist auch bei diesen Additiven die genaue Zusammensetzung nicht bekannt, daher können auch an dieser Stelle Reaktionen mit dem Bindemittel oder einem der weiteren eingesetzten Additive nicht ausgeschlossen werden.

In die letzte Gruppe der erprobten Additive fallen solche, die für die Herstellung von Pigmentkonzentraten Anwendung finden und für welche keine weiteren Angaben der Stabilisierungsart vorlagen. Da die letztlich applizierte Lackformulierung aus einem Füllstoffkonzentrat angesetzt wird, sollte erprobt werden, ob diese Additive einen positiven Einfluss auf die Homogenität haben. Des Weiteren sollte mit diesen Testdurchläufen erprobt werden, ob die Additive für die Herstellung von polymeren Schichten mit einem hohen Füllstoffanteil geeignet wären. In Tabelle 6.8 sind die erhaltenen Ergebnisse (RSD-Wert, Flokkulanzahl und -größe) gegenübergestellt.

Tabelle 6.8: μ RFA Ti-Elementverteilungsbilder von Additiven für die Pigmentkonzentratherstellung. Angegeben sind die RSD-Werte, die Flokkulanzahl und -größe; Applikation mit einem 30 μ m-Rakel. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Additiv	DISPERBYK-2009	DISPERBYK-2013	DISPERBYK-2118	DISPERPLAST-1150
Elementverteilungsbild				
RSD in % \pm MU	8.3 \pm 0.4	8.1 \pm 0.3	8.4 \pm 0.4	7.9 \pm 0.3
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Ferret-Durchmesser $\pm \sigma$ in μ m)	20 (167 \pm 32)	22 (197 \pm 50)	21 (186 \pm 55)	33 (179 \pm 52)

Keines der getesteten Additive zeigte eine deutliche Verbesserung, jedoch auch keine Verschlechterung der Homogenität. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass es zu einer Zunahme der Flokkulate bei der Verwendung von *DISPERPLAST-1150* gekommen ist. Dies

kann ggf. auf das vom Hersteller vorgesehene eigentliche Einsatzgebiet zurückgeführt werden. Nach Herstellerangaben ist das Additiv für die Verwendung in PVC und Thermoplasten geeignet. Zudem soll durch den Additiveinsatz eine besser pigmentierte Paste hergestellt werden können. Das verwendete Lacksystem stellte jedoch keine Paste, sondern ein weniger viskoses System dar. Dies könnte dazu geführt haben, dass das Additiv nicht vollständig bzw. nicht wie gewünscht gewirkt hat, so dass Wechselwirkungen des Additivs mit dem Bindemittel möglich sind, wodurch ggf. nicht alle Füllstoffteilchen vollständig von dem Additiv umhüllt wurden.

Wie bereits bei den weiteren getesteten Additiven ist auch hier die genaue Zusammensetzung nicht bekannt, daher konnten nur Vermutungen über die Ursachen für Verschlechterungen oder Verbesserungen angestellt werden.

6.3 Bestimmung der realen Konzentration

Zu der weiteren Charakterisierung der polymeren Schichten zählte die Bestimmung der realen Titan-Konzentration in dem Polymersystem. Hierbei wurde auf die Bestimmung mittels Thermogravimetrischer Analyse zurückge-

griffen. Dieses Analyseverfahren wurde gewählt, da das TiO_2 -Nanopulver nicht mittels Mikrowellendruckaufschluss in Lösung gebracht und im Anschluss mittels ICP-OES analysiert werden konnte. Es wurden unterschiedliche Mikrowellendruckaufschlüsse mit einer Kombination aus Salpetersäure (HNO_3) und Flußsäure

(HF) sowie mit Königswasser und Schwefelsäure (H_2SO_4) durchgeführt. Bei einer Kombination von HNO_3 und HF entstehen bei dem Aufschluss flüchtige Titanverbindungen, die bei einer anschließenden spektroskopischen Analyse zu Minderbefunden führen würden. Bei allen durchgeführten Verfahren konnte kein vollständiger Aufschluss erzielt werden. Es verblieb immer ein weißer feinkörniger Feststoff in der Aufschlusslösung. Testweise wurde der Lösungsüberstand einer Königswasser-Aufschlusslösung abgedampft und der Rückstand mittels μRFA untersucht. Diese Analyse zeigte, dass es sich bei dem weißen Feststoff um Titandioxid handelte. Zusätzlich zu der qualitativen Analyse wurde ebenfalls eine Quantifizierung über das Fundamentalparametermodell vorgenommen. Das RFA-Spektrum der Rückstandsanalyse ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Dargestellt ist ein Ausschnitt des erhaltenen Energiespektrums (0 – 7 kV). In diesem Energiebereich können sowohl die K-Linien des Titans als auch die K-Linien von Rhodium detektiert werden. In der eingesetzten μRFA wird für die Anregung eine Rhodium-Röntgenröhre verwendet. Hiermit kann das Rh-Signal im Spektrum begründet werden und konnte daher von der Quantifizierung ausgeschlossen werden. In

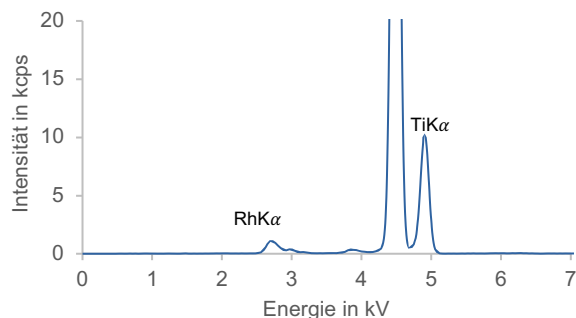


Abbildung 6.9: RFA-Spektrum eines Aufschlussrückstands nach dem trocknen.

der Quantifizierung wurde der Elementgehalt (Titan) bestimmt. Es wäre jedoch ebenfalls eine Auswertung als Oxid (TiO_2) möglich gewesen.

Aus den oben dargestellten Gründen musste eine Alternative für die Elementbestimmung in dem Polymer gewählt werden. Hierfür bot sich die Thermogravimetrische Analyse (TGA) an. Um die optimalen Messbedingungen zu erhalten wurden am Beispiel einer Lackformulierung unterschiedliche Herangehensweisen erprobt. Hierbei wurden die Heizrate, die maximale Ofentemperatur sowie der Zustand der Probe variiert. Die Proben wurden entweder flüssig oder fest analysiert. Wurde eine feste Probe analysiert, so wurde eine applizierte Schicht von der Polyesterfolie entfernt und in dünne Streifen geschnitten. Es wurden zwei Heizraten ($5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ und $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) sowie zwei unterschiedliche Endtemperaturen ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) untersucht. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

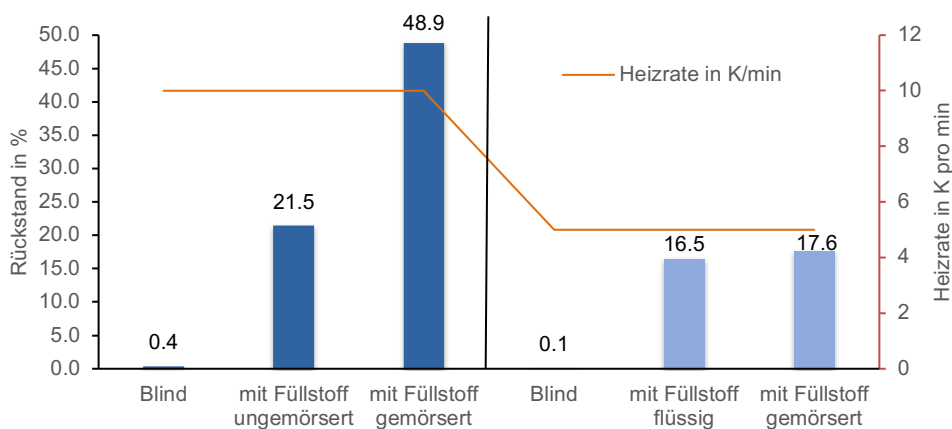


Abbildung 6.10: Darstellung der Erprobung unterschiedlicher Heizraten und Endtemperaturen der TGA-Rückstandsanalyse titanhaltiger Polymerproben und Blindproben.

Ein Vorteil der hier untersuchten Proben bestand darin, dass aufgrund des Herstellungsprozesses eine ungefähre Angabe über den Titandioxidgehalt getätigt werden konnte. Daher konnte eine Abschätzung über die Effektivität der Messparameter vorgenommen werden. Das Analyseergebnis der Messung mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Maximaltemperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer flüssigen Probe wies die geringsten Abweichungen zu dem berechneten Wert auf. Bei den Rückständen der festen füllstoffhaltigen Proben konnte bereits durch eine optische Prüfung vermutet werden, dass es während der TG-Analyse nur zu einer unvollständigen Verbrennung gekommen ist. Um die erhaltenen Ergebnisse zu bestätigen, wurden die TG-Rückstände sowohl einer flüssigen Probe als auch einer festen Probe mittels REM-EDX analysiert. Bei der Probenpräparation wurden die Rückstände mittels eines Silberlackes auf dem Probenträger fixiert um mögliche Fehlinterpretationen aufgrund eines Kohlenstoffpads zu vermeiden. Im Anschluss wurden die präparierten Proben mittels *Sputter Coater* mit einer dünnen Goldschicht bedampft um die Leitfähigkeit der Proben zu gewährleisten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.9 dargestellt.

Tabelle 6.9: Bestimmung der Elementgehalte der TG-Rückstände mittels REM-EDX.

Analyse einer festen gemörserten und einer flüssigen Probe. Auswertung über das Fundamentalparametermodell (20 kV, 400fache Vergrößerung, WD 10 mm, Messzeit: 600 s)

Elemente	Rückstand der flüssigen Probe	Rückstand der festen, gemörserten Probe
	Normierter Gehalte in Gew% $\pm \sigma$	Normierter Gehalte in Gew% $\pm \sigma$
Titan	79.1 \pm 2.7	52.2 \pm 1.5
Sauerstoff	n.d.	21.1 \pm 2.5
Gold	22.7 \pm 0.9	20.8 \pm 0.6
Chlor	0.8 \pm 0.1	1.6 \pm 0.6
Silber	1.9 \pm 0.1	0.7 \pm 0.1
Kohlenstoff	1.0 \pm 0.3	3.5 \pm 0.6
Aluminium	1.6 \pm 0.1	n.d.

n.d. = nicht detektiert

Der erhöhte Kohlenstoffanteil, der festen nicht gemörserten Probe wies auf eine unvollständige Verbrennung dieser Probe in der TGA hin. Eine Ursache hierfür ist in dem Aggregatzustand der Probe zu sehen. Eine flüssige Probe bedeckt den Boden des Analysengefäßes besser als die dünnen Streifen einer festen Probe. Durch die bessere Bedeckung des Probenriegels kommt es zu einem besseren Wärmeübertrag, der die Verbrennung des Probenmaterials begünstigt. Die weiteren nachgewiesenen Elemente Gold, Silber und Chlor können auf die Probenpräparation zurückgeführt werden. Des Weiteren wurde ein Blindwert bestimmt um ausschließen zu können, dass das Kohlenstoffsignal durch eine Verunreinigung o.ä. hervorgerufen wurde.

Auf Grundlage der durchgeführten Versuche wurde entschieden, dass die titanhaltigen polymeren Lacksysteme bei einer Heizrate von 5 K · min⁻¹, bis zu einer Temperatur von 1000 °C mittels TGA zu analysieren sind. Die erhaltenen TGA-Ergebnisse sind im Folgenden vergleichend zu den berechneten Gehalten dargestellt (Tabelle 6.10).

Tabelle 6.10: Übersicht der Ergebnisse der TGA-Rückstandsanalysen titanhaltiger Proben.

Vergleich zwischen den ermittelten und den berechneten Titangehalten in der Lackformulierung mit unterschiedlichen Netz- und Dispergieradditiven. (Einwaage ca. 50 mg; n = 3)

Probe	Ermittelter Ti-Gehalt $\pm \sigma$ (theoretischer Ti-Gehalt) in %
DISPERBYK-108	2.5 \pm 9.0 (2.00)
DISPERBYK-111	2.7 \pm 10.7 (2.02)
DISPERBYK-145	n.a. (2.00)
DISPERBYK-180	2.8 \pm 9.0 (2.00)
DISPERBYK-192	2.7 \pm 2.9 (2.11)
BYKJET-9142	2.5 \pm 13.5 (2.04)
BYK-9076	2.8 \pm 9.6 (2.02)
DISPERBYK-161	2.8 \pm 7.0 (2.01)
DISPERBYK-167	n.a. (2.00)
DISPERBYK-2009	2.8 \pm 8.2 (2.00)
DISPERBYK-2013	2.8 \pm 5.8 (2.00)
DISPERBYK-2118	2.5 \pm 5.8 (1.98)
DISPERPLAST-1150	2.6 \pm 10.0 (2.01)

*n.a. = nicht auswertbar

Die Proben der Lackformulierungen mit *DISPERBYK-145* und *DISPERBYK-167* konnten nicht mittels TGA analysiert werden, da es während der Analyse zu einem extremen Anstieg der Temperatur innerhalb des TG-Ofens gekommen ist. Aus Sicherheitsgründen mussten die Analysen abgebrochen werden. Da dieses Verhalten allein bei diesen beiden Additiven beobachtet werden konnte, kann eine Reaktion der Additive auf die hohe Temperatur vermutet werden.

In der Tabelle ist ersichtlich, dass die mittels TGA festgestellten Gehalte im Vergleich zu den berechneten Gehalten erhöht waren. Für eine Einordnung der Messergebnisse müssen ebenfalls die Messunsicherheiten der TGA mit einbezogen werden. So wies die Mikrowaage der verwendeten TGA eine Messunsicherheit von 5 % der Einwaage auf. Hierdurch kann es u.a. zu den erhöhten Gehalten gekommen sein. Einen weiteren Unsicherheitsfaktor stellte die Probenpräparation der flüssigen Lacksysteme dar. Zwar wurden diese vor der Einwaage sorgfältig mittels UltraTurrax[®] dispergiert, da jedoch die Probe aus dem unteren bzw. mittleren Bereich des UltraTurrax[®]-Gefäßes entnommen wurde, kann es hier aufgrund des Absetzverhaltens der Nanopartikel zu einer Aufkonzentration des Füllstoffes gekommen sein. Weiterhin müssten die Rückstände hinsichtlich z.B. ihres Kohlenstoffgehaltes oder weiterer Schwefelverbindungen, die durch die Lackadditive in das System eingetragen werden, näher analysiert werden. Des Weiteren sollte die TG-Analyse direkt anschließend zur Probenpräparation durchgeführt werden, um mögliche Sedimentationsprozesse zu minimieren. Hierfür könnte z.B. eine Untersuchung mittels der Elementaranalyse durchgeführt werden. Dies war mit den erhaltenen Rückständen aufgrund der sehr geringen Rückstandsmengen (≤ 0.5 mg) jedoch nicht möglich. In der vorgestellten Analyse mittels REM-EDX konnten keine nennenswerten Signale für Kohlenstoff oder Schwefel festgestellt werden. Jedoch liegen die Nachweisgrenzen für Kohlenstoff mittels EDX-Analyse bei ca. 0.5 Gew% - 1 Gew% (stark matrixabhängig) [106]. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass Kohlenstoff oder Schwefel in den Rückständen vorhanden war, jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

Es konnte durch die vorgestellte Methode jedoch gezeigt werden, dass die TGA eine alternative Methode zur Bestimmung des Füllstoffgehaltes darstellt und diese das Potential für eine Weiterentwicklung hat. Ferner handelt es sich bei der TGA um eine Absolutmethode. Ebenso entfallen weitere Fehlerquellen, wie z.B. Verunreinigungen der Gefäße sowie Verdünnungsfehler nach dem Aufschluss oder Minderbefunde aufgrund der auftretenden Bildung leichtflüchtiger Fluorverbindungen. Von Nachteil ist jedoch die vergleichsweise lange Messzeit der Proben, aufgrund des langsamen Temperaturanstiegs während der Analyse.

6.4 Schichtdickenbestimmung

Da die erhaltene Schichtdicke aufgrund von unterschiedlichen physikalischen Faktoren beeinflusst wird, ist es notwendig die erhaltene Schichtdicke zu bestimmen. Hierfür wurden die Schichten nach dem in Kapitel 5 beschriebenen Vorgehen präpariert und mittels digitaler

Lichtmikroskopie analysiert. Beispielhaft wird eine lichtmikroskopische Aufnahme vor (Abbildung 6.11) und nach der Schichtdickenbestimmung dargestellt.

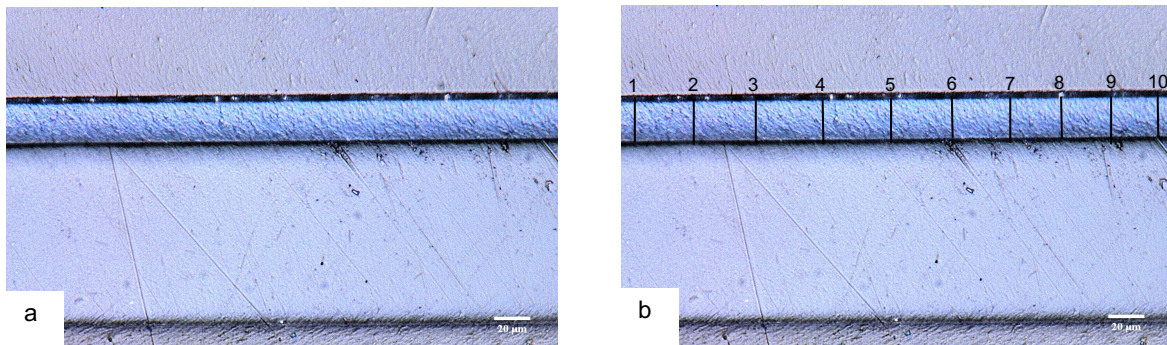


Abbildung 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Lackschicht mit nanopartikulärem Titandioxid ($\omega(\text{Ti}) = 2 \text{ Gew}\%$) und *DISPERBYK-2009* bei einer 1000fachen Vergrößerung. a) Aufnahme vor dem Ausmessen der Schichtdicke mittels IMAGEJ [109] b) Identische lichtmikroskopische Aufnahme nach dem Ausmessen der zehnn Messpunkte in möglichst äquidistanten Abständen über das Sichtfeld.

Die Messwerte wurden wie oben beschrieben statistisch ausgewertet. (Kapitel 5) In Tabelle 6.11 sind die bestimmten Schichtdicken aller Proben der Versuchsreihe dargestellt. Die Einteilung der Schichten nach den entsprechenden Gruppen wurde weiterhin beibehalten.

Tabelle 6.11: Schichtdickenbestimmung mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen der applizierten Titan-Monoschichten.

Die Schichten wurden mit einem 30 µm-Rakel auf eine Polyesterfolie appliziert. ($n = 100$, auf 10 Bildern, in äquidistanten Abständen auf einer 2 cm langen eingebetteten Schicht)

Probe	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$	Wirkungsweise des Additivs
<i>DISPERBYK-108</i>	21.3 ± 0.4	Sterische Hinderung
<i>DISPERBYK-111</i>	22.1 ± 0.2	
<i>DISPERBYK-145</i>	21.6 ± 0.2	
<i>DISPERBYK-180</i>	21.6 ± 0.2	
<i>DISPERBYK-192</i>	14.8 ± 0.2	
<i>BYKJET-9142</i>	21.6 ± 0.3	
<i>BYK-9076</i>	22.3 ± 0.2	Sterische und elektrostatische Stabilisierung
<i>DISPERBYK-161</i>	21.7 ± 0.3	
<i>DISPERBYK-167</i>	14.6 ± 0.2	
<i>DISPERBYK-2009</i>	20.1 ± 0.5	Pigmentkonzentrate
<i>DISPERBYK-2013</i>	20.2 ± 0.4	
<i>DISPERBYK-2118</i>	20.3 ± 0.4	
<i>DISPERPLAST-1150</i>	21.6 ± 0.3	

Alle Schichten, mit Ausnahme der Schichten der Proben *DISPERBYK-192* und *DISPERBYK-167* wiesen ähnliche Schichtdicken auf. Die geringere Schichtdicke der beiden Lackschichten kann vermutlich auf eine Viskositätsänderung der polymeren Mischung aufgrund der eingesetzten Additive zurückgeführt werden. Beide Additive zeichnen sich, neben ihrer stabilisierenden Wirkungsweise ebenfalls durch eine Verringerung der Viskosität aus.

6.5 Zusammenfassung

Mit den durchgeführten Versuchen konnte ein Herstellungsverfahren für polymere Systeme mit nanopartikulärem Titandioxid als festem Füllstoff entwickelt werden. Wie in vorangegangenen Arbeiten, wurde auch für die Herstellung von titanhaltigen Systemen im Vorfeld ein Füllstoffkonzentrat hergestellt, dass im Anschluss auf die entsprechende Konzentration verdünnt wurde. Bei dem Dispersionsprozess sowohl des Konzentrats als auch der Verdünnung, handelte es sich um einen mehrstufigen Prozess sowohl mit dem UltraTurrax® als auch mit der Ultraschallsonde. Für die Entwicklung wurde mit dem bisherigen Standardadditiv, *DISPERBYK-111* gearbeitet. In der Arbeit von DREYER [25] konnte jedoch gezeigt werden, dass Netz- und Dispergieradditive entscheidend zu einer homogenen Verteilung fester Füllstoffe beitragen können. Aus diesem Grund wurden in einem weiteren Schritt unterschiedliche Netz- und Dispergieradditive erprobt. Zusammenfassend sind die RSDs der Graustufenverteilungen der mittels μ RFA ermittelten Elementverteilungsbilder der Proben mit den verschiedenen Netz- und Dispergieradditiven in Abbildung 6.12, in Zusammenhang mit der ermittelten Flokkulanzahl je Schicht, dargestellt.

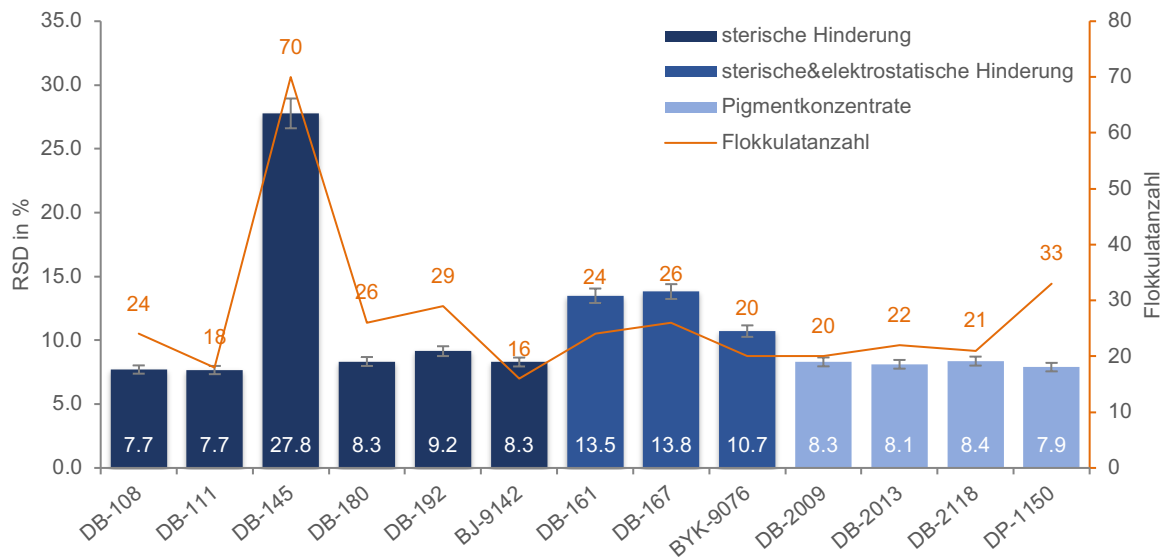


Abbildung 6.12: Gegenüberstellung der relativen Standardabweichungen sowie der Flokkulanzahl der unterschiedlichen getesteten Additivgruppen titanhaltiger Lackformulierungen.

Die RSD-Werte wurden auf Basis der Ti- μ RFA-Elementverteilungsbilder ermittelt. Die linke y-Ordinate gibt die relative Standardabweichung der RFA-Mappings, die rechte y-Ordinate die ermittelte Flokkulanzahl wieder.

Aus den Ergebnissen kann abgelesen werden, dass für die Herstellung von polymeren Schichten mit dem nanopartikulärem Titandioxid, weiterhin das Netz- und Dispergieradditiv *DISPERBYK-111* verwendet werden sollte. Es weist sowohl die homogenste Verteilung als auch die geringste Flokkulanzahl auf. Jedoch wurde aus den Ergebnissen ebenfalls ersichtlich, dass Additive deren Wirkungsweise auf einer elektrostatischen Stabilisierung beruhen, für die Herstellung der Schichten ungeeignet sind. Dies kann wahrscheinlich auf die Wirkungsweise der eingesetzten Additive zurückgeführt werden. Das Anwendungsgebiet der Netz- und Dispergieradditive, die in diese Gruppe eingeteilt wurden, liegt in der Vermeidung

bzw. Abschwächung der Co-Flokkulation. Diese tritt in Systemen mit mehr als einem Füllstoff auf. Da in dem getesteten System jedoch lediglich ein Füllstoff vorlag, kann es zu einer abgeschwächten bzw. behinderten Wirkungsweise der Additive gekommen sein.

Die Netz- und Dispergieradditive, die für die Herstellung von Pigmentkonzentraten Anwendung finden, brachten keine nennenswerte Verbesserung der homogenen Verteilung des Füllstoffes.

In diesem Kapitel konnte des Weiteren eine TGA-Methode zur Bestimmung des Füllstoffgehaltes titanhaltiger Lackformulierungen erfolgreich etabliert werden. Jedoch bedarf diese Methode einer weiteren näheren Betrachtung und einer entsprechenden Validierung. So sollten beispielsweise weitere Analysen wie z.B. eine Elementaranalyse der TGA-Rückstände durchgeführt werden, um auszuschließen, dass die Ursache der im Vergleich zu den berechneten Werten erhöhte Füllstoffgehalt auf noch vorhandenen Kohlenstoff- oder auf Schwefelverbindungen zurückzuführen ist.

Ferner wurde eine Methode der digitalen Bildbearbeitung für die Bestimmung der Flokkulanzanzahl in den Lackschichten vorgestellt. Diese wurde mittels eines Vergleiches von klassisch ausgemessenen Partikelgrößen (REM) und den mittels der digitalen Bildbearbeitung bestimmten Partikelanzahl und -größe bestätigt. Jedoch muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass es sich bei dem durchgeführten Versuch nicht um eine Validierung dieser Methode handelte. Es wird daher empfohlen eine Validierung z.B. mit einem zertifizierten Partikelgrößenstandard durchzuführen.

7 Oberflächenmodifikation von nanopartikulären Füllstoffen

Ziel der durchgeführten Versuche war es, den Einfluss einer Oberflächenmodifizierung der nanopartikulären Füllstoffe auf die homogene Verteilung in dem Lacksystem zu untersuchen. Die Nanopartikel wurden hierbei einer Silanisierung mit sog. *silane coupling agents* unterzogen. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben sind *silane coupling agents* Organosilane. Sie sollten in den durchgeführten Versuchen als Haftvermittler zwischen dem Füllstoff und dem Polymer fungieren. Durch die Anlagerung der organischen Gruppe sollte eine verbesserte Interaktion zwischen Füllstoff und Polymer entstehen. Es wurden zwei Oxide, Titandioxid und Aluminiumoxid, für die Erprobung des Einflusses der Oberflächenmodifizierung auf das Einbringverhalten ausgewählt. Titandioxid ist bereits ein erprobtes Material für die Oberflächenmodifizierung mit *silane coupling agents*. Die verwendete Synthesevorschrift sollte auf das Aluminiumoxid übertragen werden, da dieser Füllstoff in vorangegangenen Versuchen vergleichsweise schlecht in das Polymer eingebracht werden konnte. Des Weiteren konnte DREYER [25] zeigen, dass durch eine Oberflächenmodifizierung die Einbringung eines Füllstoffes positiv beeinflusst werden konnte. In dem Versuch wurden kommerziell verfügbare, oberflächenmodifizierte Al_2O_3 -Nanopartikel in die polymere Matrix eingebracht. Neben den kommerziell verfügbaren Nanopartikeln sollte ebenfalls erprobt werden, wie unterschiedliche *silane coupling agents* die Einbringung in das Polymer beeinflussen.

7.1 Synthese zur Oberflächenmodifikation der Nanopartikeln

7.1.1 Oberflächenmodifizierung von Titandioxid

Die Oberflächenmodifikation von Titandioxid wurde nach einer Vorschrift von ZHAO ET AL. [142] durchgeführt. Es wurde ein kommerzielles Nanopulver mit einer Größe von < 100 nm für die Modifizierung verwendet. ZHAO ET AL. [142] setzten für ihre Versuche zwei gängige *silane coupling agents*, (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan (APTMS) und Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES), (s. Abbildung 7.1) ein. Die Modifizierung wurde u.a. mittels TGA und Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR) überprüft. Sie beschrieben u.a. den Einfluss unterschiedlicher Reaktionszeiten, sowie unterschiedlicher Reaktionstemperaturen auf die Effektivität der Oberflächenmodifizierung. Hierbei stellten sie fest, dass die Reaktionszeit lediglich einen geringen Einfluss auf die Effektivität der Modifizierung hatte und nach vier Stunden keine weitere Verbesserung beobachtet werden konnte. Weiterhin wurde auch das Verhältnis zwischen dem Ausgangsmaterial und dem *silane coupling agent* variiert, wobei lediglich bei der Verwendung von IPTES mit einer steigenden Einsatzmenge des *silane coupling agents* eine Verbesserung beobachtet werden konnte, jedoch nicht bei der Verwendung von APTMS. Dieses kann durch die unten beschriebene Quervernetzung der IPTES-Moleküle begründet werden.

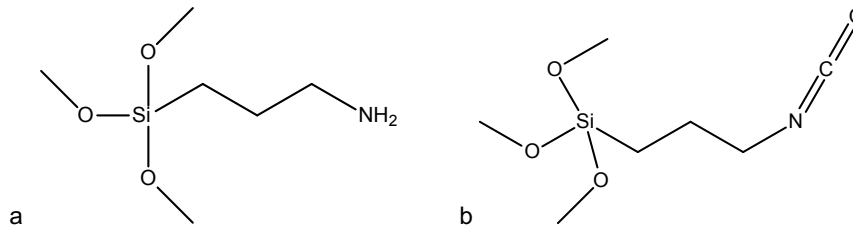


Abbildung 7.1: Strukturformeln der verwendeten *silane coupling agents* a) 3-Aminopropyl-trimethoxysilan (APTMS) und b) Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES).

Die Reaktion kann in drei Teilreaktionen untergliedert werden. In einem ersten Schritt findet eine Hydrolyse der Alkoxysilyl-Einheiten statt. Im Anschluss werden die hydrolysierten Ketten zu Silyl-Ketten kondensiert. Diese Ketten reagieren abschließend unter Wasserabspaltung mit der Oberfläche der Nanopartikel. Es entsteht eine kovalente Bindung an der Materialoberfläche. Das Reaktionsschema ist in Kapitel 3.4.1 dargestellt.

Das verwendete IPTES besitzt eine höhere Reaktivität gegenüber den Hydroxylgruppen als das APTMS. Es finden sowohl Reaktionen zwischen der Oberfläche, als auch zwischen den hydrolysierten Silylestern statt. Daher ist zu erwarten, dass neben der Anlagerung an der Oberfläche auch eine weitere Vernetzung der Silane stattfindet, wodurch eine quervernetzte Struktur aufgebaut werden kann.

Für die Überprüfung der Synthese wurden die TGA zur Bestimmung der prozentuellen Anlagerung an das Nanopulver, die IR- sowie die Raman-Spektroskopie für die Überprüfung der Anlagerung des *silane coupling agents* an die Oberfläche und die RFA und das REM-EDX, zur Bestimmung der Elementgehalte, genutzt. Die Größenbestimmung mittels XRD bzw. TEM konnte nur für das Ausgangsmaterial (unmodifizierte Nanopartikel) sowie für die industriell modifizierten Nanopartikel durchgeführt werden. Für eine Größenbestimmung der modifizierten Partikel stand nicht ausreichend Material zur Verfügung.

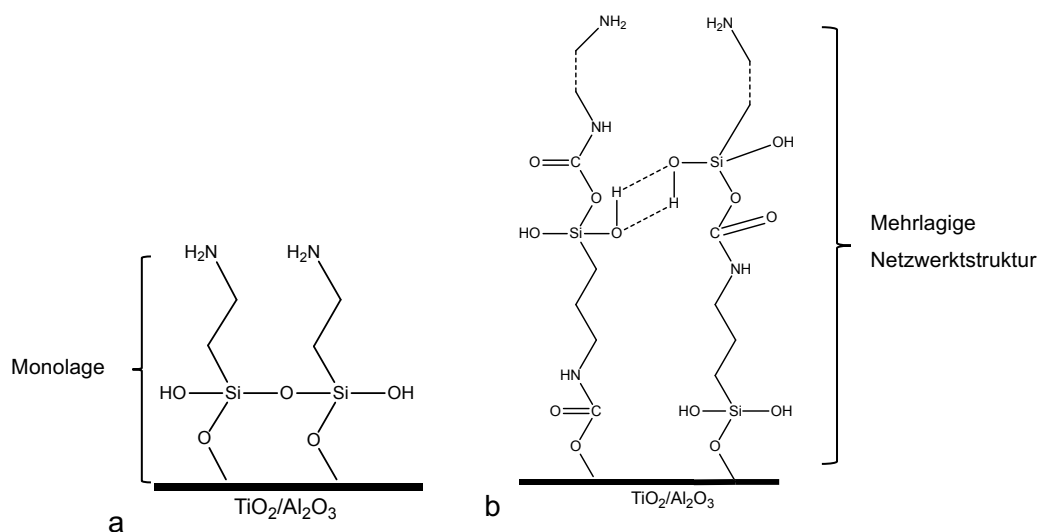


Abbildung 7.2: Darstellung der Anknüpfungsmöglichkeiten beider *silane coupling agents*. a) Oberflächenmodifikation mit APTMS und b) Oberflächenmodifikation mit IPTES. (vgl. ZHAO ET AL. [142])

Synthese

Die Oberflächenmodifikation wurde weitgehend nach der Vorschrift von ZHAO ET AL. [142] durchgeführt. Jedoch wurde die Menge der zu modifizierenden Nanopartikel von 0.5 g auf

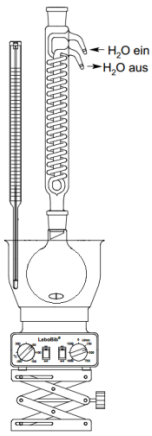


Abbildung 7.4: Aufbau der Rückflussapparatur.

2 g gesteigert. Die Nanopartikel wurden im Anschluss mit 200 mL bidest. Wasser für 40 min im Ultraschallbad (37 Hz, 90 %, RT) dispergiert. Im Anschluss wurden der Suspension 100 % (bezogen auf die Einwaage des Ausgangsmaterials) des jeweiligen *silane coupling agents* hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde entsprechend der Vorschrift für vier Stunden (4 h) bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Um eine ausreichende Probenmenge für die Einbringung in das Polymer zu erhalten, wurden mit jedem *silane coupling agents* mind. zwei Synthesen je 2 g durchgeführt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit kühlte die Reaktionslösung ab und wurde im Anschluss in gereinigte Zentrifugenröhrchen überführt. Darauf folgend wurden die modifizierten Nanopartikel zentrifugiert (30 min, 4500 rpm), sodass die überstehende Reaktionslösung getrennt werden konnte. Abschließend wurden die Nanopartikel alternierend dreimal mit bidest. Wasser und Ethanol p.a. (unvergällt) gewaschen, aufgeschwemmt und im Anschluss erneut zentrifugiert (30 min, 4500 rpm) um ggf. nicht reagierten *silane coupling agent* zu entfernen. Die zentrifugierten Nanopartikel lagerten sich als Pellet im unteren Bereich der Röhrchen ab und wurden durch den Einsatz eines Labor Vortexers und teilweise einer Ultraschallsonde wieder aufgeschwemmt. Nach dem abschließenden Reinigungsschritt mit Ethanol wurden die Partikel 48 h bei 55 °C getrocknet und anschließend im Exsikkator langsam abgekühlt. Hierdurch sollte eine Wasseranlagerung an die modifizierte Oberfläche verhindert werden. Das Syntheschema ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

Optisch konnte bereits nach der vollständigen

Trocknung ein farblicher Unterschied zwischen den Nanopartikeln festgestellt werden. Die modifizierten Nanopartikel wiesen im Vergleich zu den unmodifizierten Partikeln eine gelblichere Färbung auf. Eine mögliche Erklärung kann die unterschiedliche Reflektion des Lichtes sein. Durch die Modifizierung wurden die Oberflächeneigenschaften des Titandioxids verändert, sodass es zu einer Gelbfärbung kommen kann. Nachdem die synthetische Veränderung der Nanopartikeloberflächen durch unterschiedliche analytische, sowohl durch spektroskopische als auch kristallographische, Methoden überprüft wurde, wurden die Nanopartikel als Füllstoff in die polymere Matrix eingebracht. Bei der entsprechenden Charakterisierung

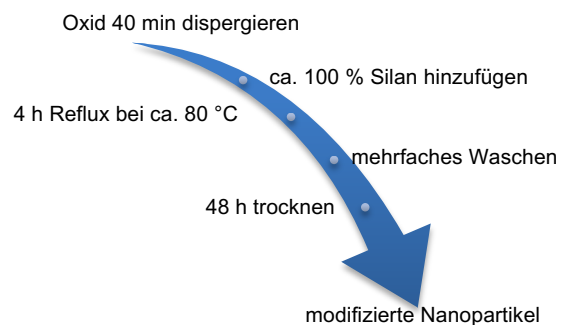


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der notwendigen Schritte der Oberflächenmodifikation.

wurde abschließend der Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die homogene Verteilung des Füllstoffes in der polymeren Matrix überprüft.

7.1.2 Übertrag auf Aluminiumoxid

Neben der Oberflächenmodifizierung von Titandioxid sollte ebenfalls eine Modifizierung von Aluminiumoxid durchgeführt werden. Aufgrund der ähnlichen Oberflächeneigenschaften beider Metalloxide sollte erprobt werden, ob eine erfolgreiche Modifizierung unter identischen Synthesebedingungen möglich war (s.o.). Vergleichbar mit der Modifizierung des Titandioxids wurden ebenfalls mehrere Synthesen mit dem jeweiligen *silane coupling agent* durchgeführt. Mit IPTES wurden zwei Synthesen mit jeweils 2 g Ausgangsmaterial durchgeführt. Da es bei der ersten Synthese mit APTMS jedoch zu Verlusten gekommen ist, musste eine dritte Synthese getätigt werden, um über ausreichend modifiziertes Material für die Herstellung des Füllstoffkonzentrats zu verfügen. Der Erfolg bzw. die Effizienz der Oberflächenmodifizierung wurde mit unterschiedlichen analytischen Methoden (u.a. TGA, IR- und Raman-Spektroskopie) überprüft und die Partikel im Anschluss in die polymere Matrix eingebracht. Die auftretende Farbänderung des Titandioxids konnte bei dem oberflächenmodifizierten Al_2O_3 -Nanopulver nicht beobachtet werden.

7.1.3 Überprüfung der Synthese

Zu den oben genannten analytischen Methoden zur Überprüfung der Oberflächenmodifizierung konnte für eine erste Charakterisierung die Massendifferenz der Nanopartikel vor und nach der Synthese herangezogen werden. Aus der Masse der getrockneten oberflächenmodifizierten Nanopartikel und der Einwaage vor der Modifizierung konnte die Masseneffizienz berechnet werden. (Tabelle 7.1)

Tabelle 7.1: Masseneffizienz des modifizierten TiO_2 -Nanopulvers nach der Trocknung.

Vergleichende Darstellung, vor und nach der Synthese, zur Abschätzung der Effektivität der durchgeführten Oberflächenmodifizierung. I- TiO_2 mit IPTES und A- TiO_2 mit APTMS modifiziertes TiO_2 .

Probenbezeichnung	Masse vor der Modifizierung in g	Masse nach der Modifizierung in g	Masseneffizienz E_g in %
I- TiO_2 -1	2.001	2.152	7.6
I- TiO_2 -2	2.002	2.189	9.4
A- TiO_2 -1	2.002	1.898	-5.2
A- TiO_2 -2	2.003	1.897	-5.3

Die abweichende Masseneffizienz der beiden Synthesen mit IPTES konnte durch einen zusätzlichen Nachspülschritt, welcher erst bei der zweiten Synthese eingeführt wurde, erklärt werden. Nach der Trocknung und Bergung der Nanopartikel der ersten durchgeführten IPTES-Synthese konnte festgestellt werden, dass an den Wandungen der verwendeten Zentrifugenröhrchen Nanopartikel zurückblieben. Um diese ebenfalls bergen zu können, wurden die Röhrchen erneut mit Ethanol ausgespült und die erhaltene Suspension im Anschluss

zentrifugiert und getrocknet. Durch diesen zusätzlichen Reinigungsschritt konnten die Substanzverluste minimiert werden.

Weiterhin fiel bei der Betrachtung der Masseneffizienz auf, dass es im Falle der APTMS-Oberflächenmodifizierung zu einem Massenverlust gekommen ist. Dies entspricht nicht dem erwarteten Massenzuwachs, wie er im Falle einer Anlagerung an die Oberfläche auftreten müsste. Jedoch muss hierbei beachtet werden, dass die Reaktionen der beiden *silane coupling agents* unterschiedliche Oberflächenanlagerungen herbeiführen. Bei der Verwendung von IPTES kommt es neben der Anlagerung an der Oberfläche, ebenfalls zu dem Aufbau einer quervernetzten Struktur zwischen den Molekülen des IPTES. Dies führt zu einem größeren Massenzuwachs als bei APTMS. Weiterhin konnte bei den Reinigungsschritten mit Wasser für die APTMS modifizierten Nanopartikel eine Schaumbildung beobachtet werden. Diese erschwerte im weiteren Verlauf sowohl das Zentrifugieren, als auch das Abtrennen der überstehenden Lösung. Neben der beschriebenen Schaumbildung konnte ebenfalls die Bildung von Agglomeraten der modifizierten Partikel bei der Reinigung mit Ethanol beobachtet werden. Die gebildeten Agglomerate konnten erst unter der Verwendung von Ultraschall, z.B. in Form einer Ultraschallsonde, aufgelöst werden. Die ermittelte Masseneffizienz nach Gewicht des Al_2O_3 -Nanopulvers ist in Tabelle 7.2 dargestellt.

Tabelle 7.2: Masseneffizienz der modifizierten Al_2O_3 -Nanopulver nach der Trocknung.

Vergleichende Darstellung, vor und nach der Synthese, zur Abschätzung der Effektivität der durchgeführten Oberflächenmodifizierung. I- Al_2O_3 mit IPTES und A- Al_2O_3 mit APTMS modifiziertes Al_2O_3 .

Probenbezeichnung	Masse vor der Modifizierung in g	Masse nach der Modifizierung in g	Masseneffizienz E_g in %
I- Al_2O_3 -1	2.002	2.656	32.7
I- Al_2O_3 -2	2.002	2.630	31.3
A- Al_2O_3 -1	2.003	1.126	-43.8
A- Al_2O_3 -2	2.004	1.402	-30.0
A- Al_2O_3 -3	2.002	1.333	-33.4

Wie bereits bei der Oberflächenmodifikation von Titandioxid, konnten bei der Modifizierung von Aluminiumoxid ebenfalls unterschiedliche Masseneffizienzen zwischen IPTES und APTMS beobachtet werden. Wie oben beschrieben, kann dies auf die unterschiedlichen Ausprägungen der Oberflächenmodifizierungen zurückgeführt werden. Des Weiteren konnte ein Unterschied zwischen Titandioxid und Aluminiumoxid bei der Modifizierung mit IPTES festgestellt werden. An die Oberfläche des Aluminiumoxids konnte ca. die 4fache Menge des IPTES angelagert werden. Dies kann u.a. durch die unterschiedliche Größe der beiden verwendeten Ausgangspartikel begründet werden. Das Al_2O_3 -Nanopulver wies nach Herstellerangaben eine Größe von < 50 nm auf, während das verwendete TiO_2 -Nanopulver eine Größe von < 100 nm aufzeigte. Somit besaß das Al_2O_3 -Nanopulver im Vergleich eine größere Oberfläche, die für die Modifizierung zur Verfügung stand. Hierdurch konnte mehr IPTES an

die Oberfläche angelagert werden. Die Partikelgrößen der unmodifizierten Nanopartikel wurden in Kapitel 4 bestimmt und vorgestellt.

7.1.3.1 Thermogravimetrische Analyse

Um die Menge des umgesetzten *silane coupling agent* bestimmen zu können, wurden thermogravimetrische Analysen sowohl der modifizierten als auch der unmodifizierten Nanopartikel durchgeführt. Für eine bessere Übersicht werden auch an dieser Stelle die Ergebnisse der TiO₂- und Al₂O₃-Nanopulver getrennt voneinander betrachtet.

In Abbildung 7.5 sind die Thermogramme des unmodifizierten sowie des oberflächenmodifizierten Titandioxids dargestellt. Für einen einheitlichen Vergleich wird nur der Massenverlust ab 300 °C berücksichtigt, da es bis zu dieser Temperatur zu einer Abspaltung des adsorbierten Wassers kommt. Dieses trägt jedoch nicht zu der eigentlichen Masse des reagierten *silane coupling agents* bei. Um daher ein einheitliches Bild zu gewinnen, werden erst die Massenverluste ab 300 °C dem angelagerten Silan zugeschrieben.

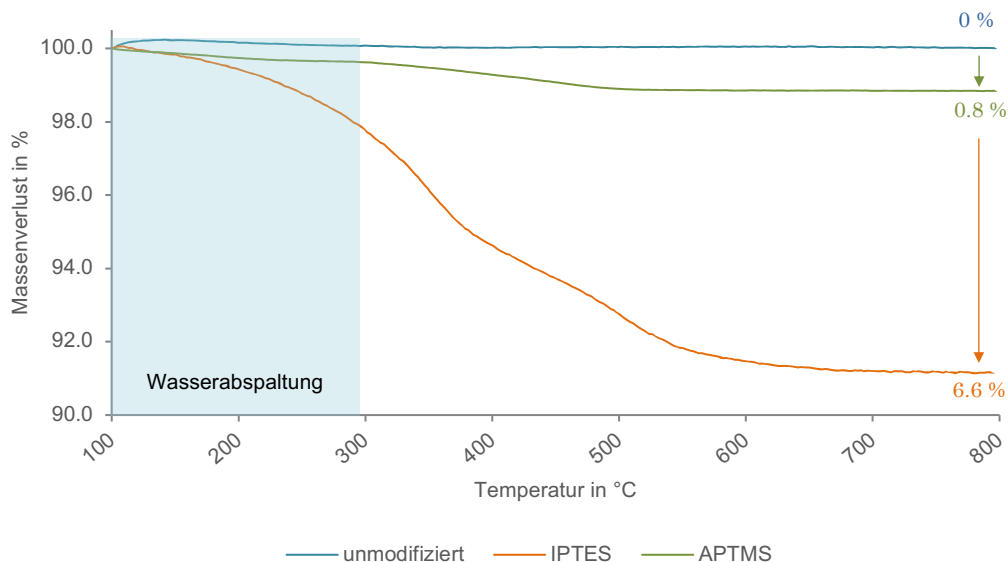


Abbildung 7.5: Thermogramme des oberflächenmodifizierten TiO₂-Nanopulvers.

Analyse bei einer Heizrate von $10^{\circ}\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ im Temperaturbereich von 100 – 800°C für das unmodifizierte (blau), mit IPTES (orange) und mit APTMS (grün) oberflächenmodifizierte TiO₂-Nanopulver. Zwischen 100 °C – 300 °C wird das inter- und intramolekulare Wasser (blauer Kasten) abgespalten. Die angegebenen Pfeile und Werte geben den prozentualen Massenverlust ab 300 °C wieder. (unter Ar-O-Atmosphäre (80 % : 20 %)) (n = 1).

Das Thermogramm der unmodifizierten Nanopartikel zeigte keine Massenveränderung auf. Der leichte Anstieg zu Beginn der Messung konnte auf das Umschalten der Gasversorgung zurückgeführt werden.

Die Thermogramme beider modifizierter Partikel spiegeln die unterschiedlichen Oberflächenreaktionen wider. Für das APTMS modifizierte Titandioxid konnte ein geringerer Massenverlust als für das IPTES modifizierte beobachtet werden. Die Isocyanatgruppe des IPTES ist reaktiver als die Aminogruppe des APTMS sodass es zu der oben beschriebenen Quervernetzung sowie dem Aufbau von mehreren Lagen des Silans auf der Oberfläche gekommen

ist. Hierdurch wurde mehr Masse an die Oberfläche gebunden, wodurch in der TG-Analyse ein größerer Massenverlust beobachtet werden konnte.

Für die IPTES modifizierte Probe konnten in dem Thermogramm zusätzlich zwei Stufen beobachtet werden. Die erste Stufe endete ca. bei 350 °C, diese kann durch eine Kondensation zwischen dem angelagerten Silan und den Oberflächenhydroxiden hervorgerufen worden sein. Ab ca. 400 °C konnte eine weitere Stufe beobachtet werden. Diese wurde vermutlich durch den Abbau der organischen Bestandteile des Silans hervorgerufen. Um jedoch die einzelnen Stufen den jeweiligen Abspaltungen zuordnen zu können, wären weitere Analysen z.B. mittels Pyrolyse-Gaschromatographie (GC) oder einer Kopplung der TGA mit einer hochauflösenden Massenspektrometrie notwendig.

In Tabelle 7.3 sind die Massenverluste aller Titandioxidproben aufgeführt. Da weitere Analysen zur Überprüfung der Synthese durchgeführt werden sollten, konnten lediglich Einfachbestimmungen durchgeführt werden. Bei einer Mehrfachbestimmung hätte nicht mehr ausreichend Material für die Einarbeitung in die polymere Matrix zur Verfügung gestanden, daher sollten die erhaltenen Werte lediglich als Richtwert für die Masseneffizienz angesehen werden.

Es kann jedoch festgehalten werden, dass für die mit IPTMS modifizierten Proben eine höhere Masseneffizienz erreicht werden konnte als für die APTMS modifizierten Partikel. Dies kann durch die oben beschriebene höhere Reaktivität der Isocyanatgruppe bzw. der Quervernetzung des IPTES begründet werden.

Tabelle 7.3: Übersicht über die Gewichtsverluste ab 300 °C der TGA-Messung der TiO₂-Nanopartikel.
10°K · min⁻¹; 100 – 800 °C; Ar-O-Atmosphäre (80 % : 20 %); n = 1

<i>Probe</i>	<i>Massenverlust in % ab 300 °C</i>
<i>Unmod. TiO₂</i>	0
<i>I-TiO₂-1</i>	6.6
<i>I-TiO₂-2</i>	5.8
<i>A-TiO₂-1</i>	0.8
<i>A-TiO₂-2</i>	0.9

n.a. = nicht auswertbar

Ebenso wie für die Syntheseprodukte des Titandioxids beschrieben, wurden die Produkte der Oberflächenmodifizierung des Aluminiumoxids mittels TGA analysiert. In Abbildung 7.6 sind die Thermogramme der unmodifizierten sowie jeweils ein Thermogramm für die mit IPTES und APTMS modifizierten Nanopartikel dargestellt.

Oberflächenmodifikation von nanopartikulären Füllstoffen

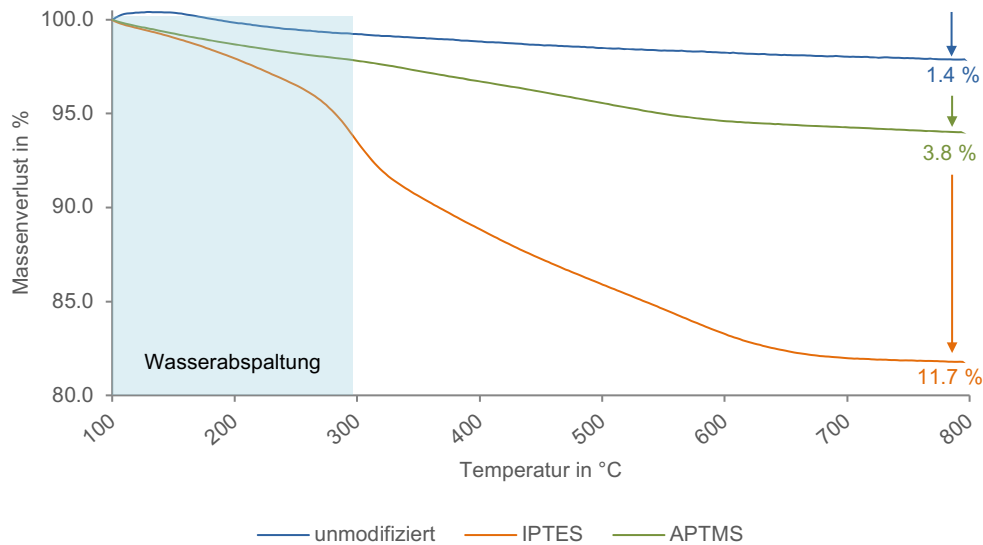


Abbildung 7.6: Thermogramme des oberflächenmodifizierten Al_2O_3 -Nanopulvers.

Analyse bei einer Heizrate von $10^\circ\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ im Temperaturbereich von $100 - 800^\circ\text{C}$ für das unmodifizierte (blau), mit IPTES (orange) und mit APTMS (grün) oberflächenmodifizierte Al_2O_3 -Nanopulver. Zwischen $100^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ wird das inter- und intramolekulare Wasser (blauer Kasten) abgespalten. Die angegebenen Pfeile und Werte geben den prozentualen Massenverlust ab 300°C wieder. (unter Ar-O-Atmosphäre (80 % : 20 %)) ($n = 1$).

Im Gegensatz zum unmodifizierten Titandioxid konnte für das unmodifizierte Aluminiumoxid ebenfalls ein Massenverlust ab 300°C beobachtet werden. Eine mögliche Ursache hierfür kann in der kleineren Partikelgröße des Ausgangsmaterials gesehen werden. Hierdurch stand eine größere Oberfläche nicht nur für die Reaktion mit dem *silane coupling agent* sondern ebenfalls mit Molekülen in der Umgebungsluft zur Verfügung. Diese könnten sich, trotz Lagerung unter Inertgas (Argon) an der Oberfläche angelagert und in der TGA wieder abgelöst haben.

Wie bereits für das Titandioxid zu beobachten war, zeigten die APTMS modifizierten Partikel einen geringeren Massenverlust als die mit IPTES modifizierten. Die Begründung hierfür kann ebenfalls in der höheren Reaktivität der Isocyanatgruppe im Vergleich zu der Amin-Gruppe gesehen werden. In Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse aller TGA-Analysen der Aluminiumoxid-Proben aufgelistet.

Tabelle 7.4: Übersicht über die Gewichtsverluste ab 300°C der TGA-Messung der Al_2O_3 -Nanopartikel. $10^\circ\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; $100 - 800^\circ\text{C}$; Ar-O-Atmosphäre (80 % : 20 %); $n = 1$

Probe	Massenverlust in % ab 300°C
Unmod. Al_2O_3	1.4
I- Al_2O_3 -1	11.7
I- Al_2O_3 -2	11.8
A- Al_2O_3 -1	n.a.
A- Al_2O_3 -2	3.4
A- Al_2O_3 -3	3.8

n.a. = nicht auswertbar

Wie für die Titandioxidproben konnte für jede Probe nur eine Einfachbestimmung durchgeführt werden. Die Messung der ersten Synthese mit APTMS (A-Al₂O₃-1) war fehlerhaft und konnte daher nicht für eine Aussage genutzt werden. Eine Wiederholung der Messung war jedoch aufgrund der geringen Probenmenge nicht möglich.

Des Weiteren konnte für das Aluminiumoxid ebenfalls beobachtet werden, dass der Massenverlust der IPTES-Proben höher war als der der APTMS-Proben. Mögliche Ursachen hierfür wurden oben bereits beschrieben.

Zusätzlich wurde ersichtlich, dass die Massenverluste im Vergleich zu den Titandioxidproben für das IPTES modifizierte Aluminiumoxid doppelt bzw. für die APTMS modifizierten Nanopartikel ca. drei – vierfach so groß waren. Diese Ergebnisse ließen die Schlussfolgerung zu, dass aufgrund des kleineren Partikeldurchmessers mehr Oberflächenplätze für die Reaktion zur Verfügung standen. Jedoch fiel auf, dass der Massenverlust für das APTMS modifizierte Aluminiumoxid im Vergleich zu den IPTES modifizierten Nanopartikeln stärker anstieg. Eine Vermutung, die dies erklären könnte ist, dass es aufgrund der aufgebauten Netzwerkstruktur des IPTES' mit fortschreitender Synthese zu einer sterischen Hinderung kommt, so dass keine weiteren IPTES-Moleküle an die Oberfläche gebunden werden können. Da das APTMS nur monolagig aufgebaut wird, kommt es hierbei nicht zu einer Hinderung, sodass, auch bei einer fortgeschrittenen Synthese noch Moleküle angebonden werden können. Dies könnte den drei- bis vierfach erhöhten Massenverlust erklären. Um diesen Oberflächeneffekt zu belegen sollten oberflächensensitive Messungen, wie z.B. XPS-Analysen durchgeführt werden. Durch diese Methode könnten nähere Aussagen über eventuelle freie OH-Gruppen an der Oberfläche der Nanopartikel getroffen werden.

Um die Partikelgrößenabhängigkeit näher beurteilen zu können, wurden TiO₂-Nanopartikel mit einem Durchmesser von < 21 nm (AEROXIDE® TiO₂ P25) auf identische Weise wie die bereits vorgestellten Nanopartikel oberflächenmodifiziert und mittels TGA analysiert (vgl. 7.1.1). Im Vorfeld wurden die Partikel (T21) mittels TEM hinsichtlich der realen Partikelgröße analysiert. Hierbei wurde eine Partikelgröße von 27.7 ± 1.4 nm festgestellt. Das entsprechende Histogramm der Größenverteilung ist im Anhang dargestellt. In Abbildung 7.7 sind die Thermogramme der mit APTMS und IPTES modifizierten T21 Partikel (< 21 nm) dargestellt.

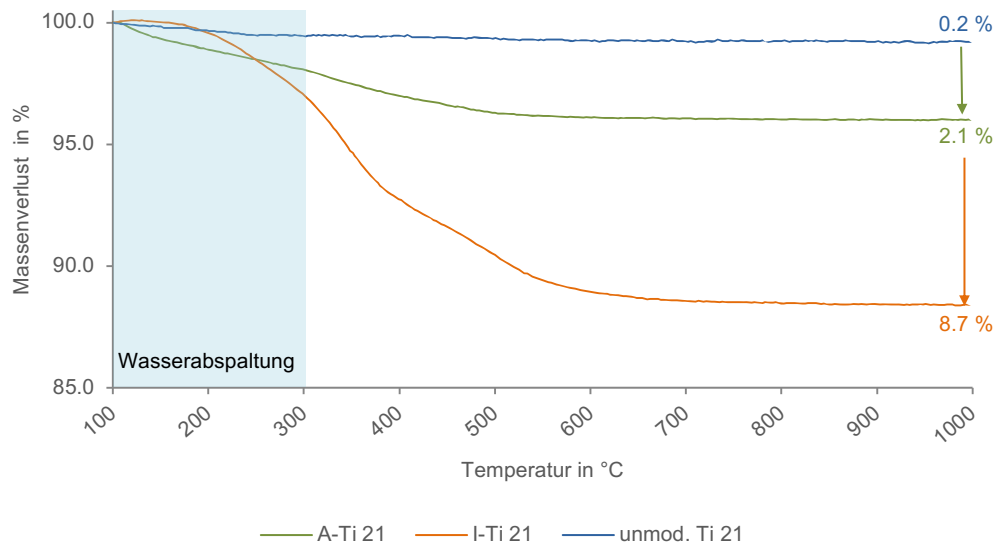


Abbildung 7.7: Thermogramme der oberflächenmodifizierten T21 Nanopartikel (< 21 nm).

Analyse bei einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von 100 – 1000 °C für unmodifizierte (blau), mit IPTES (orange) und mit APTMS (grün) modifizierte T21-Partikel (<21 nm). Zwischen 100 °C – 300 °C kommt es zu einer Abspaltung von inter- und intramolekularem Wasser (blauer Kasten). Die angegebenen Pfeile und Werte geben den Massenverlust ab 300 °C wieder. (Ar-O-Atmosphäre (80 %:20 %)) ($n = 1$).

Bei dem Vergleich der ermittelten Massenverluste der T21-Proben mit den vorher vorgestellten Massenverlusten für das TiO_2 -Nanopulver konnte für das APTMS oberflächenmodifizierte T21 ca. eine 2,5fache Erhöhung des Massenverlustes und damit rückgeschlossen eine 2,5fach größere Menge angebondenes Silan festgestellt werden. Für das mit IPTES oberflächenmodifizierte T21 konnte lediglich eine Steigerung des Massenverlustes von ca. 30 % erzielt werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass 30 % mehr Silan an die Oberfläche gebunden bzw. in die Netzstruktur eingebaut werden konnte. Eben diese ausgeprägte Netzstruktur kann die Ursache für die geringere Steigung der Effizienz sein. Durch diese Struktur kann es zu einer Abdeckung möglicher noch freier OH-Gruppen an der Oberfläche gekommen sein, wodurch diese dann nicht mit dem *silane coupling agent* reagieren konnten. Im Unterschied dazu deckten die Monolagen des APTMS weniger OH-Gruppen der Oberfläche ab, wodurch diese noch frei zugänglich waren. Durch diesen Versuch konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenmodifikation von der Partikelgröße der zu modifizierenden Ausgangspartikel abhängt.

7.1.3.2 Infrarot-Spektroskopie

Neben der oben beschriebenen Masseneffizienz wurden IR-Spektren mit der KBr-Pressling-Methode zur Überprüfung der erfolgreichen Synthese erstellt. Im Folgenden werden die jeweiligen Spektren der Syntheseprodukte beider Metalloxide getrennt voneinander betrachtet. Durch eine Identifizierung der jeweiligen charakteristischen Banden konnten Rückschlüsse auf die Oberflächenmodifikationen geschlossen werden. Weiterhin konnten durch diese Methode Aussagen über die Effizienz der Reinigung nach der Synthese getätigt werden. Je-

weils ein Spektrum des oberflächenmodifizierten und des unmodifizierten Titandioxids sind in Abbildung 7.8 dargestellt und die charakteristischen Banden wurden identifiziert.

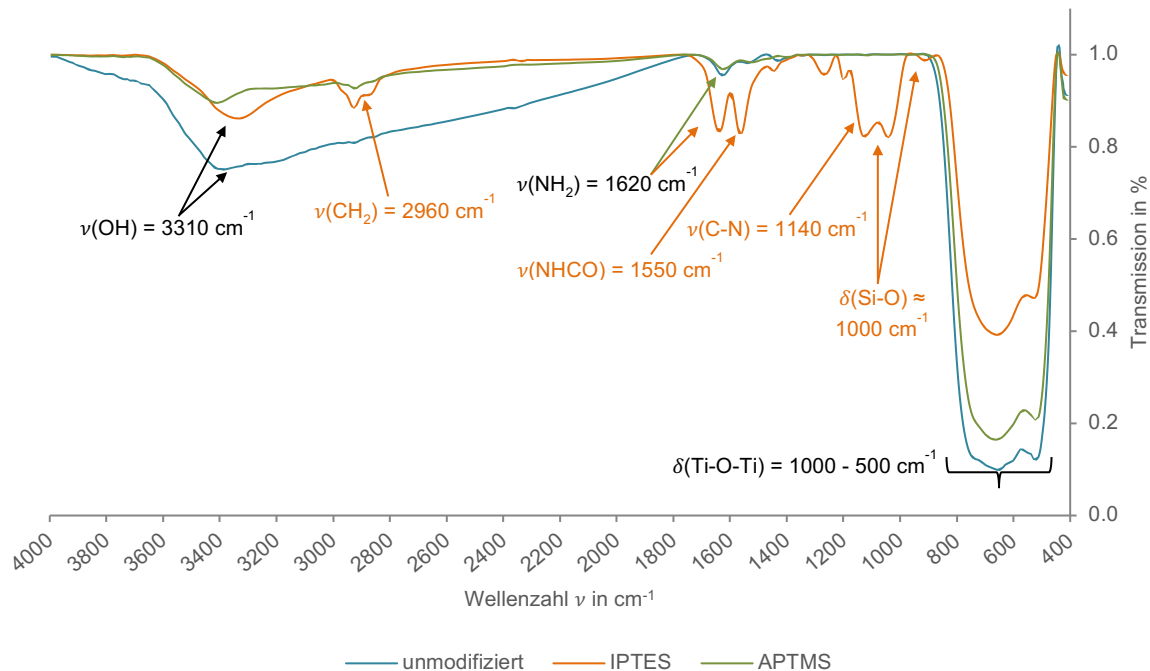


Abbildung 7.8: IR-Spektren von KBr-Presslingen des TiO_2 -Nanopulvers vor und nach der Modifizierung. Unmodifiziertes (blau) und mit IPTES (orange) und APTMS (grün) modifiziertes TiO_2 -Nanopulver, sowie die Zuordnung der charakteristischen IR-Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ). Die erhaltenen Banden wurden mit den Ergebnissen von ZHAO ET AL. [142] und BIENZ [94] abgeglichen. (14 Scans, Auflösung 4 cm^{-1})

Deutlich sichtbar sind in den drei Spektren die Valenzschwingungen der Hydroxid-Gruppe ($\nu(\text{OH}) = 3310 \text{ cm}^{-1}$) sowie die Deformationsschwingung der Titan-Sauerstoff-Titan-Bindung ($\delta(\text{Ti-O-Ti}) = 1000 - 500 \text{ cm}^{-1}$).

Anhand der Spektren der beiden modifizierten Nanopartikel wurde deutlich, dass sowohl die Modifizierung mit APTMS als auch mit IPTES erfolgreich durchgeführt werden konnte. Dies wird durch die charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingungen der funktionellen Gruppen deutlich. Die Spektren der oberflächenmodifizierten Partikel zeigen bei einer Wellenlänge von 2960 cm^{-1} die Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2) = 2960 \text{ cm}^{-1}$). Diese Schwingung ist im Gegensatz zu der APTMS Modifizierung bei der Modifizierung mit IPTES ausgeprägter. Dies kann durch die oben beschriebene Quervernetzung von IPTES begründet werden. Durch die Quervernetzung sind auf der Oberfläche der mit IPTES modifizierten Partikel mehr Methylengruppen vorhanden. Des Weiteren konnten beide Modifizierungen in den Spektren unterschieden werden. Die IPTES Modifizierung wies Valenzschwingungen der Aminogruppe bei 1620 cm^{-1} ($\nu(\text{NH}_2) = 1620 \text{ cm}^{-1}$) sowie Schwingungen der Iso-cyanatgruppe bei 1150 cm^{-1} ($\nu(\text{NHCO}) = 1150 \text{ cm}^{-1}$) nach der Reaktion mit der Oberfläche auf. Des Weiteren konnten auch Deformationsschwingungen der Si-O-Bindung ($\delta(\text{Si-O}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) detektiert werden.

Die Amin-Valenzschwingung der mit APTMS modifizierten Partikel war deutlich schwächer ausgeprägt als die der IPTES Modifizierung. Es war jedoch aufgrund der hohen Transmission des Grundmaterials nicht möglich einen größeren Probenanteil in den *KBr*-Pressling einzubringen. Bei einem größeren Probenanteil wäre der Pressling nicht mehr durchlässig. Auch die Messung mit einer ATR-Zelle konnte die Amin-Schwingung nicht verstärken. Somit war die Überprüfung der APTMS Oberflächenmodifikation erschwert.

Über die IR-Spektroskopie konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die durchgeführten Waschschrte ausreichend waren, um ggf. nicht umgesetzten *silane coupling agent* zu entfernen. Sollte nicht umgesetzter *silane coupling agent* vorhanden sein, so müsste im Falle der IPTES Modifizierung eine Schwingung bei 2260 cm^{-1} ($\delta(\text{NCO}) = 2260\text{ cm}^{-1}$) erkennbar sein. Diese konnte jedoch nicht mehr beobachtet werden.

Es wurde ebenfalls das modifizierte Al_2O_3 -Nanopulver mittels IR-Spektroskopie über die *KBr*-Pressling-Methode analysiert. Hierzu wurden die modifizierten Partikel mit dem unmodifizierten Ausgangsmaterial verglichen (Abbildung 7.9).

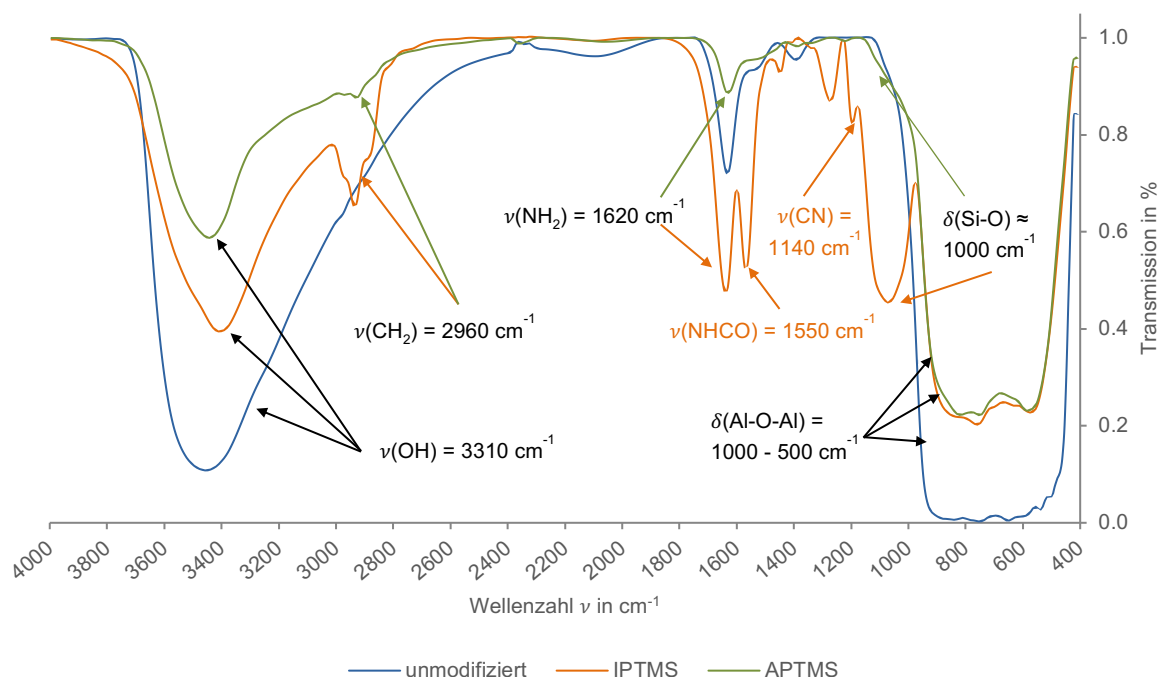


Abbildung 7.9: IR-Spektren von *KBr*-Presslingen des Al_2O_3 -Nanopulvers.

Unmodifiziertes (blau) und mit IPTES (orange) und APTMS (grün) modifiziertes Al_2O_3 -Nanopulver, sowie die Zuordnung der charakteristischen IR-Valenz- (ν) und der Deformationsschwingungen (δ). Die erhaltenen Banden wurden mit den Ergebnissen von ZHAO ET AL. [142] und BIENZ [94] abgeglichen. (14 Scans, Auflösung 4 cm^{-1})

Im Vergleich zu den Spektren des Titandioxids wiesen die Spektren des Aluminiumoxids eine höhere Intensität der einzelnen Banden auf. Dies kann u.a. durch die oben beschriebene höhere Effizienz der Oberflächenmodifikation des Al_2O_3 -Nanopulvers erklärt werden, da in diesem Fall aufgrund des geringeren Partikeldurchmessers eine größere Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung stand. Hierdurch lagen mehr funktionelle Gruppen zur Bandener-

zeugung vor. In den drei Spektren des Aluminiumoxids konnten ebenfalls die metalloxidischen Deformationsschwingungen ((Al-O-Al) = 500 – 1000 cm^{-1}) beobachtet werden. Weiterhin zeigten alle Spektren eine breite Hydroxid-Valenzschwingung ($\nu(\text{OH}) = 3310 \text{ cm}^{-1}$).

Wie bereits beschrieben, sind die Banden der modifizierten Partikel deutlich ausgeprägter als im Falle des Titandioxids. Hierdurch war die Zuordnung der einzelnen Banden erleichtert, wodurch die Überprüfung der durchgeführten Modifizierung verbessert werden konnte.

Für die APTMS oberflächenmodifizierten Partikel konnte sowohl die Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2) = 2960 \text{ cm}^{-1}$) als auch die Valenzschwingung der Amingruppe ($\nu(\text{NH}_2) = 1620 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Ebenfalls konnte in dem Spektrum des APTMS modifizierten Aluminiumoxids die Deformationsschwingung der Si-O-Bindung ($\delta(\text{Si-O}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Diese konnte in dem Spektrum des APTMS modifizierten Titandioxids vermutlich aufgrund der geringen Anbindung nicht detektiert werden. Durch diese Schwingungen konnte der Rückschluss gezogen werden, dass die Oberflächenmodifikation mit APTMS erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Bei der Betrachtung des Spektrums des IPTES oberflächenmodifizierten Aluminiumoxids konnten ebenfalls die Valenzschwingungen der Methylen- und der Amingruppe beobachtet werden. Ferner konnte auch die Valenzschwingung der reagierten Isocyanatgruppe ($\nu(\text{NHCO}) = 1150 \text{ cm}^{-1}$) detektiert werden. Des Weiteren konnte keine Bande für das nicht umgesetzte Isocyanat ($\nu(\text{NCO}) = 2260 \text{ cm}^{-1}$) in dem Spektrum festgestellt werden. Hierdurch konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die Synthese erfolgreich durchgeführt werden konnte als auch die durchgeführten Reinigungsschritte der Nanopartikel ausreichend waren. Ferner konnte ebenfalls die Deformationsschwingung der Si-O-Bindung zugeordnet werden.

7.1.3.3 Raman-Spektroskopie

Neben der IR-Spektroskopie wurde ebenfalls die Raman-Spektroskopie als eine weitere Methode zur Überprüfung der Synthese genutzt. Für die Analysen wurde ein Laser der Wellenlänge 532 nm verwendet. Sowohl die Anzahl der Additionszyklen als auch die Laserleistung wurden für jede Probe so gewählt, dass ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis erhalten wurde. Ein Ziel dieser Analysen lag u.a. darin, die im IR-Spektrum nur schwach abgebildeten Aminschnwingungen kenntlich zu machen, um den Erfolg der Synthese mit APTMS weitergehend zu bestätigen.

In Abbildung 7.10 sind die Raman-Spektren des unmodifizierten Titandioxids und der Nanopartikel nach der Oberflächenmodifizierung dargestellt. Um einzelne Schwingungen deutlicher darstellen zu können, wird in der Abbildung ebenfalls ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums (700 – 3500 cm^{-1} ; Intensität 0 – 3000 counts) dargestellt.

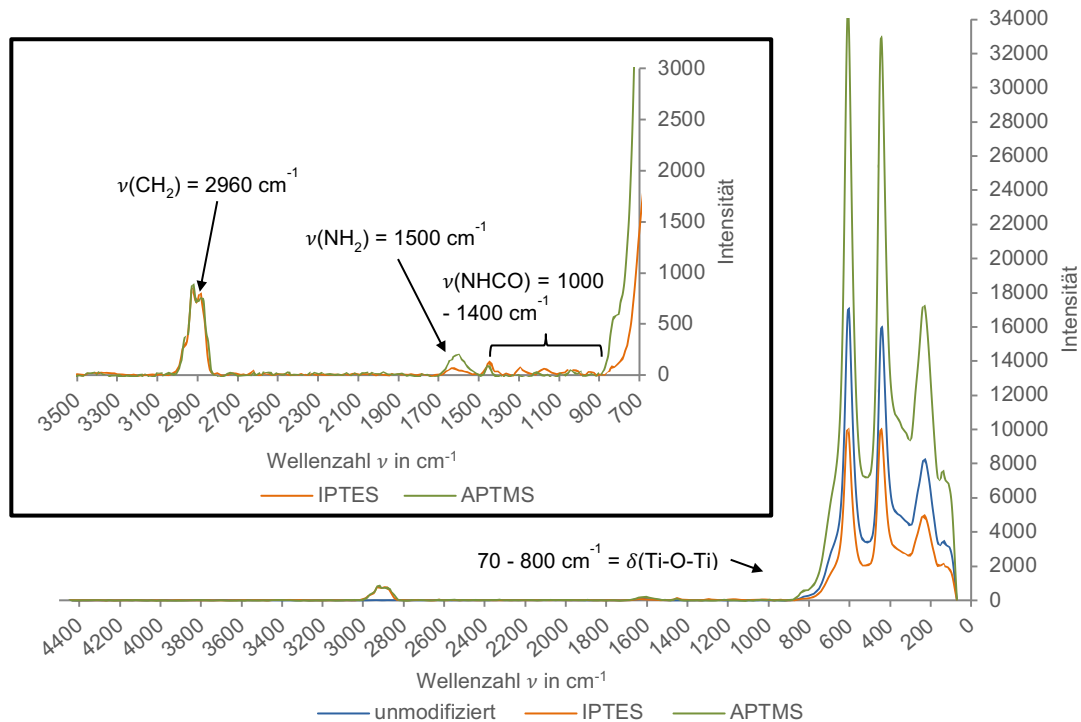


Abbildung 7.10: Ramanspektren des TiO_2 -Nanopulvers mit und ohne Oberflächenmodifizierung.

Unmodifiziertes (blau), und mit IPTES (orange) und APTMS (grün) oberflächenmodifiziertes TiO_2 -Nanopulver, sowie der Zuordnung der charakteristischen Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ). Zusätzlich wurde der Bereich von 700 – 3500 cm^{-1} vergrößert um weniger intensive Schwingungen besser darstellen zu können. (TiO_2 und I- TiO_2 : Auflösung: 9 – 15 cm^{-1} , Leistung: 2 mW, Messzeit: 2 s, Wdh: 10; A- TiO_2 : Auflösung: 9 – 15 cm^{-1} , Leistung: 2 mW, Messzeit: 4 s, Wdh: 25)

Im Vergleich zu den oben dargestellten IR-Spektren (Abbildung 7.8 – 7.9) sind in den Raman-Spektren nur wenige Schwingungen zu beobachten, wodurch die Interpretation erleichtert wurde.

In allen drei dargestellten Spektren war die Deformationsschwingung der Titan-Sauerstoff-Bindung ($\delta(\text{Ti-O}) \approx 70 - 800 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Die unterschiedlich ausgeprägten Intensitäten können durch die variierten Messparameter erklärt werden. Für die Analyse des mit APTMS modifizierten Titandioxids wurde eine höhere Laserleistung bzw. mehrere Additionszyklen für ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis benötigt. Aus diesem Grund können keine quantitativen Aussagen über die einzelnen Intensitäten der jeweiligen Banden getätigt werden.

Neben den metalloxidischen Schwingungen waren für die oberflächenmodifizierten Partikel ebenfalls die Schwingungen der Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2) = 2920 \text{ cm}^{-1}$) nachweisbar. Diese Bande war bereits in dem unvergrößerten Spektrum mit einer deutlich erhöhten Intensität erkennbar. Sowohl die Aminbande ($\nu(\text{NH}_2) = 1500 \text{ cm}^{-1}$) als auch die Schwingung für das Isocyanat ($\nu(\text{NHCO}) = 1000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) waren erst in einer Vergrößerung deutlich erkennbar. Die Valenzschwingung der Amingruppe konnte in dem Spektrum der APTMS oberflächenmodifizierten Partikel intensiver dargestellt werden, als dies für die IR-Spektroskopie der Fall war. Hierdurch war es möglich, die Modifizierung sicher nachzuweisen. Die für die APTMS Probe in der IR-Spektroskopie nur schwach ausgeprägten Banden konnten in der Ra-

man-Spektroskopie, durch die Anpassung der Messparameter, effektiver angeregt werden, so dass höhere Intensitäten erzielt werden konnten.

Die Unterschiede der Analysen konnten ebenso am Beispiel der Isocyanat-Schwingung ($\nu(\text{NHCO}) = 1000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Diese war in der IR-Spektroskopie stärker ausgeprägt, kann im Raman-Spektrum jedoch nur schwach und unter der Vergrößerung identifiziert werden. Die Ursachen hierfür liegen u.a. in der schlechteren Polarisierbarkeit der funktionellen Gruppen. Die Auflösung der Gruppe könnte ggf. durch weitere Anpassungen der Messparameter wie z.B. der Laserleistung oder der Wellenlänge des Lasers verbessert werden. Dennoch konnten anhand der identifizierten Schwingungen Rückschlüsse auf die durchgeführte Oberflächenmodifikation des Titandioxids gezogen werden.

Ergänzend zu den IR-Analysen wurden ebenfalls für das Al_2O_3 Nanopulver Raman-Analysen durchgeführt. Wie oben beschrieben stand hierdurch eine zweite Methode zur Überprüfung der Synthese zur Verfügung. In Abbildung 7.11 sind die Spektren der mit APTMS und IPTES modifizierten Nanopartikel im direkten Vergleich zu dem unmodifizierten Ausgangsmaterial dargestellt.

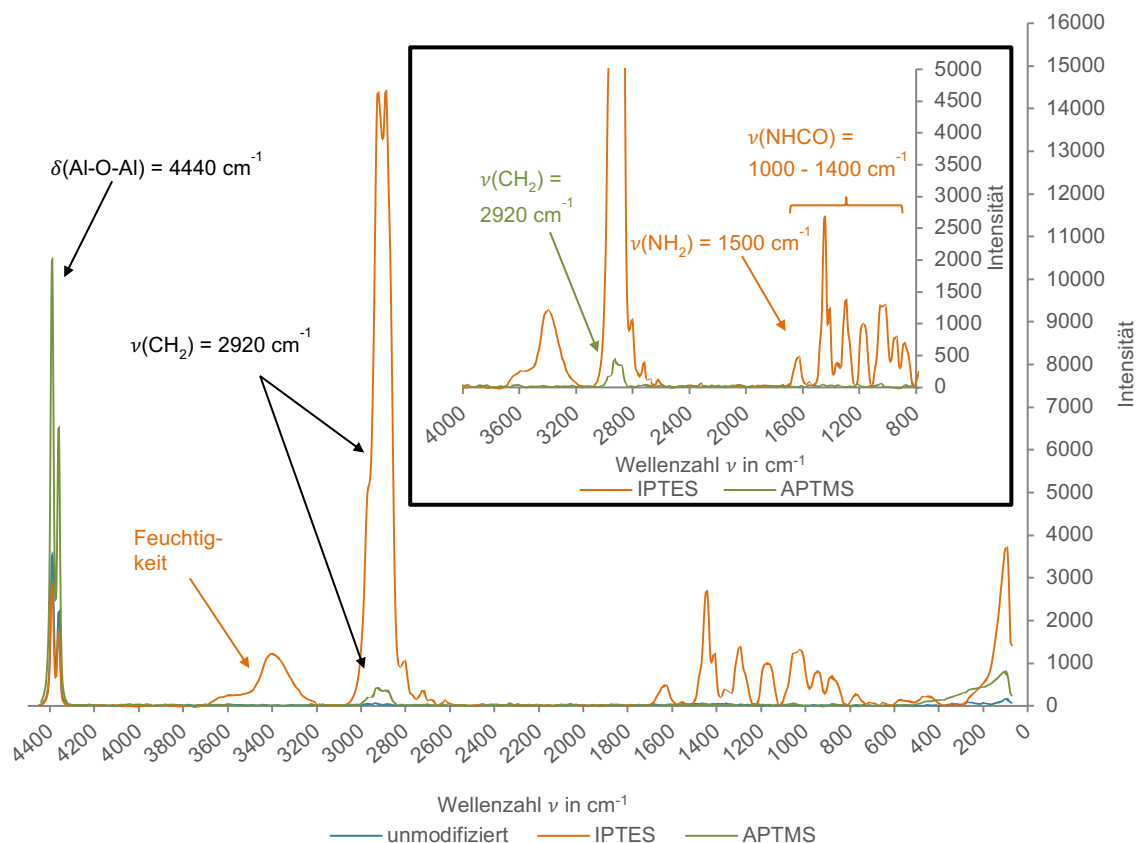


Abbildung 7.11: Ramanspektren des Al_2O_3 -Nanopulvers mit und ohne Oberflächenmodifizierung. Unmodifiziertes (blau), und mit IPTES (orange) und APTMS (grün) oberflächenmodifiziertes Al_2O_3 -Nanopulver, sowie der Zuordnung der charakteristischen Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ). Zusätzlich wurde der Bereich von $800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ vergrößert um weniger intensive Schwingungen besser darstellen zu können. (Al_2O_3 : $9 - 15 \text{ cm}^{-1}$, Leistung: 2 mW Messzeit: 2 s , Wdh.: 50 bzw. $I\text{-Al}_2\text{O}_3\&A\text{-Al}_2\text{O}_3$: $9 - 15 \text{ cm}^{-1}$, Leistung: 5 mW bzw. 2 mW , Messzeit: 2 s , Wdh.: 50)

Wie aus den Spektren deutlich hervorgeht, ist die Signalintensität im Vergleich zum Titandioxid trotz mehrfacher Anpassung der Messparameter schwächer ausgeprägt. Zudem wiesen alle Proben ein erhöhtes Signal-Rausch-Verhältnis auf, sodass alle Messungen, für eine ausreichende Qualität, mit einer erhöhten Laserleistung sowie einer Vielzahl von Additionszyklen durchgeführt werden mussten.

Dennoch können durch die aufgenommenen Spektren Informationen zu den Modifikationen gewonnen bzw. die Oberflächenmodifizierung nachgewiesen werden. In beiden Spektren des modifizierten Aluminiumoxids konnte die Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2) = 2920 \text{ cm}^{-1}$) detektiert werden. Die unterschiedlichen Intensitäten in den Raman-Spektren können im Gegensatz zu denen in der IR-Spektroskopie dargestellten Intensitäten nicht für eine semi-quantitative Aussage genutzt werden, da es z.B. durch eine Erhöhung der Laserleistung zu einem Anstieg der Intensität kommt. Für die Oberflächenmodifikation mit IPTES konnten die Isocyanat-Schwingungen ($\nu(\text{NHCO}) = 1000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Im Gegensatz zu der Analyse des Titandioxids kann diese Schwingung bereits ohne weitere Vergrößerung dargestellt werden. Ebenso kann in dem Spektrum für das IPTES modifizierte Aluminiumoxid die Schwingung der Aminogruppe ($\nu(\text{NH}_2) = 1500 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. Beide Schwingungen konnten in dem Spektrum des unmodifizierten Aluminiumoxids nicht beobachtet werden, sodass der Rückschluss gezogen werden konnte, dass diese Schwingungen durch den angelagerten *silane coupling agent* hervorgerufen wurden.

Ebenfalls sollten die mit APTMS modifizierten Nanopartikel mittels Raman-Spektroskopie überprüft werden. Jedoch konnte in der Analyse die Aminogruppe nicht dargestellt werden. Dies kann u.a. mit der ablaufenden Oberflächenmodifikation begründet werden. Im Gegensatz zum IPTES kommt es zu einer geringeren Anlagerung. Wie oben beschrieben kann jedoch die Schwingung der Methylengruppe beobachtet werden. Diese Schwingung ist ein Hinweis für die erfolgreiche Modifikation. Eine weitere Ursache für die fehlende Ausprägung der Aminogruppe stellt die schlechte Polarisierbarkeit der Gruppe dar.

Neben den bisher beschriebenen Banden konnte für die APTMS Modifizierung eine weitere Schwingung bei 3400 cm^{-1} beobachtet werden. Diese konnte als Feuchtigkeitsbande identifiziert werden. [94]

7.1.3.4 Festkörper- Kernresonanzspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit die Oberflächenmodifikation nachzuweisen, stellte die Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (Festkörper-NMR) dar. Der Vorteil dieser Methode bestand darin, dass die modifizierten Nanopartikel vor der Analyse nicht in Lösung gebracht werden mussten. Daher konnten mit dieser Methode die angebondenen funktionellen Gruppen der Oberflächenmodifikation ohne jedwede Veränderung, z.B. aufgrund des Lösens in einem Lösemittel nachgewiesen werden. Die Messungen wurden an der TECHNISCHEM UNIVERSITÄT BERGAKADEMIE FREIBERG im Institut für Analytische Chemie durchgeführt.

An dieser Stelle werden lediglich die Ergebnisse der IPTES modifizierten Partikel vorgestellt. Die NMR-Spektren der APTMS modifizierten Partikel sind im Anhang aufgeführt. In Abbildung 7.12 sind vergleichend die ^{13}C -Spektren der IPTES Proben des Titandioxids (rot) und des Aluminiumoxids (blau) dargestellt.

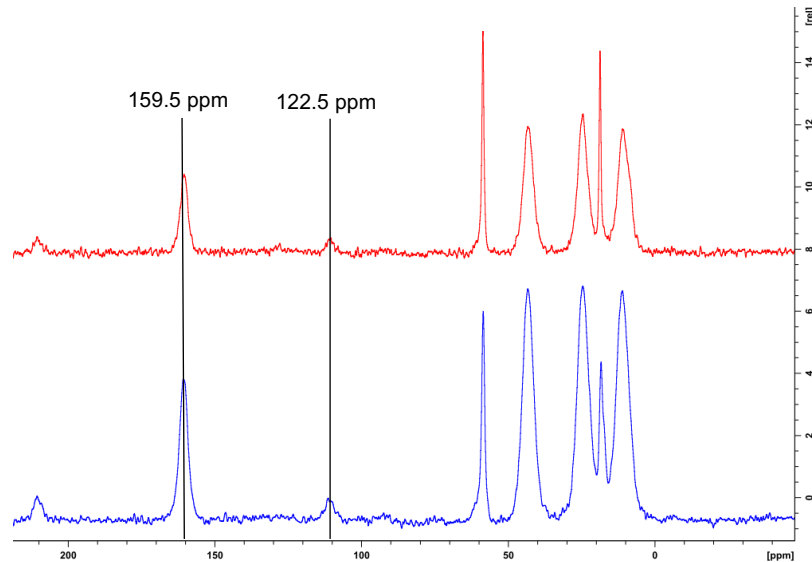


Abbildung 7.12: Festkörper-NMR Spektren der IPTES oberflächenmodifizierten Nanopartikel.

Oben (rot) ^{13}C Spektrum des modifizierten TiO_2 -Nanopulvers. Unten (blau) ^{13}C Spektrum des modifizierten Al_2O_3 -Nanopulvers (25 kHz).

In den Spektren konnten zwei charakteristische Signale, die auf eine erfolgreiche Oberflächenmodifikation hinwiesen, identifiziert werden. Die Isocyanatgruppe ist bei der Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 122.5$ ppm detektierbar. Neben dieser ist in dem Spektrum ebenfalls ein Peak für Carbamid (Harnstoff) bei 159.5 ppm festgestellt worden. Dieser wird, nach dem oben dargestellten Mechanismus der Oberflächenmodifikation, bei der Anlagerung des *silane coupling agents* an die Oberfläche gebunden. Zusätzlich zu dem dargestellten ^{13}C -Spektrum wurde ebenfalls ein ^{29}Si -Spektrum der beiden modifizierten Partikel aufgenommen. Hierbei konnte bei einer Verschiebung von 45 ppm das Signal des eingesetzten Alkoxysilans nachgewiesen werden. Auch dies wies die Anbindung des *silane coupling agents* an die Oberfläche nach.

7.1.3.5 Bestimmung der Elementkonzentration

Ergänzend zu der spektroskopischen Überprüfung der Synthese wurden die Elementgehalte der Syntheseprodukte bestimmt. Hierfür wurden zwei komplementäre festkörperspektroskopische Methoden, RFA und REM-EDX, eingesetzt. Beiden Analysenmethoden liegt für eine Quantifizierung ein Fundamentalparametermodell zu Grunde. Hierdurch konnten die Analysen standardfrei durchgeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden zudem als Grundlage für die Berechnung der Elementkonzentration in der polymeren Matrix verwendet.

Für die RFA-Analyse konnte auf eine vorherige Probenpräparation verzichtet werden, da die pulverförmigen Proben direkt in den Probenhalter überführt und im Anschluss analysiert werden konnten. Je Probe wurden drei Messpunkte analysiert und im Anschluss der Mittel-

wert bestimmt. In Tabelle 7.5 sind die erhaltenen RFA-Ergebnisse des TiO₂-Nanopulvers dargestellt.

Tabelle 7.5: Übersicht der mittels RFA ermittelten Elementkonzentrationen des unmodifizierten und oberflächenmodifizierten TiO₂-Nanopulvers.

Die Quantifizierung erfolgte über das hinterlegte Fundamentalparametermodell. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt. (n = 3)

Probe	Titan in Gew% ± σ	Silizium Gew% ± σ
unmod. TiO ₂	100	n.d.
I-TiO ₂ -1	90.0 ± 2.2	10.0 ± 2.2
I-TiO ₂ -2	90.9 ± 0.8	9.1 ± 0.8
A-TiO ₂ -1	99.0 ± 0.2	0.9 ± 0.2
A-TiO ₂ -2	99.2 ± 0.1	0.8 ± 0.1

n.d. nicht detektiert

Das unmodifizierte Titandioxid wies keine Spuren von Silizium oder weiteren Elementen auf, so dass im Folgenden davon ausgegangen werden kann, dass der detektierte Silizium-Gehalt durch die Modifizierung mit dem *silane coupling agent* erzielt wurde.

Erwartungsgemäß konnte für die IPTES modifizierten Proben ein höherer Silizium-Gehalt festgestellt werden. Ursächlich hierfür ist die Quervernetzungsreaktion des IPTES, wodurch mehr Silizium an der Oberfläche bzw. in der Vernetzung eingebaut werden konnte. Bei der APTMS Synthese fand keine Quervernetzung statt. Des Weiteren waren die ermittelten Elementgehalte für beide durchgeführten Synthesen vergleichbar.

Für die Aluminiumoxidproben wurde in identischer Weise wie oben beschrieben vorgegangen. In Tabelle 7.6 sind die Ergebnisse der RFA-Punktmessungen dargestellt. Für die Quantifizierung wurde je Probe eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Das APTMS modifizierte Al₂O₃-Nanopulver konnte nicht mittels des hinterlegten Fundamentalparametermodells quantifiziert werden. Es wurde zwar sowohl ein Aluminium- als auch ein Siliziumsignal detektiert, jedoch reichte die Auflösung der verwendeten RFA aufgrund der geringen Signalintensität nicht für eine Trennung und damit eine Quantifizierung der Signale aus.

Tabelle 7.6: Übersicht der mittels RFA ermittelten Elementkonzentrationen des unmodifizierten und oberflächenmodifizierten Al₂O₃-Nanopulvers.

Die Quantifizierung erfolgte über das hinterlegte Fundamentalparametermodell. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt. (n = 3)

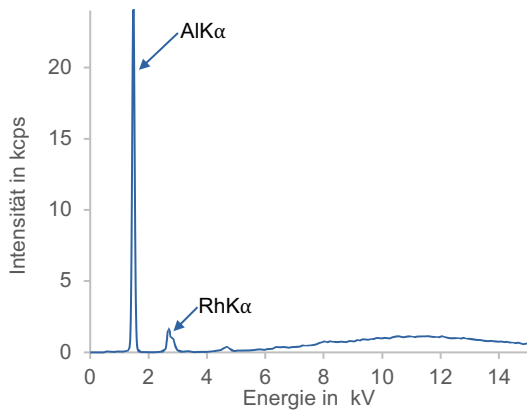
Probe	Aluminium Gew% ± σ	Silizium Gew% ± σ
unmod. Al ₂ O ₃	100	n.d.
I-Al ₂ O ₃ -1	84.0 ± 1.5	16.0 ± 1.5
I-Al ₂ O ₃ -2	83.8 ± 0.8	16.2 ± 0.8
A-Al ₂ O ₃ -1	Nicht quantifizierbar	
A-Al ₂ O ₃ -2	Nicht quantifizierbar	
A-Al ₂ O ₃ -3	Nicht quantifizierbar	

n.d. = nicht detektiert

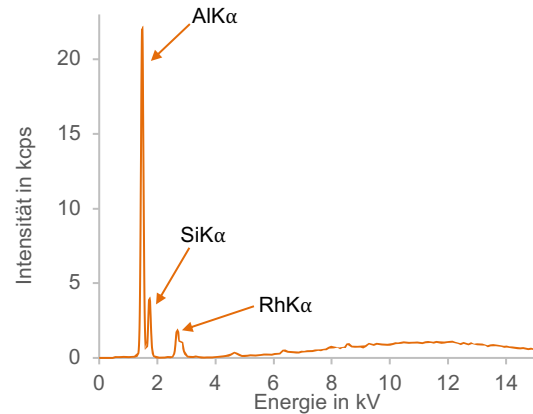
In Abbildung 7.13 a – c sind beispielhaft je ein Spektrum des unmodifizierten und des IPTES und APTMS oberflächenmodifizierten Al₂O₃-Nanopulvers dargestellt, die verdeutlichen, dass

ein Silizium-Signal detektiert wurde, dieses jedoch nicht quantifiziert werden konnte. Eine Ursache hierfür kann die, im Vergleich zu denen der IPTES-Probe, ca. fünffach geringere Intensität des Si-Signals sein.

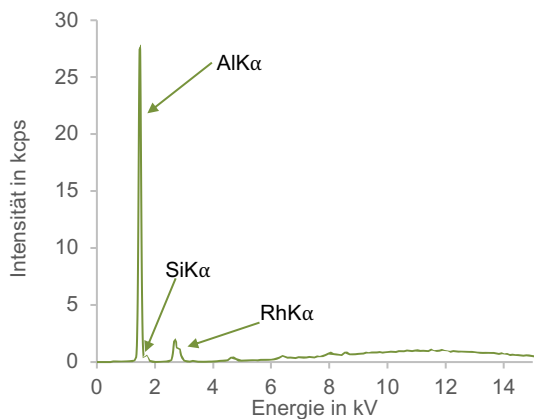
a) unmodifiziert



b) IPTES



c) APTMS



d)

Probe	Si-Intensität (absolut)
I-Al ₂ O ₃	4254
A-Al ₂ O ₃	799

Abbildung 7.13: Gegenüberstellung der erhaltenen RFA-Spektren des Al₂O₃-Nanopulvers mit und ohne Oberflächenmodifizierung.

Das unmodifizierte (a; blau) und mit IPTES (b; orange) und APTMS (c; grün) oberflächenmodifizierte Al₂O₃-Nanopulver sowie den ermittelten absoluten Intensitäten (d) des Silizium-Signals zur Verdeutlichung der Quantifizierungsproblematik. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Ebenso muss beachtet werden, dass die Quantifizierung von Silizium neben Aluminium durch die benachbarten Ordnungszahlen (Al = 13; Si = 14) und den daraus resultierenden ähnlichen Anregungsenergien ($K_{\alpha}(\text{Al}) = 1.5 \text{ kV}$; $K_{\alpha}(\text{Si}) = 1.7 \text{ kV}$) erschwert ist. Diese Ähnlichkeit, in Zusammenhang mit der geringen Intensität, kann die Ursache für die nicht durchführbare Quantifizierung gewesen sein. Des Weiteren weisen beide Elemente aufgrund ihrer geringen Ordnungszahl eine geringe Fluoreszenzausbeute auf.

Um dennoch eine Quantifizierung mittels RFA vornehmen zu können, müsste das Fundamentalparametermodell mathematisch erweitert bzw. umgeschrieben werden. Dies war jedoch nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Zusätzlich könnten Analysen mittels einer WD-RFA durchgeführt werden. Durch die Verbesserte Auflösung ist ggf. eine Quantifizierung möglich.

Wie bereits bei der TG-Analyse gezeigt werden konnte, wird deutlich, dass die IPTES modifizierte Al_2O_3 -Proben mehr *silane coupling agent* an die Oberfläche gebunden haben als die TiO_2 -Proben. Dies bestätigt, dass das Aluminiumoxid aufgrund der geringeren Partikelgröße mehr Oberflächenplätze für die Reaktion mit dem *silane coupling agent* aufwies.

Eine weitere Möglichkeit den Elementgehalt der modifizierten Nanopartikel zu bestimmen, stellte die REM-EDX-Analyse dar. Aufgrund der Anregung mit einem Elektronenstrahl sowie der besseren Auflösung des EDX-Detektors, sollte eine Auflösung der Signale von Aluminium und Silizium auch für die mit APTMS modifizierten Aluminiumoxidpartikel möglich sein. Ferner können mit dem REM-EDX auch Elemente mit einer geringeren Ordnungszahl quantitativ bestimmt werden. Somit könnte z.B. auch Kohlenstoff zur Überprüfung eingesetzt werden, da es aufgrund der Oberflächenreaktion zu einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes kommen müsste.

Die Proben wurden hierbei für die Analyse mit Hilfe eines schnelltrocknenden Silberlacks auf einen Probenträger fixiert. Da die Ausgangsmaterialien, Aluminiumoxid und Titandioxid, nicht bzw. schlecht leitende Eigenschaften besitzen, hätten die Proben mit einer leitenden Schicht z.B. Gold bedampft werden müssen. Da das aufgebrachte Gold jedoch zu störenden Signalen, z.B. Überlagerungen geführt hätte, sind die Analysen im Niedervakuum von 50 Pa durchgeführt worden. Aufgrund der Analyse im Niedervakuum können die erhaltenen Werte für Kohlenstoff und Sauerstoff nicht für die Überprüfung der Synthese herangezogen werden. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden alle Analysen je Element des Ausgangsmaterials bei identischen Messparametern durchgeführt. Die Anregungsspannung konnte je nach Ausgangsmaterial angepasst werden. Ferner wurden bei der Auswertung die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff nicht mit einbezogen, um eine Vergleichbarkeit mit den ermittelten Elementgehalten der RFA-Analyse zu ermöglichen. In den nachfolgenden Tabellen 7.7 – 7.8 sind die Elementgehalte aufgelistet.

Tabelle 7.7: Übersicht der mittels REM-EDX bestimmten Elementkonzentrationen des TiO₂-Nanopulvers.

Unmodifiziertes und mit IPTES (I-TiO₂) und APTMS (A-TiO₂) oberflächenmodifiziertes TiO₂-Nanopulver. Die Quantifizierung erfolgte über das hinterlegte Fundamentalparametermodell. (20 kV; 50 Pa, WD 10 mm, 2000fache Vergrößerung Messzeit: 600 s)

Probe	Titan in Gew% ± σ	Silizium in Gew% ± σ
Unmod. TiO ₂	100	n.d.
I-TiO ₂ -1	95.3 ± 0.3	4.7 ± 0.3
I-TiO ₂ -2	95.7 ± 0.1	4.3 ± 0.1
A-TiO ₂ -1	99.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1
A-TiO ₂ -2	99.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1

n.d. = nicht detektiert

Sowohl mittels RFA als auch mittels REM-EDX konnten für die oberflächenmodifizierten Titandioxidpartikel vergleichbare Elementgehalte bestimmt werden. Es konnte ebenfalls bestätigt werden, dass ein höherer Silizium-Gehalt für die IPTES modifizierten Proben als für die APTMS modifizierten Partikel vorlag.

Das REM-EDX wies ein höheres Auflösungsvermögen der einzelnen Signale auf, wodurch auch der Siliziumgehalt der APTMS modifizierten Aluminiumoxidproben bestimmt werden konnte. Ein Vergleich der Ergebnisse zwischen RFA und REM-EDX konnte lediglich für das IPTMS modifizierte Al₂O₃-Nanopulver vorgenommen werden. Diese Ergebnisse wiesen unter Berücksichtigung der angegebenen Messunsicherheit einem vergleichbaren Elementgehalt auf.

Wie im Falle der Titandioxidproben wiesen auch die Aluminiumoxidproben je nach verwendetem *silane coupling agent* unterschiedliche Siliziumgehalte auf. Beide IPTES modifizierten Aluminiumoxidproben zeigten einen höheren Siliziumgehalt als die drei mit APTMS modifizierten Proben. Jedoch konnte auch hier festgestellt werden, dass das Aluminiumoxid im Vergleich zu dem oberflächenmodifizierten TiO₂-Nanopulver einen höheren Silizium-Gehalt aufwies. Dies konnte sowohl für die Modifizierung mit APTMS als auch mit IPTES nachgewiesen werden und bestätigte die zuvor beschriebene Partikelgrößenabhängigkeit der Effizienz der Oberflächenmodifikation.

7.2 Kommerziell modifizierte Füllstoffe

Neben den oben beschriebenen modifizierten Nanopartikeln standen ebenfalls industriell modifizierte Nanopartikel (AEROXIDE[®] TiO₂ T805 und AEROXIDE[®] AluC805) der Fa. EVONIK zur Verfügung. Nach Herstellerangaben ist das AEROXIDE[®] AluC805 [143] (AluC805) ein Aluminiumoxid, welches mit einem Octylsilan behandelt wurde. Das AEROXIDE[®] TiO₂ T805 [144] (TiO₂ T805) wurde mit einem Organosilan oberflächenmodifiziert um hydrophobere Eigenschaften zu erhalten.

Tabelle 7.8: Übersicht der mittels REM-EDX bestimmten Elementkonzentrationen des Al₂O₃-Nanopulvers.

Unmodifiziertes und mit IPTES (I-Al₂O₃) und APTMS (A-Al₂O₃) oberflächenmodifiziertes Al₂O₃-Nanopulver. Die Quantifizierung erfolgte über das hinterlegte Fundamentalparametermodell. (10 kV; 50 Pa, WD 10 mm, 2000fache Vergrößerung Messzeit: 600 s)

Probe	Aluminum in Gew% ± σ	Silizium in Gew% ± σ
Unmod. Al ₂ O ₃	100	n.d.
I-Al ₂ O ₃ -1	82.4 ± 0.5	17.6 ± 0.5
I-Al ₂ O ₃ -2	81.7 ± 0.6	18.3 ± 0.6
A-Al ₂ O ₃ -1	96.4 ± 0.1	3.6 ± 0.1
A-Al ₂ O ₃ -2	96.1 ± 0.1	3.9 ± 0.1
A-Al ₂ O ₃ -3	96.3 ± 0.2	3.7 ± 0.2

7.2.1 Charakterisierung der kommerziell modifizierten Füllstoffe

Um eine nähere Abschätzung der Oberflächenmodifikation vornehmen zu können, wurden die Partikel mittels IR- und Raman-Spektroskopie analysiert. Des Weiteren wurden TG-Analysen zur Bestimmung der angelagerten Silanmenge durchgeführt. Über XRD- und TEM-Analysen wurde die Partikelgröße bestimmt. Im Nachfolgenden sind die Ergebnisse dieser Analysen aufgeführt

7.2.1.1 Thermogravimetrische Analyse

Mittels einer thermogravimetrischen Analyse des unmodifizierten Titandioxids und der industriell oberflächenmodifizierten Nanopartikel wurde die Menge des umgesetzten Silans ermittelt. Die Analysen wurden in einem Bereich von 100 °C – 800 °C, mit einer Heizrate von $10 \text{ °} \cdot \text{min}^{-1}$, unter einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt. In Abbildung 7.14 sind die erhaltenen Thermogramme des unmodifizierten TiO_2 -Nanopulvers und der TiO_2 T805 Partikel vergleichend dargestellt. Beide Proben wurden vor der Analyse für 48 h bei 55 °C getrocknet.

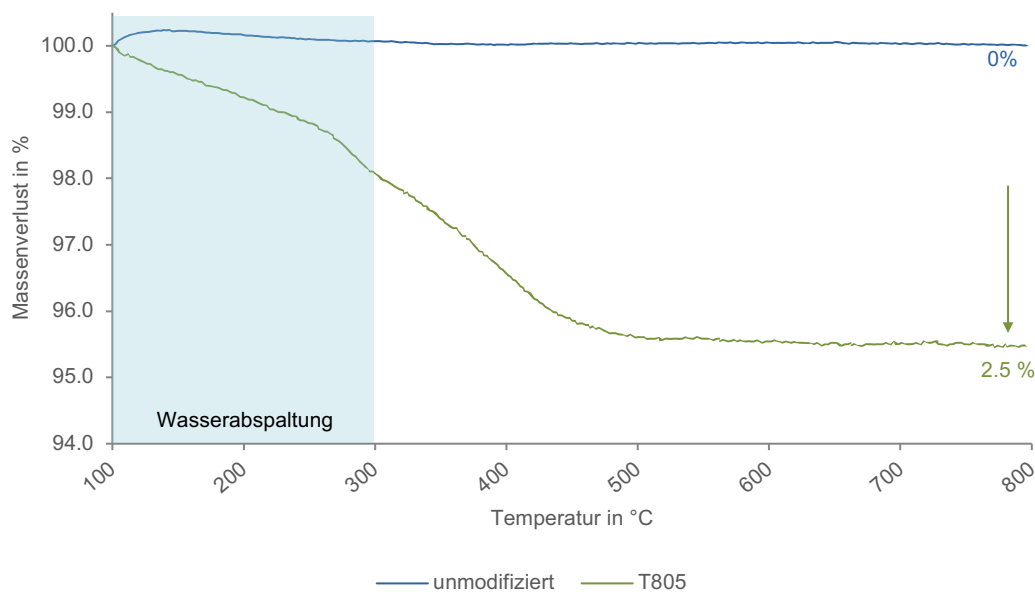


Abbildung 7.14: Darstellung der Thermogramme von Titandioxid und TiO_2 T805.

Thermogramme bei einer Heizrate von $10 \text{ °K} \cdot \text{min}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von 100 – 800 °C für das unmodifizierte Titandioxid (blau) und TiO_2 T805 (grün). Der Massenverlust ab 300 °C ist mit Pfeilen und dem prozentualen Gewichtsverlust eingezeichnet.

Das Thermogramm des unmodifizierten Titandioxids zeigte keine Massenveränderung auf. Der leichte Anstieg zu Beginn der Messung konnte auf das Umschalten der Gaszufuhr zurückgeführt werden. Dies hatte keinen Einfluss auf das vorgestellte Analyseergebnis.

Im Thermogramm des TiO_2 T805 konnten zwei Stufen des Massenverlustes beobachtet werden. Der erste Massenverlust fand bis ca. 300 °C statt. Bis 300 °C wird das physisorbierte Wasser desorbiert. Da es sich hierbei nicht um die angelagerte Oberflächenmodifizierung handelte, wurde dieser Teil des Massenverlustes nicht näher betrachtet. Bei Temperaturen

über 300 °C werden hingegen die an der Oberfläche kondensierten Ketten wieder aufgebrochen. Somit konnte für das TiO₂ T805 ein Massenverlust von 2.5 % ab 300 °C detektiert werden.

Wie oben vorgestellt wurde ebenfalls das industriell hergestellte AluC805 mittels TGA analysiert. Auch hier werden vergleichend die Thermogramme des unmodifizierten Aluminiumoxids sowie des AluC805' gegenübergestellt (Abbildung 7.15).

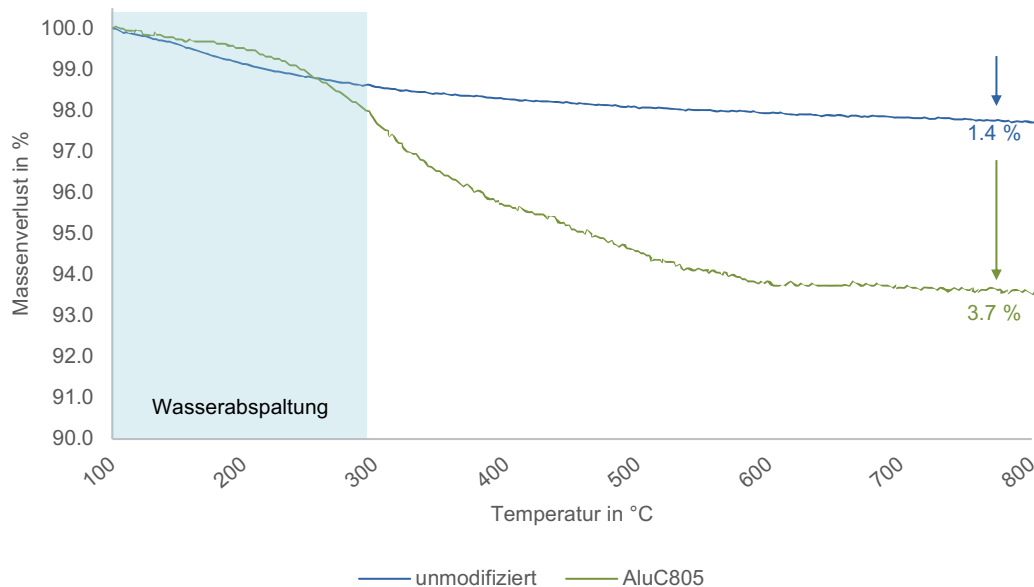


Abbildung 7.15: Darstellung der Thermogramme von Aluminiumoxid und AluC805.

Thermogramme bei einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ (100 – 800 °C) für das unmodifizierte Aluminiumoxid (blau) und das industriell modifizierte AluC805 (grün). Der Massenverlust ab 300 °C ist mit Pfeilen und dem prozentualen Gewichtsverlust eingezeichnet.

Das Thermogramm des unmodifizierten Aluminiumoxids wies bis ca. 300 °C einen Massenverlust, der auf adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden konnte, auf (s.o.). Über 300 °C verliert das Aluminiumoxid weiterhin ca. 1.4 % seiner Masse, was auf eine Anlagerung von weiteren Verbindungen an der Oberfläche hindeutet. Diese könnten, trotz Lagerung unter Inertgas z.B. durch eine Adsorption von weiteren Verbindungen aus der Umgebungsluft an die Oberfläche gelangt sein. Bei dem Titandioxid konnte dies wahrscheinlich aufgrund des größeren Partikeldurchmessers nicht beobachtet werden. Das Aluminiumoxid wies eine größere Oberfläche, wodurch Reaktionen mit der Umgebungsluft begünstigt wurden, auf.

Für das AluC805 konnte ebenfalls ein Massenverlust bis 300 °C beobachtet werden. Wie oben beschrieben, wurde dieser nicht zur Ermittlung der Masseneffizienz herangezogen. Ab 300 °C kommt es zu einem Massenverlust von 3.7 %, der auf die Oberflächenmodifikation zurückzuführen sein könnte. Aufgrund der durchgeführten Versuche konnte festgestellt werden, dass für eine vollständige Trocknung der Nanopartikel zukünftig eine andere Technik z.B. ein Vakuumofen verwendet werden sollte.

7.2.1.2 Infrarot-Spektroskopie

Um nähere Informationen über die Oberflächenmodifikation zu erhalten wurde die IR-Spektroskopie genutzt. Mit Hilfe der aufgenommenen Spektren sollte eine nähere Bestimmung der an der Oberfläche aufgebauchten organischen Gruppen erfolgen. Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden die Titandioxid- und die Aluminiumoxid-Proben getrennt voneinander betrachtet. Die IR-Spektroskopie wurde ebenfalls mit der *KBr*-Pressling-Methode durchgeführt. In Abbildung 7.16 ist vergleichend das IR-Spektrum des unmodifizierten Titandioxids und des TiO_2 T805 dargestellt.

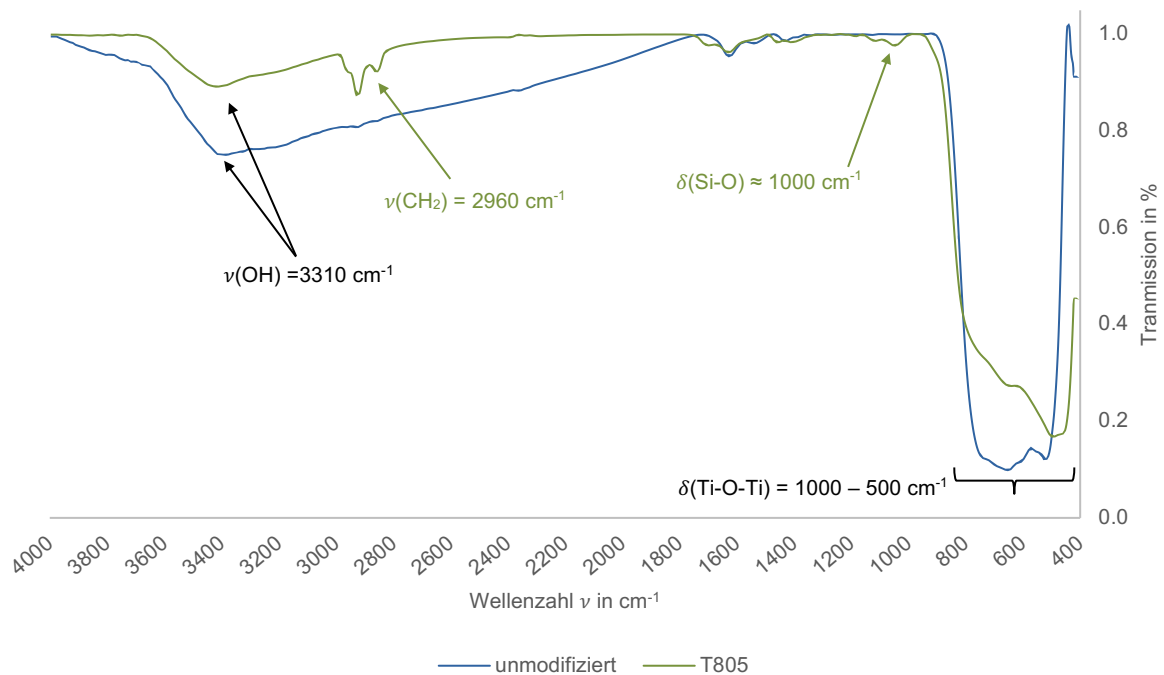


Abbildung 7.16: IR-Spektren von *KBr*-Presslingen des TiO_2 -Nanopulvers und des TiO_2 T805.

Spektren des unmodifizierten TiO_2 -Nanopulvers (blau) und des industriell oberflächenmodifizierten TiO_2 T805 (grün), mit der Zuordnung der charakteristischen IR-Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ) (vgl. BIENZ [94] Hesse [95] und HECKENER [116]). (16 Scans, 4 cm^{-1})

In dem Spektrum des unmodifizierten Titandioxids konnten lediglich die Valenzschwingungen der Hydroxidgruppe ($\nu(\text{OH}) = 3310 \text{ cm}^{-1}$) sowie die Deformationsschwingung der metalloxidischen Verbindung ($\delta(\text{Ti-O-Ti}) = 1000 - 500 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. Diese Schwingungen konnten ebenfalls in dem TiO_2 T805 nachgewiesen werden.

In dem Spektrum des industriell hergestellten und modifizierten TiO_2 T805 konnte neben diesen Schwingungen ebenfalls die Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2) = 2960 \text{ cm}^{-1}$) detektiert werden. Laut Herstellerangaben [144] liegt eine Oberflächenmodifikation mit einem Organosilan vor, daher konnte davon ausgegangen werden, dass die auftretende Schwingung auf diese zurückzuführen ist. Durch das Anheften einer organischen Verbindung sind u.a. Methylengruppen an die Oberfläche gebunden worden.

Neben der gefundenen Methylenschwingung konnte ebenfalls eine Deformationsschwingung detektiert werden, die der Si-O-Bindung ($\delta(\text{Si-O}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden konnte. Diese Bindung ist ebenfalls ein Hinweis auf die durchgeführte Modifizierung.

Durch die IR-Spektroskopie sollten ebenfalls nähere Informationen über die Oberflächenmodifikation des AluC805 erhalten werden. In Abbildung 7.17 sind die IR-Spektren des unmodifizierten nanopartikulären Aluminiumoxids und des AluC805 vergleichend dargestellt.

In beiden Spektren konnte die Valenzschwingung der Hydroxidgruppe ($\nu(\text{OH}) = 3310 \text{ cm}^{-1}$) und die Deformationsschwingung der metalloxidischen Verbindung ($\delta(\text{Al-O-Al}) = 500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. Beide Schwingungsbanden konnten auf das verwendete Basismaterial zurückgeführt werden.

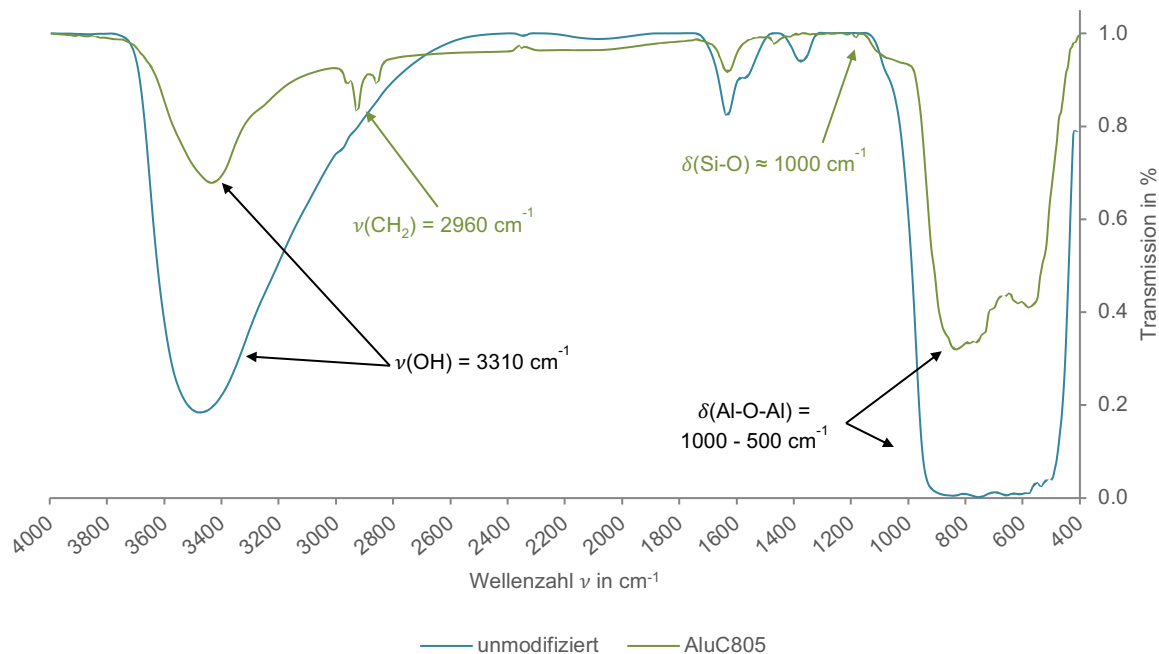


Abbildung 7.17: IR-Spektren von KBr-Presslingen des Al_2O_3 -Nanopulvers und des AluC805.

Spektren des unmodifizierten Al_2O_3 -Nanopulvers (blau) und des industriell oberflächenmodifizierten AluC805 (grün), mit der Zuordnung der charakteristischen IR-Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ). (vgl. BIENZ [94], Hesse [95] und HECKENER [116]). (16 Scans, 4 cm^{-1})

Neben den beiden benannten metalloxidischen Schwingungen konnte ebenfalls die Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2) = 2960 \text{ cm}^{-1}$) und die Deformationsschwingung der Si-O-Bindung ($\delta(\text{Si-O}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) für AluC805 detektiert werden. Laut Herstellerangaben [143] wurde eine Modifizierung mit einem Octylsilan durchgeführt. Diese Gruppe besteht lediglich aus CH_2 -Bindungen und einem Siliziumatom, das an dem Kettenende der CH_2 -Kette angebracht ist. Beide Bindungsformen konnten in dem IR-Spektrum eindeutig identifiziert werden. Somit konnten die Herstellerangaben durch die durchgeführte Analyse bestätigt werden. Da jedoch lediglich eine qualitative Analyse durchgeführt wurde, konnten keine quantitativen Aussagen bzgl. der Kettenlänge getätigt werden.

7.2.1.3 Raman-Spektroskopie

Ergänzend zur IR-Spektroskopie wurden ebenfalls Raman-Analysen durchgeführt. Die Kombination beider Methoden ließ weitere Rückschlüsse auf die Modifizierung der Oberfläche zu. Für die Raman-Spektroskopie wurde ein Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) verwendet. In Abbildung 7.18 werden die erhaltenen Raman-Spektren des unmodifizierten Titandioxids und des TiO_2 T805 gegenübergestellt. Aufgrund der hohen Intensität des Titandioxid-Grundsignals wurde der obere Teilbereich der intensivsten Signale abgeschnitten, es war hierdurch möglich die intensitätsschwächeren Signale hervorzuheben.

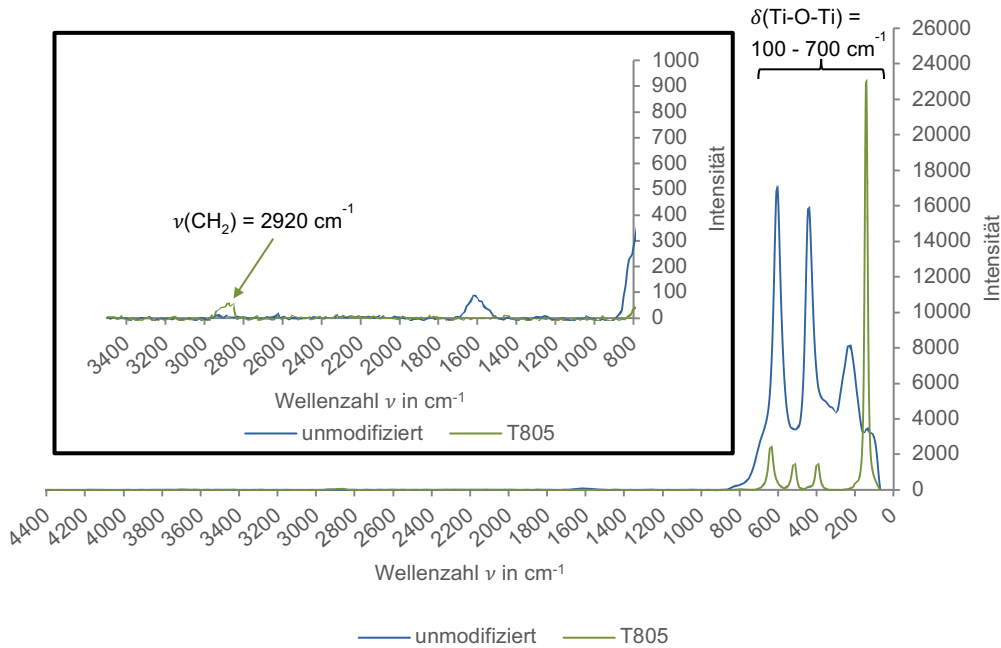


Abbildung 7.18: Ramanspektren des TiO_2 -Nanopulvers und des TiO_2 T805.

Analyse im Wellenlängenbereich von $40 - 4440 \text{ cm}^{-1}$ des unmodifizierten Nanopulvers (blau) und des industriell oberflächenmodifizierten TiO_2 T805 (grün), sowie der Zuordnung der charakteristischen Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ). (vgl. Hesse [95], HECKENER [116] UND FRANK ET AL. [145]) Zusätzlich wurde der Bereich von $800 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ vergrößert dargestellt. (Auflösung: $9 - 15 \text{ cm}^{-1}$, Leistung: 2 mW , Messzeit: 2 s , Wdh: 10)

Für das unmodifizierte Titandioxid konnten lediglich die Deformationsschwingungen des Rutil ($\delta(\text{Ti-O-Ti}) = 400 \text{ cm}^{-1}$, 520 cm^{-1} , 650 cm^{-1}) beobachtet werden. Hierdurch konnte die durch den Hersteller angegebene Kristallmodifikation bestätigt werden. Für das TiO_2 T805 wurde von dem Hersteller (Fa. EVONIK) keine Kristallmodifikation angegeben. Jedoch konnte anhand des Spektrums der Rückschluss gezogen werden, dass eine Anatas-Modifikation vorlag. Dies wurde an der vierten oxidischen Bande bei ca. 150 cm^{-1} , die nach FRANK ET AL. [145] bei der Anatas-Modifikation auftritt und nicht für die Rutil-Modifikation beobachtet werden kann, deutlich.

Weiterhin konnte für das TiO_2 T805 die Bande für die Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2) = 2920 \text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden. Wie im IR-Spektrum war diese Schwingung ein Hinweis auf die Oberflächenmodifikation mit einem Silan (CH_2 -Einheit).

Ebenfalls wurden Raman-Analysen des Aluminiumoxids und des industriell modifizierten AluC805 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.19 aufgeführt. Die detektierten Schwingungen konnten den funktionellen Gruppen zugeordnet werden.

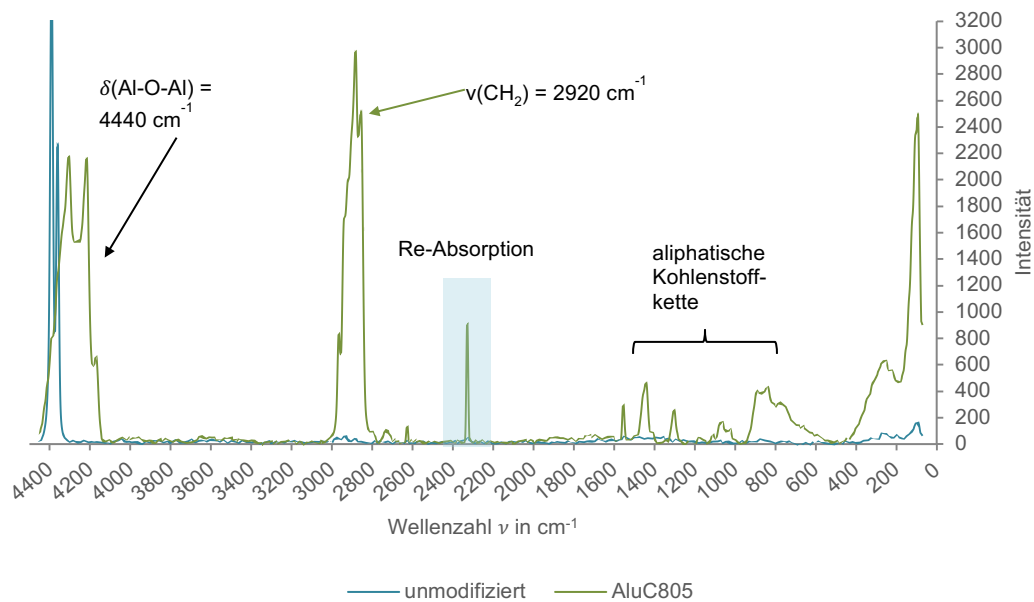


Abbildung 7.19: Ramanspektren des unmodifizierten Al₂O₃-Nanopulvers und des AluC805.

Analyse im Wellenlängenbereich von 40 – 4440 cm⁻¹ des unmodifizierten Nanopulvers (blau) und industriell oberflächenmodifizierten AluC805 (grün), sowie der Zuordnung der charakteristischen Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ). (Auflösung: 9 – 15 cm⁻¹, Leistung: 2 mW bzw. 20 mW, Messzeit: 2 s (Al₂O₃) bzw. 3 s (AluC805), Wdh: 50 (Al₂O₃) bzw. 100 (AluC805))

Wie oben beschrieben zeigten die Spektren des Aluminiumoxids eine geringere Intensität, als die des Titandioxids. Ebenfalls kam es aufgrund der erhöhten Laserleistung zu einer sog. Re-Absorption, die beispielsweise bei $\nu = 2300 \text{ cm}^{-1}$ auftritt. Auffällig war, dass die Banden für das Al₂O₃ (ca. 4400 cm^{-1}) unterschiedliche Verhältnisse zu dem AluC805 aufwiesen. Ferner konnte für das AluC805 eine Verbreiterung der Banden zu einer kleineren Wellenzahl festgestellt werden. Auch hierbei kann es sich um einen Effekt der wahrscheinlich unterschiedlichen Herstellungsverfahren handeln. Nähere Informationen zu den jeweiligen Herstellungsverfahren lagen nicht vor.

Die Bande bei $\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$ konnte der Methylengruppe zugeordnet werden. Dieses Ergebnis unterstützte das in der IR-Spektroskopie gewonnene Ergebnis. Ebenfalls konnten die Banden für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe ($\nu = 500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden.

7.2.1.4 Festkörper-Kernresonanzspektroskopie

Wie für die IPTES und APTMS modifizierte Partikel wurden ebenfalls die kommerziell modifizierten Partikel mittels der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR) analysiert. Mittels dieser Analyse sollten neben dem Nachweis der Oberflächenmodifikation ebenfalls nähere Informationen über die Art der Oberflächenmodifikation ermittelt werden. In Abbildung 7.20 sind die ¹³C-Spektren von TiO₂ T805 (oben; rot) und AluC805 (unten; blau) vergleichend dargestellt. Die Signale bei < 20 ppm zeigten die Anwesenheit der Methylengruppe sowie der

Si-CH₂-Gruppe an. Zusätzlich wies die Breite des Si-CH₂-Signals auf eine Anbindung direkt an die Oberfläche bzw. auf die Anbindung anderer Silanmoleküle hin, da es eine größere Variation in der Umgebung gab. Zur Verifizierung wären jedoch weitere NMR-Analysen mit dem Ziel einer Quantifizierung notwendig.

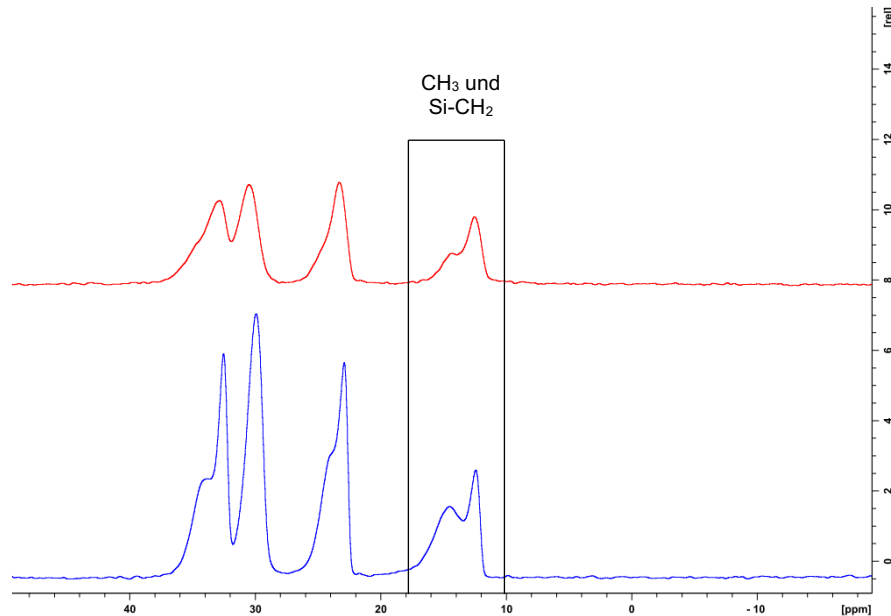


Abbildung 7.20: Festkörper-NMR Spektren von TiO₂ T805 und AluC805.
Oben (rot) ¹³C Spektrum des TiO₂ T805. Unten (blau) ¹³C Spektrum des AluC805 (25 kHz).

7.2.1.5 Bestimmung der Elementkonzentration

Die Elementgehalte des unmodifizierten Titan- bzw. Aluminiumoxids sowie die des T805 und AluC805 wurden ebenfalls durch zwei festkörperspektroskopische Methoden (RFA und REM-EDX) bestimmt. Im Folgenden sind die Ergebnisse beider Methoden aufgeführt (Tabelle 7.9).

Tabelle 7.9: Ermittelte Elementkonzentrationen des TiO₂ T805 und des AluC805 mittels REM-EDX und RFA.

Analyse des unmodifizierten Titandioxids bzw. Aluminiumoxids und der industriell modifizierten Nanopartikel TiO₂ T805 und AluC805. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt. (n = 3)

Probe	RFA		REM-EDX	
	Ti/Al in Gew% ± σ	Si in Gew% ± σ	Ti/Al in Gew% ± σ	Si in Gew% ± σ
TiO ₂	100	n.d.	100	n.d.
T805	96.8 ± 0.6	3.2 ± 0.6	98.8 ± 0.1	1.2 ± 0.1
Al ₂ O ₃	100	n.d.	100	n.d.
AluC805	Nicht quantifizierbar		96.4 ± 0.2	3.6 ± 0.2

n.d. = nicht detektiert

Wie bereits bei der Oberflächenmodifikation mit APTMS beobachtet werden konnte, war eine Quantifizierung des Siliziums neben dem Aluminiumsignal für das AluC805 nicht möglich. Mögliche Ursachen wurde in Kapitel 7.1.3.5 beschrieben.

Für beide unmodifizierten Ausgangsstoffe konnten in den Spektren keine weiteren Signale nachgewiesen werden, so dass rückgeschlossen werden konnte, dass keine Verunreinigungen vorhanden waren, die durch die RFA oder das EDX nachweisbar waren.

Beim Vergleich der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass in der RFA-Analyse ein höherer Siliziumanteil als in der REM-EDX-Analyse nachgewiesen werden konnte. Für das TiO₂ T805 konnte mittels RFA ein Silizium-Gehalt $\omega(\text{Si}) = 3.2\%$ und mittels REM-EDX ein Gehalt $\omega(\text{Si}) = 1.2\%$ detektiert werden. Laut Herstellerangaben sollte der Siliziumgehalt (bezogen auf die geglühte Masse) $< 2.50\%$ betragen. Die Ergebnisse der RFA würden damit über dem vom Hersteller angegebenen Wert liegen. Ursächlich hierfür können die unterschiedlichen Anregungsarten sowie Detektionsgeometrien sein. Daher wurden für die weitere Berechnung die Werte der REM-EDX-Analyse verwendet. Auch in diesen Spektren konnten keine weiteren Elementsignale identifiziert werden.

Mittels REM-EDX konnte eine Quantifizierung von Silizium neben Aluminium vorgenommen werden. Die hier erhaltenen Ergebnisse wurden als Grundlage für die spätere Elementkonzentrationsberechnung in dem polymeren Lacksystem verwendet.

7.2.1.6 Partikelgrößenbestimmung mittels Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie

Um die Annahme bestätigen zu können, dass es sich bei dem untersuchten TiO₂ T805 um Titandioxid in der Anatas-Modifikation handelte wurde eine XRD-Analyse durchgeführt. Durch die XRD-Analyse konnte bestätigt werden, dass TiO₂ T805 nicht als Rutil vorlag. Hierdurch konnte die in der Raman-Spektroskopie getroffene Annahme bestätigt werden, dass das TiO₂ T805 als Mischung aus Rutil und Anatas vorlag. Ein Mischungsverhältnis der beiden Kristallmodifikationen konnte über die Röntgenbeugung nicht bestimmt werden.

Weiterhin wurde die Röntgenbeugung für eine Größenbestimmung der Nanopartikel herangezogen. Für die Berechnung wurde der Zusammenhang der SCHERRER-Gleichung (Gleichung 7.1) genutzt.

Gleichung 7.1: SCHERRER-Gleichung vgl. RÖMPP Lexikon. [146]

$$D = \frac{K \lambda 57.3}{\beta_{1/2} \cos \Theta} \quad (7.1)$$

D: Kristallgröße λ : Wellenlänge $\beta_{1/2}$: Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität Θ : Beugungswinkel des Reflexes

Für eine geräteunabhängige Bestimmung der Halbwertsbreiten der Nanopartikel, wurde ein Silizium-Pulver-Standard mit einer bekannten Größe mitanalysiert. Für die Bestimmung der Größe wurden zudem repräsentative Reflexe der einzelnen Modifikationen ausgewählt. Im Falle des unmodifizierten Titandioxids wurden drei Reflexe bei $2\Theta = 27.423^\circ$; $2\Theta = 44.017^\circ$ und $2\Theta = 56.607^\circ$ für die Größenbestimmung verwendet; für die Bestimmung des TiO₂ T805 wurden jeweils Reflexe von Rutil ($2\Theta = 27.409^\circ$; $2\Theta = 54.293^\circ$ und $2\Theta = 56.568^\circ$) und Anatas ($2\Theta = 25.283^\circ$; $2\Theta = 48.011^\circ$ und $2\Theta = 55.027^\circ$) ausgewählt, da durch die XRD-Analyse nachgewiesen werden konnte, dass das TiO₂ T805 in einer Mischung beider Kristallmodifikationen vorlag.

Tabelle 7.10: Übersicht über die Ergebnisse der XRD-Größenbestimmungsanalyse.

Mit Angaben der verwendeten XRD-Reflexe, Halbwertsbreiten (FWHM) für die Größenbestimmung des unmodifizierten Titandioxids sowie des TiO₂ T805'. ($2\theta = 5^\circ - 85^\circ$, 0.3° Schritte)

Probenbezeichnung	Reflex (2θ) in $^\circ$	FWHM korrigiert in $^\circ$	D in nm
TiO ₂	27.423	0.188	48.3
	44.017	0.187	51.0
	56.607	0.200	51.3
TiO ₂ T805 (Rutil)	27.409	0.148	61.5
	54.293	0.171	58.1
	56.568	0.241	41.6
TiO ₂ T805 (Anatas)	25.283	0.276	32.7
	48.011	0.309	31.3
	55.027	0.331	30.1

Im Gegensatz zu dem untersuchten Titandioxid wiesen sowohl das Aluminiumoxid als auch das AluC805 eine Anisotropie auf, wodurch keine eindeutige Zuordnung der Modifikation erfolgen konnte. Es konnte jedoch vermutet werden, dass dem AluC805 die Korund-Modifikation zu Grunde lag. Die Bestimmung der Teilchengröße wurde sowohl bei Aluminiumoxid als auch im Fall des AluC805 durch die oben beschriebene Anisotropie erschwert. Für die Größenbestimmung konnte jeweils nur ein Reflex eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 7.11: Übersicht der Ergebnisse der XRD-Größenbestimmungsanalyse.

Mit Angabe zu dem verwendeten XRD-Reflex, Halbwertsbreiten (FWHM) für die Größenbestimmung des unmodifizierten Aluminiumoxid sowie des AluC805's. ($2\theta = 5^\circ - 85^\circ$, 0.3° Schritte).

Probenbezeichnung	Reflex (2θ) in $^\circ$	FWHM korrigiert in $^\circ$	D in nm
Al ₂ O ₃	66.904	1.733	6.1
AluC805	66.970	1.279	8.3

Sowohl durch die Größenbestimmung des TiO₂-Nanopulvers (unmodifiziert und TiO₂ T805) als auch durch die Bestimmung des Al₂O₃-Nanopulvers (unmodifiziert und AluC805) konnten Partikelgrößen im Bereich der Herstellerangaben ermittelt werden. Die unmodifizierten Nanopartikel sollten nach Herstellerangaben Partikelgrößen von < 100 nm für das TiO₂ und < 50 nm für das Al₂O₃ aufweisen. Weder für TiO₂ T805 noch für AluC805 waren Größenangaben bekannt. Dennoch konnte für beide Partikel gezeigt werden, dass sie eine vergleichbare mittlere Partikelgröße zu den unmodifizierten Nanopartikeln aufwiesen. Dies war von Interesse, da auch die Größe der verwendeten Partikel einen Einfluss auf das Einbringungsverhalten in die polymere Matrix hat.

Zusätzlich zu der Partikelgrößenbestimmung über die SCHERRER-Gleichung wurden ebenfalls, wie in Kapitel 4 vorgestellt TEM-Aufnahmen erstellt und die Partikelgröße manuell bestimmt. An dieser Stelle werden lediglich die Partikelgrößen von TiO₂ T805 und AluC805 aufgeführt. Die Partikelgrößen der unmodifizierten Partikel können in Kapitel 4 eingesehen werden. Das Histogramm der Partikelgrößenbestimmung für TiO₂ T805 ist in Abbildung 7.21 dargestellt, das entsprechende Histogramm für AluC805 ist im Anhang aufgeführt. Die Werte

wurden sowohl auf ihre Normalverteilung (nach DAVID) als auch auf die Ausreißerfreiheit (nach GRUBBS) überprüft.

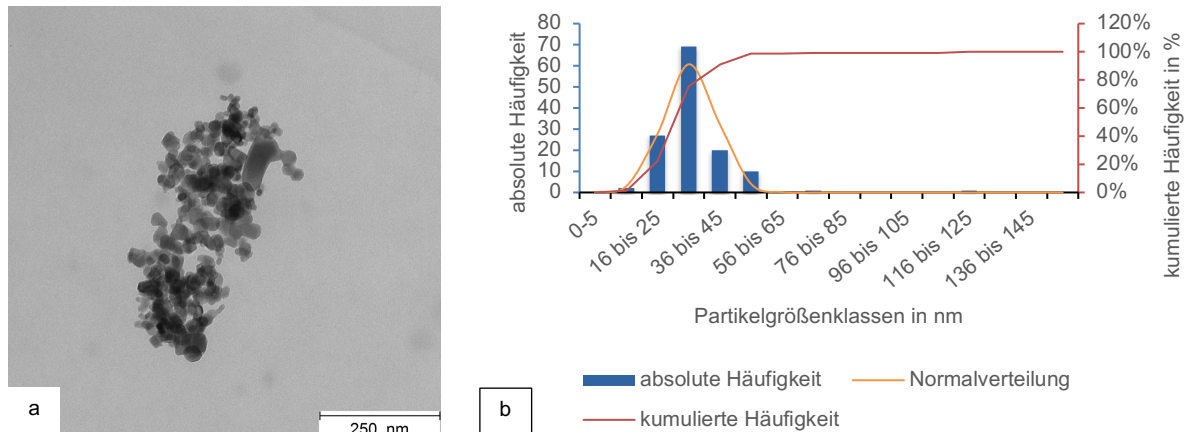


Abbildung 7.21: Größenbestimmung der Nanopartikel des TiO₂ T805.

a) TEM-Aufnahme von TiO₂ T805 bei einer 25000fachen Vergrößerung mit einer Beschleunigungsspannung 120 V b) Histogramm der Partikelgrößenbestimmung von TiO₂ T805.

Tabelle 7.12: Bestimmung der Partikelgröße des TiO₂ T805 und des AluC805 mittels der TEM-Analyse. (Grundgesamtheit: 100)

	TiO ₂ T805	AluC805
Partikelgröße in nm ± σ	30.5 ± 7.9	14.0 ± 1.7

Bei dem Vergleich der mittels XRD und TEM ermittelten Partikelgröße konnte festgestellt werden, dass die Werte für das AluC805 eine ähnliche Partikelgröße aufwiesen. Die ermittelten Unterschiede können auf die unterschiedlichen Methoden sowie die aufgetretene Anisotropie zurückgeführt werden. Die Partikelgröße der Anatas-Modifikation des TiO₂ T805 wiesen ähnliche Werte wie die mittels TEM ermittelte Partikelgröße auf, wohingegen für die Rutil-Modifikation nahezu doppelt so große Partikelgrößen bestimmt wurden.

7.3 Einbringen der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in die polymere Matrix

Die im vorherigen Kapitel modifizierten und charakterisierten Partikel sollten in einem weiteren Schritt in die polymere Matrix eingebracht werden. Durch DREYER [25] konnte u.a. gezeigt werden, dass AluC805 homogener in die polymere Matrix eingebracht werden konnte als unmodifiziertes Aluminiumoxid. Ursächlich hierfür könnte die bessere Anpassung der Polarität zwischen dem Füllstoff und der Matrix gewesen sein. Da die genaue Oberflächenmodifikation jedoch nicht bekannt war, sollte durch die Modifizierung mit bekannten *silane coupling agents* der Effekt besser nachvollzogen werden können. Die Homogenität wurde mittels μ RFA-Elementverteilungsbildern überprüft. Die Konzentration der applizierten Verdünnungen wurde mittels ICP-OES und die Schichtdicke mittels der Lichtmikroskopie bestimmt.

7.3.1 Präparation der Lackformulierungen

Im Folgenden wird die Präparation der polymeren Schichten sowohl mit dem oberflächenmodifizierten als auch mit dem unmodifizierten Füllstoff beschrieben. Hierbei wird die Einteilung in titan- und aluminiumhaltige Proben beibehalten.

7.3.1.1 Titanhaltige Polymerproben

Als Basis für die Herstellung der polymeren Proben wurden die von SCHAUMANN [23] erprobten und u.a. durch SCHWARTZE [24] und DREYER [25] verwendeten, UV-härtenden Acrylatlacke mit unterschiedlicher Viskosität verwendet. Des Weiteren wurde für eine optimale Verteilung der Füllstoffe ein Netz- und Dispergieradditiv eingesetzt. Ebenso wurden der Lackformulierung ein Entschäumer und ein Oberflächen/Verlaufsadditiv hinzugesetzt.

Die Herstellung der Lackformulierungen unterschied sich hierbei je nach Füllstoff. Proben mit dem nanopartikulären Füllstoff Titandioxid wurden nach dem in Kapitel 6 entwickelten Herstellungsschema (Abbildung 6.4) präpariert. Als Netz und Dispergieradditiv wurde das *DISPERBYK-111*, als Entschäumer, das von u.a. durch SCHWARTZE [24] erprobte *BYK-1790*, sowie das Oberflächenadditiv *BYK-UV 3750* verwendet. Wie oben beschrieben, wurde die Herstellungsweise über ein Konzentrat für die Lackformulierungen gewählt. Das Konzentrat wurde nach dem Herstellen des Lackkonzentrats auf $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ verdünnt. Für die Ansatzberechnung wurden die ermittelten Elementgehalte (Kapitel 7.2.1.5) angenommen. Während der Herstellung der Lackformulierungen, sowohl des Konzentrats als auch der Verdünnung wurden regelmäßige Tests mit dem Grindometer nach DIN EN ISO 1524 [128] durchgeführt um den Fortschritt der Dispersion über die Mahlfineinheit beurteilen zu können. Die insgesamt vier titanhaltigen Proben wurden nach dem gleichen Schema präpariert. Durch die Ergebnisse des Grindometers konnte gezeigt werden, dass keine weiteren Dispersionsschritte oder Anpassungen der Dispersionszeiten notwendig waren.

Vor dem Einbringen der modifizierten Füllstoffe wurden die Produkte der einzelnen Synthesen des jeweiligen *silane coupling agents* vereinigt.

Für die Herstellung der Füllstoffkonzentrate der Proben TiO_2 T805 und der IPTES modifizierten Nanopartikel musste die Einwaage mehrfach geteilt werden und im Anschluss eine Zwischendispersion (ca. 1 min bei 400 rpm – 1000 rpm) vorgenommen werden, da die Partikel voluminöser waren und das maximale Fassungsvermögen des Dispergiergefäßes erreicht war.

7.3.1.2 Aluminiumhaltige Polymerproben

Für die Herstellung der aluminiumhaltigen Lackformulierungen konnte auf ein von SCHUBERT [61] entwickeltes Präparationsschema zurückgegriffen werden. Dieses wird in Abbildung 7.22 dargestellt.

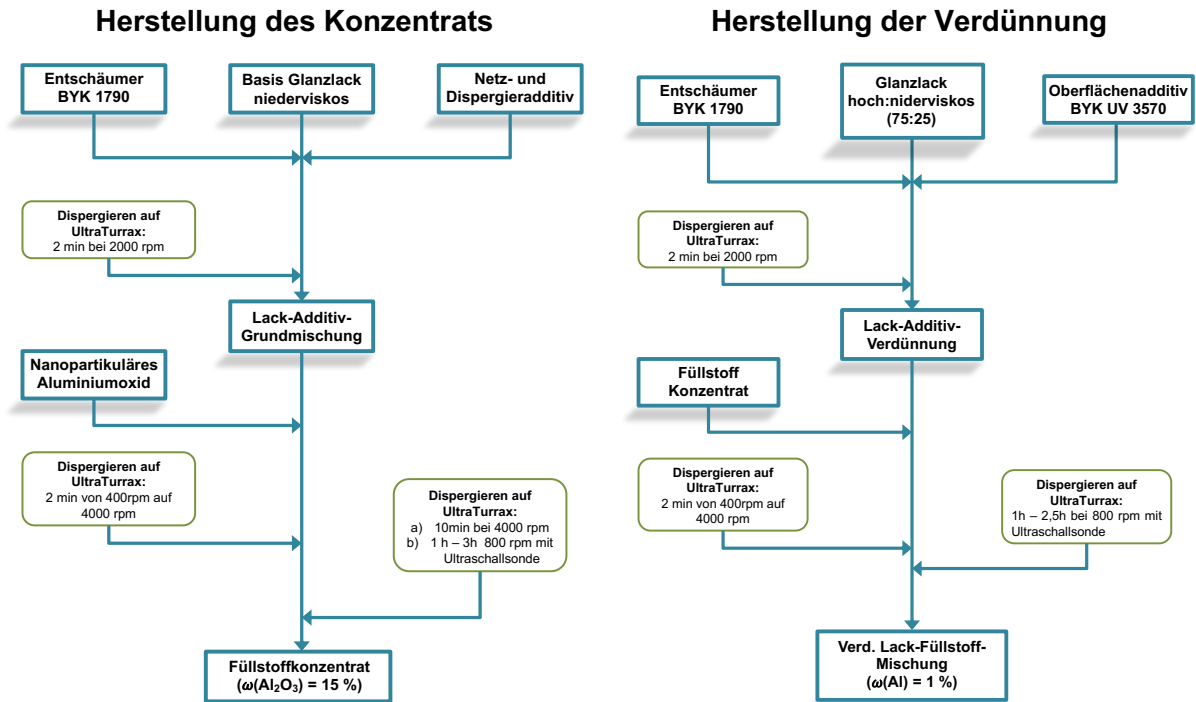


Abbildung 7.22: Präparationsschema für Lackformulierungen mit nanopartikulärem Aluminiumoxid.
Links ist der Ansatz sowie die Dispersion für die Herstellung des Lackkonzentrats dargestellt. Rechts ist die Herstellung der später zu applizierenden Lackverdünnung abgebildet.

Für die Herstellung der polymeren Schichten wurde zu Beginn ein Lackkonzentrat mit einem Füllstoffgehalt von $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 15\%$ hergestellt. Als Basis für das Lackkonzentrat diente der niederviskose Acryllack. Diesem wurden 10 Gew% des Netz- und Dispergieradditiv *DISPERBYK-111* (bezogen auf den Füllstoffgehalt) sowie 0.7 Gew-% Entschäumer *BYK-1790*, hinzugefügt. Die Lack-Additiv-Mischung wurde im Anschluss für 2 min bei 2000 rpm vordispersiert, so dass eine homogene Verteilung der Additive in dem Polymer erzielt wurde. Anschließend wurde der getrocknete Füllstoff in die Mischung eingebracht. Sowohl das unmodifizierte als auch das mit APTMS modifizierte Aluminiumoxid konnte direkt vollständig eingebracht werden. Für das AluC805 und das mit IPTES modifizierte Aluminiumoxid konnten zu Beginn nur ca. 2 g eingebracht werden. Da beide Partikelarten ein größeres Volumen aufwiesen, mussten die 2 g vordispersiert werden (ca. 1 min, 400 – 1000 rpm), erst im Anschluss konnte die restliche Masse eingebracht werden. Nachdem ein Füllstoffgehalt von 15 Gew% erreicht wurde, wurde die Lackformulierung weitergehend dispergiert. In einem ersten Schritt wurde die Rührgeschwindigkeit innerhalb von 2 min gleichmäßig von 400 – 4000 rpm erhöht. Durch diesen Dispersionsschritt wurde gewährleistet, dass es zu einer optimalen Durchmischung des Füllstoffes und der Lackformulierung kam. Weiterhin war dieser Schritt notwendig, damit die verwendeten Additive sich für eine optimale Wirkung um den Füllstoff legen konnten. An die Vordispersion schloss sich eine Dispersion von 10 min bei 4000 rpm an. Bei diesem Schritt wirken große Kräfte auf evtl. vorhandene Flokkulate, so dass diese weitgehend zerkleinert werden können. Für den letzten Dispersionsschritt wurde eine Kombination des UltraTurrax[®] (800 rpm) und der Ultraschallsonde (3 mm Sonotrode,

Pulsbetrieb: 0.5, Amplitude: 100 %) eingesetzt. Die Dispersionzeiten richteten sich hierbei nach den Ergebnissen des Grindometer-Tests. Konnten mittels Grindometer keine sichtbaren Partikel (ausreichende Mahlfineinheit) mehr festgestellt werden, wurde die Dispersion beendet. In Tabelle 7.13 sind die Dispensionszeiten des Füllstoffkonzentrats der unterschiedlichen Füllstoffe aufgeführt.

Tabelle 7.13: Übersicht der verwendeten Dispensionszeiten für die Präparation der aluminiumhaltigen Lackformulierungen.

Dispensionszeiten Konzentrat		Dispensionszeiten Verdünnung	
Füllstoff	Dispensionszeit in h	Füllstoff	Dispensionszeit in h
Unmod. Al ₂ O ₃	2.5	Unmod. Al ₂ O ₃	2.5
AluC805	1.5	AluC805	1
I-Al ₂ O ₃	1	I-Al ₂ O ₃	1
A-Al ₂ O ₃	3.5	A-Al ₂ O ₃	1.5

Im Falle des APTMS modifizierten Aluminiumoxids konnten auch nach 3.5 h weitere Partikel nachgewiesen werden. Jedoch wäre es bei einer weiteren Verarbeitung zu einer Erwärmung der Lackformulierung, die ggf. zu unerwünschten Nebeneffekten wie z.B. einer frühzeitigen Aushärtung geführt hätten, gekommen. Daher wurde entschieden, das Konzentrat trotz nicht optimaler Dispersion zu verdünnen.

Die Basis für die Verdünnung bildete eine Mischung des hoch- und des niederviskosen Polymers. Vor Zugabe des Füllstoffkonzentrats wurde erneut der Entschäumer *BYK-1790* hinzugefügt, so dass 0.7 Gew% Entschäumer in der Formulierung vorlagen. Ebenfalls wurden der Formulierung 2 Gew%, bezogen auf die Gesamtformulierung, des Oberflächenadditivs *BYK-UV 3750* beigemischt. Die Lack-Additiv-Mischung wurde erneut vordispersiert (2 min, 2000 rpm) und im Anschluss das Lackkonzentrat hinzugefügt, so dass eine Verdünnung mit ca. $\omega(\text{Al}) = 1\%$ hergestellt wurde. Im Anschluss wurde erneut eine Vordispersion (2 min, 2000 rpm) sowie eine Dispersion mittels UltraTurrax® und Ultraschallsonde durchgeführt. Die Zeiten dieses Dispersionsschrittes sind erneut mittels Grindometertest eingestellt worden und sind in Tabelle 7.13 aufgeführt. Die dispergierten Verdünnungen sind direkt nach der abgeschlossenen Dispersion mittels automatischem Filmaufziehgerät und einer 30 μm Rakel auf eine Lackprüfkarte appliziert worden. Anschließend ruhten die applizierten Schichten für 40 min in einer Argonatmosphäre. Abschließend wurden die Schichten für 10 min unter UV-Licht ausgehärtet.

7.3.2 Charakterisierung der hergestellten Polymerproben

Die hergestellten Lackschichten wurden im Anschluss mittels μRFA auf ihre Homogenität, mittels ICP-OES auf die Elementkonzentration sowie mittels digitaler Lichtmikroskopie auf die Schichtdicke analysiert.

7.3.2.1 Überprüfung der Homogenität

Für die Überprüfung der Homogenität wurden sog. Elementverteilungsbilder mittels μ RFA erstellt. Aus den gewonnenen Elementverteilungsbildern konnte im Anschluss die relative Standardabweichung (RSD in %) berechnet werden. Diese wird als ein Maß für die Inhomogenität des Füllstoffes in dem Polymer angenommen. Dieser Kennwert zeigt an, dass mit zunehmendem Wert, der Füllstoff inhomogener in dem Polymer verteilt vorliegt. Daher würde ein kleiner RSD-Wert für eine homogenere Verteilung innerhalb des Polymers stehen. Zusätzlich wurde die Flokkulatanzahl sowie die Größe der Flokkulate über die digitale Bildbearbeitung bestimmt. Die Auswertemethoden für die Elementverteilungsbilder sind in Kapitel 6.2 ausführlich beschrieben.

Titanhaltige Polymerproben

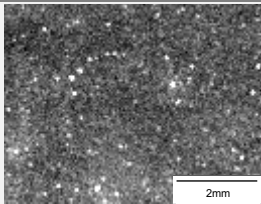
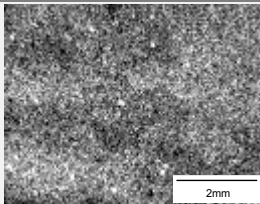
Mittels μ RFA konnten für die titanhaltigen Schichten die Elemente Calcium, Rhodium, und Titan nachgewiesen werden. Das detektierte Rhodium-Signal wurde durch das *Target* der Röntgenröhre hervorgerufen. Wie durch MOHAMED [147] festgestellt wurde, wird das Calcium-Signal ($K\alpha = 3.6$ kV, $K\beta = 4.0$ kV) durch die verwendete Lackprüfkarte hervorgerufen. Ebenfalls konnte der Calcium-*Escape-Peak* (= 2.0 kV) detektiert werden. Beide Signale weisen einen ausreichend großen Unterschied ihrer Energie zu dem Titan-Signal auf, sodass eine ungestörte Detektion möglich war.

Für die Bestimmung der Homogenität wurde ein Elementverteilungsbild des $K\alpha(\text{Titan}) = 4.5$ kV aufgenommen. Neben dem $K\alpha$ -Signal konnte ebenfalls das $K\beta$ -Signal des Titans im Spektrum beobachtet werden. Aufgrund der geringen Konzentration in der polymeren Matrix und daraus resultierend der geringen Fluoreszenzausbeute, konnte nur ein wenig intensives Signal detektiert werden.

In Tabelle 7.14 sind die erhaltenen Graustufenbilder, der RSD-Wert, sowie die Flokkulatanzahl für die Schichten mit dem unmodifizierten Titandioxid und dem industriell modifiziertem Titandioxid T805 dargestellt.

Tabelle 7.14: Darstellung der erhaltenen μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder für die polymeren Schichten mit unmodifiziertem TiO_2 -Nanopulver sowie dem TiO_2 T805.

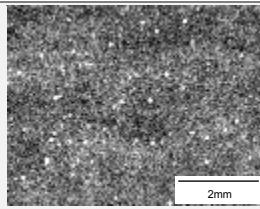
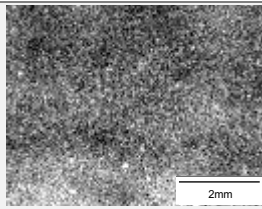
Mit Angaben der detektierten Flokkulatanzahl sowie deren Größe. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Probenbezeichnung	Unmod. TiO_2	TiO_2 T805
Elementverteilungsbild		
RSD in % \pm MU	14.0 \pm 0.6	8.3 \pm 0.4
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)	22 (145 \pm 19)	28 (189 \pm 55)

In Tabelle 7.15 sind die Graustufenbilder, die RSD-Werte sowie die Flokkulatanzahl des mit *silane coupling agents* modifizierten TiO₂-Nanopulvers in den polymeren Schichten gegenübergestellt.

Tabelle 7.15: Darstellung der erhaltenen μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder für die polymeren Schichten mit oberflächenmodifizierten TiO₂-Nanopulver.

Mit Angaben der detektierten Flokkulatanzahl sowie deren Größe. I-TiO₂ IPTES und A-TiO₂ APTMS modifizierter Füllstoff. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Probenbezeichnung	I-TiO ₂	A-TiO ₂
Elementverteilungsbild		
RSD in % ± MU	9.9 ± 0.4	8.7 ± 0.4
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser ± σ in μm)	53 (157 ± 35)	17 (163 ± 30)

Aus den ermittelten RSD-Werten konnte folgende Reihenfolge für die homogene Verteilung der vier untersuchten Füllstoffe aufgestellt werden, beginnend mit dem geringsten RSD-Wert.

$$\text{TiO}_2 \text{ T805} \leq \text{A-TiO}_2 < \text{I-TiO}_2 < \text{unmod. TiO}_2$$

Die homogenste Verteilung konnte mit dem Füllstoff TiO₂ T805 erreicht werden. Da der ermittelte Wert für das APTMS oberflächenmodifizierte TiO₂-Nanopulver unter Berücksichtigung der angegebenen Messunsicherheit in einem vergleichbaren Bereich lag, konnte von einer ähnlich guten Homogenität ausgegangen werden. Die angegebene Messunsicherheit wird u.a. durch die Messunsicherheiten des Analysegerätes sowie durch die Präparation der Proben bestimmt (vgl. Kapitel 6). Das mit IPTES modifizierte Titandioxid wies einen größeren RSD-Wert und damit eine höhere Inhomogenität auf.

Wie zu erwarten, wies das unmodifizierte Titandioxid den höchsten RSD-Wert (inhomogenste Verteilung) aller getesteten Füllstoffe auf, was in der fehlenden Anpassung der Füllstoffoberfläche zu der polymeren Matrix begründet sein dürfte. Die Oberfläche dieser Partikel wurde nicht modifiziert, so dass es bereits außerhalb der polymeren Matrix zu der Bildung von Agglomeraten kommen kann und diese ggf. nicht mehr bzw. nicht ausreichend durch den Dispersionsprozess zerstört werden können.

Von den beiden, mit den *silane coupling agents* modifizierten Füllstoffen, wies das APTMS modifizierte Titandioxid einen geringeren RSD-Wert (homogenere Verteilung) auf. Eine mögliche Ursache kann in der Anlagerung und dem Aufbau einer Netzstruktur des *silane coupling agents* an der Partikeloberfläche gesehen werden. Aufgrund der oben benannten Quervernetzung der IPTES-Ketten entstanden auf der Oberfläche vergleichsweise große Kettenverbindungen, die zu sterischen Hinderungen innerhalb des Polymers geführt haben könn-

ten, wodurch die Füllstoffteilchen eher untereinander als mit dem Polymer oder den Additiven in Wechselwirkung getreten sind. Die APTMS Oberflächenmodifizierung fand nur monolagig statt, so dass keine langen, quervernetzten Ketten an der Oberfläche gebildet wurden. Eine weitere mögliche Ursache der verbesserten Füllstoffverteilung beruhte darauf, dass die angebrachte Aminogruppe, eine bessere Anpassung der Polarität des Füllstoffes zu der Polarität des Polymers ermöglichte, sodass das Polymer effektiver mit dem Füllstoff in Wechselwirkung treten konnte.

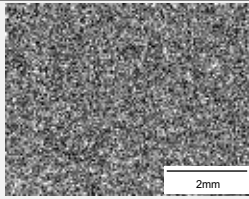
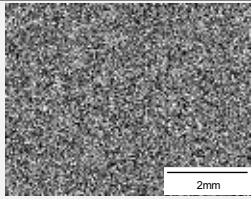
Ferner musste beachtet werden, dass auf der ausgehärteten Schicht des IPTES Titandioxids leichte Oberflächenrauigkeiten beobachtet werden konnten. Diese könnten ebenfalls ursächlich für den erhöhten RSD-Wert sein. Daher sollte für zukünftige Versuche, dass Oberflächenadditiv angepasst werden. Ebenfalls vielversprechend wäre eine Anpassung des Entschäumers, sollte nachgewiesen werden, dass die Oberflächenrauigkeiten durch z.B. Mikroschäume hervorgerufen wurden.

Aluminiumhaltige Polymerproben

Die Homogenität der aluminiumhaltigen Proben wurde ebenfalls mittels μ RFA beurteilt. Hierbei konnten die Elemente Aluminium, Calcium und Rhodium detektiert werden. Sowohl das Auftreten eines Calcium- als auch das des Rhodium-Signals wurden bereits oben erläutert. Das Aluminium-Signal wies nur eine sehr geringe Intensität auf. Dies lag zum einen an der geringen Konzentration ($\omega(\text{Al}) = 1\%$), zum anderen aber auch an der geringen Schichtdicke. Ebenfalls einen Einfluss auf die Intensität hatte die Ordnungszahl des Aluminiums ($Z(\text{Al}) = 13$). Aufgrund dieser kommt es nur zu einer geringen Fluoreszenzausbeute für Aluminium (s. Kapitel 3.5.1.4). Dennoch war das Signal, bei einer angepassten *D-Well* Zeit, für die Erstellung von Elementverteilungsbildern ausreichend. Die resultierenden Graustufenbilder, RSD-Werte und die Ergebnisse der Partikelanalysen des unmodifizierten Aluminiumoxids und des AluC805 sind in Tabelle 7.16 aufgeführt.

Tabelle 7.16: Darstellung der erhaltenen Elementverteilungsbilder für polymere Schichten mit unmodifiziertem Al_2O_3 -Nanopulver sowie dem AluC805.

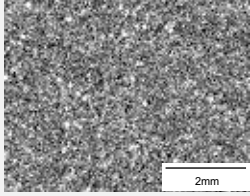
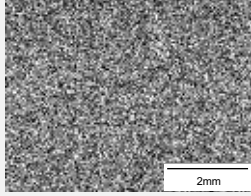
Mit Angaben der detektierten Flokkulatanzahl sowie deren Größe. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Probenbezeichnung	Unmod. Al_2O_3	AluC805
Elementverteilungsbild		
RSD in % \pm MU	20.8 \pm 3.1	11.9 \pm 1.8
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)	48 (168 \pm 32)	13 (173 \pm 32)

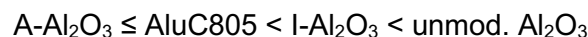
In Tabelle 7.17 sind die Graustufenbilder, die RSD-Werte und die Partikelanzahl des mit *silane coupling agents* oberflächenmodifizierten Al_2O_3 -Nanopulvers in dem Lacksystem dargestellt.

Tabelle 7.17: Darstellung der erhaltenen Elementverteilungsbilder für polymere Schichten mit oberflächenmodifiziertem Al_2O_3 -Nanopulver.

Mit Angaben der detektierten Flokkulatanzahl sowie deren Größe. I- Al_2O_3 IPTES und A- Al_2O_3 APTMS modifizierter Füllstoff. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Probenbezeichnung	I- Al_2O_3	A- Al_2O_3
Elementverteilungsbild		
RSD in % ± MU	18.1 ± 2.7	11.8 ± 1.8
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Ferret-Durchmesser ± σ in μm)	70 (168 ± 34)	3 (181 ± 17)

Auf Grundlage der ermittelten RSD-Werte konnte folgende Reihenfolge für die Homogenität erstellt werden, beginnend mit der homogensten Verteilung.



Die geringsten RSD-Werte konnten für das mit APTMS modifizierte Aluminiumoxid sowie für das AluC805 erreicht werden. Wird die ermittelte Messunsicherheit der Messung mit einbezogen, zeigten beide Füllstoffe ähnliche RSD-Werte und damit eine ähnlich gute homogene Verteilung. Das APTMS modifizierte Aluminiumoxid hatte im Gegensatz zu dem mit IPTES modifizierten Aluminiumoxid nur eine monolagige Kette an der Oberfläche. Dies könnte erneut ein Hinweis auf die oben beschriebene sterische Hinderung durch die mehrlagige Oberflächenmodifikation sein.

Weiterhin könnte die bessere Anpassung der Polarität der Füllstoffe als Ursache für die homogenere Verteilung angesehen werden, wenn die Amingruppe einen hydrophoberen Charakter als die Isocyanatgruppe aufweist. Auch der Acrylatlack weist einen hydrophoben Charakter auf, daher könnte in diesem Fall von einer verbesserten Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Polymer ausgegangen werden. Ebenfalls möglich ist, dass es zu einer besseren Wechselwirkung der Amingruppe bzw. dem Octylsilan mit dem eingesetzten Netz- und Dispergieradditiv kam. Dies konnte jedoch nicht näher bestimmt werden, da die Zusammensetzung des Additivs unter die betriebliche Geheimhaltung des Herstellers fiel.

7.3.2.2 Bestimmung der realen Konzentration

Neben einer homogenen Elementverteilung war ebenfalls die Bestimmung der Elementkonzentration in dem polymeren System von Interesse. Da die applizierten Lackverdünnungen

über Konzentrate präpariert wurden (s.o.), kann es u.a. zu Verdünnungsfehlern gekommen sein. Weiterhin könnte es bei dem Einbringen des Feststoffs in die Matrix zu Verlusten z.B. bei der Einwaage oder dem Dispergierprozess gekommen sein. Um dennoch die Endkonzentration der Lackverdünnung bestimmen zu können, wurde eine Kombination eines Mikrowellendruckaufschlusses mit einer anschließenden ICP-OES-Analyse gewählt. Neben den aluminiumhaltigen Proben konnten, aufgrund der geringen Konzentration der titanhaltigen Lackverdünnungen, diese ebenfalls aufgeschlossen werden. Die Aufschlüsse beider Probensysteme unterschieden sich daher nicht nur in dem Mikrowellenprogramm, sondern auch in den verwendeten Aufschlusschemikalien. Für die aluminiumhaltigen Polymerproben konnte auf das validierte Verfahren (Kapitel 9) mit einer Kombination aus Salpetersäure (HNO_3 , ca. 65 %) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , 30 %) im Mischungsverhältnis 6:1 zurückgegriffen werden.

Für die Lackformulierung mit TiO_2 musste zusätzlich ein Anteil Flusssäure (HF: 44 %) hinzugefügt werden. Hierdurch wurde das Mischungsverhältnis geändert (6:0.5:0.5). In Abbildung 7.23 sind beide verwendeten Mikrowellenprogramme gegenübergestellt.

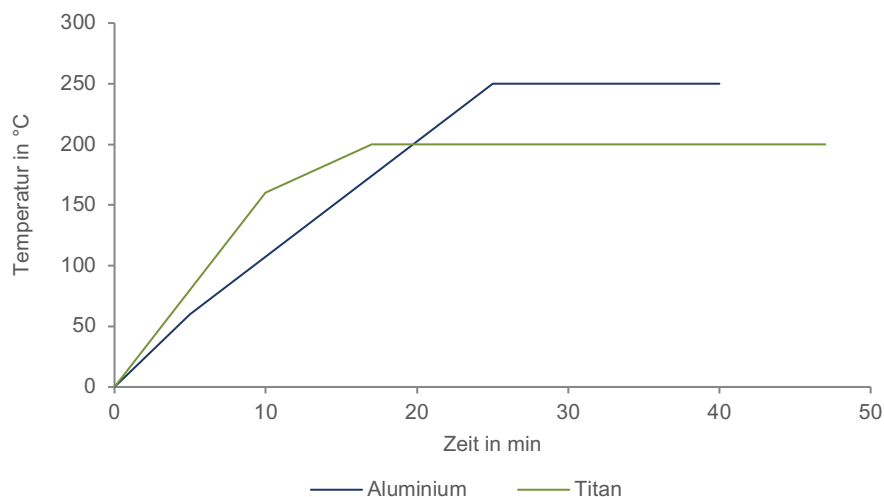


Abbildung 7.23: Graphische Darstellung der verwendeten Mikrowellenaufschlussprogramme für die Bestimmung der Elementkonzentration in den titan- und aluminiumhaltigen Lackformulierungen.

Aufgrund der Zugabe von HF konnten nicht die hohen Temperaturen des Aluminiumaufschlusses gewählt werden. Daher hielt dieses Programm die Endtemperatur von 200 °C länger, als dies bei der Endtemperatur von 250 °C für die Aluminiumproben der Fall war.

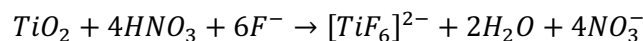
Für die anschließende ICP-OES-Analyse wurden die aufgeschlossenen Proben verdünnt. Die Messparameter des ICP-OES sind im Anhang (Arbeitsanweisung) aufgeführt. Für eine Quantifizierung wurde das Verfahren der externen Kalibration mit einem zertifizierten Standard (s. Chemikalienliste) gewählt. Die Auswertung der Kalibrationsgeraden wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] vorgenommen. Es wurde je Element eine störungsfreie Linie ausgewählt, die für die Quantifizierung sowie für die Bestimmung des Vertrauensbereiches, der

Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 [118] verwendet werden konnte. Die erhaltenen Ergebnisse für die Lackformulierungen mit TiO₂ sind in Tabelle 7.18 dargestellt.

Tabelle 7.18: Gegenüberstellung des theoretischen und ermittelten Titangehalts in der Verdünnung. Berechnung aus den Einwaagen während der Herstellung und der gefundenen Elementkonzentration nach einem Mikrowellendruckaufschluss und Analyse mittels ICP-OES. Die Auswertung und Berechnung der Ergebnisse wurden nach DIN 32645 [118] und DIN 38 402 TEIL 51 [117] durchgeführt. (P = 95%) (n = 3)

Proben- bezeichnung	theoretischer Titangehalt in Gew%	Titan (334,18 nm) in Gew% ± VB ⁵
TiO ₂	1.99	1.96 ± 0.03
TiO ₂ T805	2.24	2.15 ± 0.04
I-TiO ₂	2.10	2.00 ± 0.03
A-TiO ₂	2.00	1.98 ± 0.03

Für die titanhaltigen Lackformulierungen konnte für alle Proben ein geringerer Gehalt für Titan, als theoretisch berechnet, nachgewiesen werden. Dies konnte vielschichtige Ursachen haben. Zum einen ist es möglich, dass es bei der Herstellung der Lackproben zu Verlusten gekommen ist. Da die Verdünnungen über Konzentrate angesetzt wurden, ergab sich hier bereits ein möglicher Verdünnungsfehler. Weiterhin wurden alle Bestandteile der Lackformulierungen eingewogen, wodurch es ebenfalls zu einem Wägefehler bei der Herstellung der Formulierung gekommen ist. Des Weiteren wurde der Aufschluss mit einer Kombination von Salpeter- und Flusssäure durchgeführt. Hierbei kommt es zu der Bildung der flüchtigen Titanfluoridverbindung TiF₆. [72]



Um die Bildung dieser Verbindung zu unterdrücken bzw. zu minimieren, könnte ein Aufschluss mit Borsäure zur Titanstabilisierung erprobt werden.

Identisch zu der Gehaltsbestimmung des Titans wurden ebenfalls die aluminiumhaltigen Lackformulierungen analysiert. Die elementanalytischen Ergebnisse der Aluminiumproben sind in Tabelle 7.19 dargestellt.

Tabelle 7.19: Gegenüberstellung des theoretischen und ermittelten Aluminiumgehalts in der Verdünnung. Berechnung aus den Einwaagen während der Herstellung und der gefundenen Elementkonzentrationen nach einem Mikrowellendruckaufschluss und Analyse mittels ICP-OES. Die Auswertung und Berechnung der Ergebnisse wurden nach DIN 32645 [118] und DIN 38 402 TEIL 51 [117] durchgeführt. (P = 95%) (n = 3)

Proben- bezeichnung	Berechneter Titangehalt in Gew%	Aluminium (396,15 nm) in Gew% ± VB ⁵
Al ₂ O ₃	1.00	0.94 ± 0.01
AluC805	1.00	0.90 ± 0.01
I-Al ₂ O ₃	1.00	0.80 ± 0.01
A-Al ₂ O ₃	1.09	1.00 ± 0.01

⁵ Nach DIN 32645 [118] und DIN EN 38 402 TEIL 51 [117] berechnete

Wie bereits für die Titanproben beobachtet werden konnte, konnten auch für das Aluminium Minderbefunde festgestellt werden. Auch diese könnten durch die oben bereits diskutierten Ursachen hervorgerufen worden sein. Weiterhin konnten bei manchen Aufschlusslösungen der Aluminiumproben kleine faserähnliche Schwebstoffe festgestellt werden. Diese können u.a. durch die Alterung der Teflongefäße, aber auch durch einen nicht vollständigen Aufschluss der polymeren Matrix hervorgerufen worden sein. Die Schwebstoffe wurden für die ICP-OES-Analyse mit Hilfe eines Spritzenvorsatzfilters ($45\ \mu\text{m}$) entfernt. Hierbei kann es ebenfalls zu Verlusten des Analyten gekommen sein. Dies ist jedoch eher unwahrscheinlich, da die Schwebstoffe nicht in allen Aufschlusslösungen vorgefunden wurden und daher ein Vergleich von ungefilterten und gefilterten Proben einer Lackformulierung möglich war. Daher konnte festgestellt werden, dass es sich nicht um den Analyten sondern um eine andere Substanz, wie z.B. abgelöstes Teflon oder Reste der polymer Matrix handelte.

7.3.2.3 Bestimmung der Schichtdicke

Eine weitere relevante Kenngröße war die finale Schichtdicke der applizierten Lackformulierungen, da diese aus den oben genannten Gründen variierte. Hierfür wurden die Schichten entsprechend dem in Kapitel 5 vorgestellten Verfahren präpariert und im Anschluss lichtmikroskopisch analysiert. In Abbildung 7.24 sind beispielhaft jeweils eine aluminium- (a) und eine titanhaltige (b) Schicht bei einer 1000fachen Vergrößerung dargestellt.

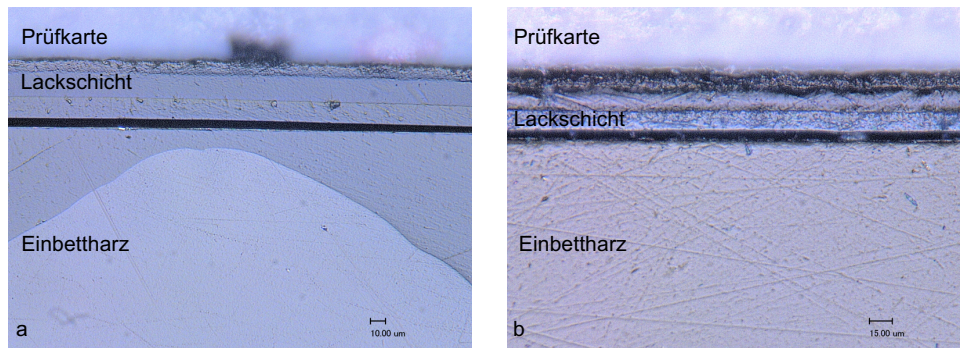


Abbildung 7.24: Lichtmikroskopische Aufnahmen der eingebetteten Schichten auf der Polyesterfolie. a) IPTMS oberflächenmodifiziertes Al_2O_3 -Nanopulver b) IPTMS oberflächenmodifiziertes TiO_2 -Nanopulver bei einer 1000fachen Vergrößerung.

Die erhaltenen Messwerte sind auf Trendfreiheit (Trendtest nach NEUMANN), sowie Normalverteilung (nach DAVID) überprüft worden. Die bestimmten Schichtdicken sind in Tabelle 7.20 dargestellt. Die angegebene Messunsicherheit wurde nach Gleichung 5.2 bestimmt.

Tabelle 7.20: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der applizierten Schichten mit den oberflächenmodifizierten und den unmodifizierten Nanopartikeln. (n = 100 je Schicht).

Probenbezeichnung	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$		Probenbezeichnung	Schichtdicke in $\mu\text{m} \pm u$	
	in μm			in μm	
TiO_2	13.5 ± 0.2		Al_2O_3	13.3 ± 0.2	
TiO_2 T805	13.9 ± 0.2		AluC805	13.3 ± 0.2	
I- TiO_2	$12.9 \pm 0.3^*$		I- Al_2O_3	13.0 ± 0.2	
A- TiO_2	n.a.		A- Al_2O_3	13.9 ± 0.3	

n.A. = nicht auswertbar; * 90 Messwerte

Die ermittelten Schichtdicken wiesen untereinander vergleichbare Schichtdicken auf. Die auftretenden Schwankungen können durch den Einfluss physikalischer Faktoren bei der Rakelapplikation erklärt werden. Obwohl die IPTMS modifizierten und die industriell modifizierten Nanopartikel bei der Präparation ein größeres Volumen aufwiesen, hatte dieses keinen Einfluss auf die finale Schichtdicke. Um dies jedoch näher beurteilen zu können, sollten weitere Analysen mit einer höher auflösenden Technik z.B. dem REM durchgeführt werden. Für die Schicht mit dem APTMS modifizierten Titandioxid konnte keine Schichtdicke ermittelt werden, da sich die Schicht bei dem Einbetten vollständig von dem Substrat gelöst hatte.

7.4 Zusammenfassung

In dem oben vorgestellten Kapitel konnte gezeigt werden, dass sowohl nanopartikuläres Titandioxid als auch nanopartikuläres Aluminiumoxid mit Hilfe von zwei unterschiedlichen *silane coupling agents* oberflächenmodifiziert werden konnte. Während des Waschprozesses konnten Unterschiede zwischen den APTMS und den IPTES modifizierten Nanopartikeln beobachtet werden. Die Reinigung der IPTES modifizierten Partikel erwies sich als besser durchführbar als die der mit APTMS modifizierten Partikel. Der Reinigungsvorgang der mit APTMS modifizierten Aluminiumpartikel wurde durch unterschiedliche Faktoren wie z.B. einer Schaumbildung oder Anhaftungen an der Wandung erschwert, wodurch es zu hohen Probenverlusten kam.

Eine erste Überprüfung konnte anhand der Masseneffizienz nach den durchgeführten Waschvorgängen und der Trocknung der Nanopartikel vorgenommen werden. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die höchste Masseneffizienz mit den IPTMS modifizierten Aluminiumpartikeln erzielt werden konnte. Eine Aussage über die Masseneffizienz der mit APTMS-modifizierten Nanopartikel konnte mit dieser Methode, aufgrund der hohen Verluste während des Reinigungsvorganges, nicht vorgenommen werden. Des Weiteren zeigte die Auswertung der Masseneffizienz, dass die Oberflächenmodifizierung des Al_2O_3 -Nanopulvers erfolgreicher (höhere Masseneffizienz) durchgeführt werden konnte.

Neben dem Abgleich der Massen, wurden TG-Analysen durchgeführt um die Menge des angelagerten *silane coupling agents* zu bestimmen. Hierfür wurde der Massenverlust ab 300 °C betrachtet. Für alle oberflächenmodifizierten Partikel konnte ein Massenverlust festgestellt werden. Dieser war für die IPTES modifizierten Nanopartikel höher als für die APTMS modifizierten. Ursächlich hierfür ist u.a. die unterschiedliche Oberflächenreaktion beider getesteter *silane coupling agents*. Teilweise konnte neben der Abspaltung des gebundenen Wassers noch eine weitere Stufe beobachtet werden. Um diese näher bestimmen zu können und um die Vermutung der Abspaltung einzelner organischer Bestandteile des verwendeten Silans zu bestätigen, könnten z.B. Versuche mittels der Pyrolyse-GC durchgeführt werden. Diese erlaubt durch die vorgeschaltete chromatographische Trennung eine bessere Aussage über die abgetrennten Produkte. Ebenfalls konnte nachgewiesen werden, dass die Partikel-

größe einen Einfluss auf die Effizienz der Oberflächenmodifikation hat. Die Größenangaben des Herstellers für die verwendeten Ausgangsmaterialien konnten erfolgreich mittels XRD- und TEM-Größen-analyse bestätigt werden.

Mit der IR- und Raman-Spektroskopie war es möglich, die charakteristischen Banden der Oxide und der angehefteten *silane coupling agents* nachzuweisen. Hierbei konnten die entsprechenden Banden des IPTES besser nachgewiesen werden als die Banden des APTMS. Dies zeigte sich vor allem für die Valenzschwingungen der Amin- und der Methylengruppe. Im Gegensatz zum IPTES war die Amin-Bande für die APTMS Modifizierung nur schwach ausgeprägt, was einen Nachweis der erfolgreichen Synthese erschwerte. Daher konnten nur Rückschlüsse auf eine erfolgreiche Synthese über die Methylen-Bande gezogen werden. Des Weiteren konnten bei der Spektroskopie große Feuchtigkeitsmengen nachgewiesen werden. Um diese in zukünftigen Anwendungen zu vermeiden, sollte der Trocknungsvorgang optimiert werden. Hierfür würde sich eine Trocknung der Partikel in einem Vakuumofen anbieten. Dieser bietet den Vorteil, dass für eine ausreichende Trocknung keine hohen Temperaturen angelegt werden müssen, da die aufgetragenen Oberflächenmodifikationen temperaturempfindlich sind, sollten Temperaturen von $> 80\text{ °C}$ vermieden werden.

Ferner sollten für die Raman-Spektroskopie Laser einer anderen Wellenlänge für die Anregung getestet werden. Durch die veränderte Wellenlänge wäre es möglich, dass die Amin- bzw. die Methylen-Schwingungen besser angeregt werden können und dadurch die Beurteilung der Synthese erleichtert wird.

Für die weitere Überprüfung der Synthese wurde die Elementzusammensetzung mittels zweier festkörperspektroskopischer Verfahren bestimmt. Mittels RFA konnte die geringe Menge des Siliziums des APTMS oberflächenmodifizierten Al_2O_3 -Nanopulvers nicht quantifiziert werden. Jedoch war ein qualitativer Nachweis möglich. Für eine Quantifizierung des Siliziums mittels RFA sollte eine Erweiterung bzw. Umschreibung des hinterlegten Fundamentalparametermodells erprobt werden. Weiterhin wäre es an dieser Stelle sinnvoll, eine Analyse an einem Messgerät mit höherer Auflösung durchzuführen. Mit der zweiten verwendeten Methode (REM-EDX) konnte das Silizium neben dem Aluminium quantifiziert werden. In weiteren Versuchen sollte erprobt werden, ob ebenfalls der Kohlenstoff- oder Sauerstoffanteil für die Überprüfung der Synthese eingesetzt werden kann. Dies war aufgrund der Messungen im Niedervakuum nicht möglich.

Des Weiteren könnte ein Aufschluss der Partikel mit anschließender ICP-OES-Analyse durchgeführt werden. Da jedoch nur ein geringer Anteil Silizium vorlag, müsste ggf. eine weitere Probenvorbereitung z.B. Abtrennung des Aluminiums und aufkonzentrieren des Siliziums, vorgenommen werden.

Neben der Überprüfung der Oberflächenmodifikation, wurden die Nanopartikel erfolgreich in die polymere Matrix eingebracht und die Elementverteilung untersucht. In Abbildung 7.25

sind die erhaltenen RSD-Werte, welche als Maß für die Inhomogenität angenommen werden, sowie die ermittelte Flokkulatanzahl gegenübergestellt.

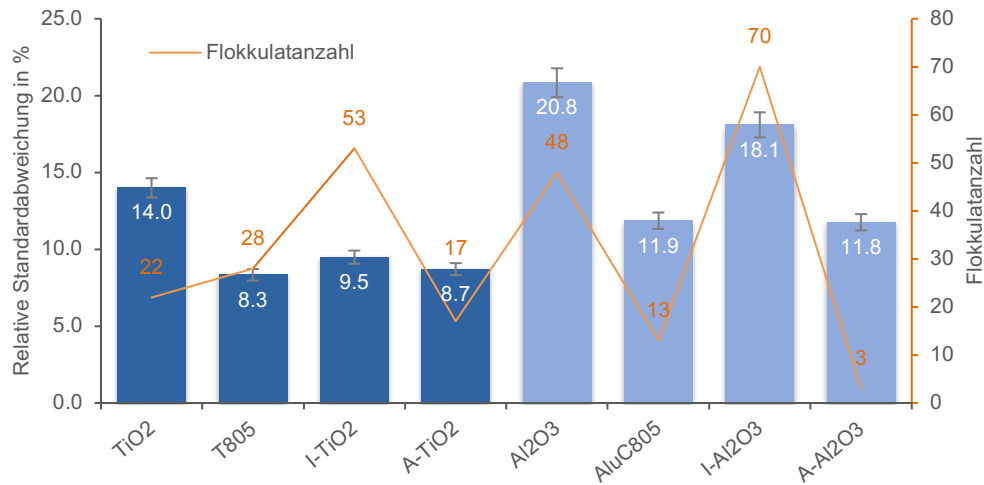


Abbildung 7.25: Zusammenfassende Darstellung der ermittelten RSD-Werte sowie der detektierten Flokkulatanzahl der oberflächenmodifizierten und unmodifizierten TiO₂- und Al₂O₃-Nanopulver.

Im Vergleich zu den unmodifizierten Nanopartikeln wiesen alle oberflächenmodifizierten Partikel eine homogenere Verteilung in dem Polymer auf. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass die IPTES Modifizierung einen deutlich schwächeren Einfluss auf die Verteilung hatte als die mit APTMS oberflächenmodifizierten oder die industriell modifizierten Partikel. Durch die größere Kette bzw. das quervernetzte Netzwerk an der Oberfläche kann es z.B. zu einer schlechteren Umlagerung der Nanopartikel mit dem Polymer oder den verwendeten Additiven gekommen sein, wodurch die Einarbeitung in die polymere Matrix erschwert werden könnte. Auch sollte in Betracht gezogen werden, dass es aufgrund der angebrachten funktionellen Gruppen des IPTES's zu einer sterischen Hinderung unter den Partikeln gekommen sein kann. Dies wurde ebenfalls an der Anzahl der detektierten Flokkulate deutlich. Für die Schicht mit den IPTES oberflächenmodifizierten Partikeln konnten deutlich mehr Flokkulate nachgewiesen werden, als für die weiteren getesteten Proben.

Es konnte weiterhin beobachtet werden, dass nanopartikuläres Titandioxid besser als Aluminiumoxid in die polymere Matrix eingebracht werden konnte. Dies kann dadurch begründet werden, dass es sich bei Titandioxid um ein gut erforschtes Pigment bzw. um einen gut erforschten Füllstoff in der Lack- bzw. Farbindustrie handelt. Das verwendete Netz- und Dispergieradditiv *DISPERBYK-111* wurde daher auch speziell für den Einsatz für Lackformulierungen mit Titandioxid empfohlen. Daher kam es wahrscheinlich zu einer besseren Benetzung bzw. Wechselwirkung zwischen dem Additiv, dem Füllstoff und dem Polymer.

Abschließend konnte festgestellt werden, dass eine Oberflächenmodifikation einen positiven Einfluss auf die homogene Verteilung fester nanopartikulärer Füllstoffe haben kann.

8 Herstellung polymerer Systeme mit hohem partikulärem Füllstoffgehalt am Beispiel von Titandioxid und Eisen(III)-oxid

In bisherigen Arbeiten konnten feste Füllstoffe häufig mit einem maximalen Gehalt $\omega(\text{Elementgehalt}) = 2\%$ in die polymere Matrix eingebracht werden. Bei polymeren Schichten mit einem höheren Füllstoffanteil zeigte sich u.a. bei SCHWARTZE [24] eine unzureichende homogene Verteilung des Füllstoffes. Da jedoch das Anwendungsgebiet für Referenzmaterialien stetig wächst, steigen hiermit auch die Anforderungen an die Konzentrationsbereiche. Um zukünftigen Fragestellungen gerecht zu werden, sollte durch Erprobungen unterschiedlicher Strategien versucht werden, polymere Schichten mit einem Füllstoffgehalt von $\omega(\text{Elementgehalt}) = 10\%$ herzustellen, die über eine ausreichende Homogenität verfügen. Aufgrund der schnell wachsenden Bedeutung sowohl von Titan als auch Eisen, wurden für die durchgeführten Experimente Titandioxid und Eisen(III)-oxid als nanopartikuläre Füllstoffe ausgewählt. In Abbildung 8.1 sind die unterschiedlichen Herangehensweisen für beide Füllstoffe schematisch dargestellt.

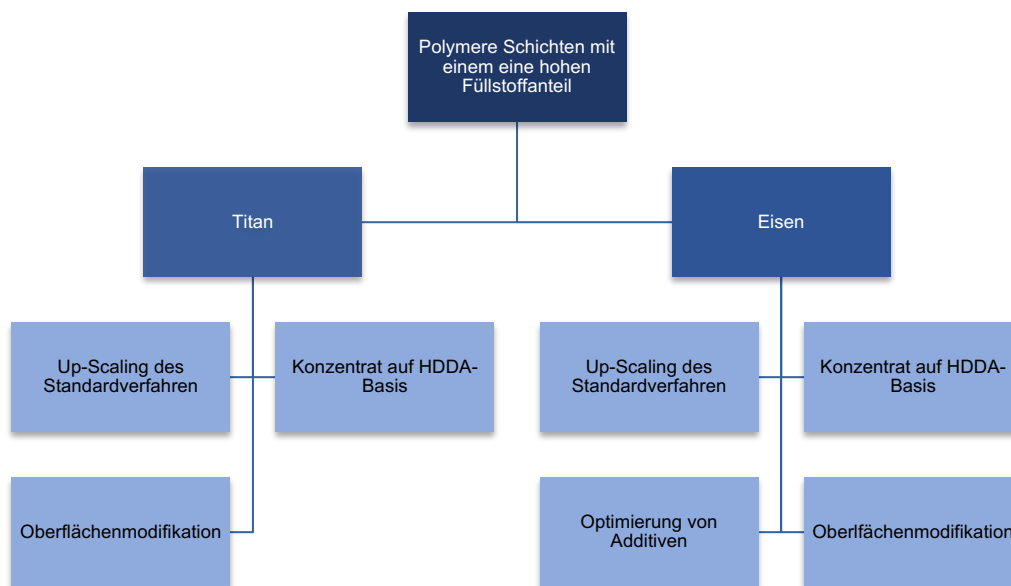


Abbildung 8.1: Darstellung der unterschiedlichen Herangehensweisen für die Herstellung polymerer Referenzmaterialien mit einem hohen nanopartikulären Füllstoffanteil.

Im den nachfolgenden Unterkapiteln werden die unterschiedlichen Herangehensweisen an die Herstellung von titan- und eisenhaltigen Schichten getrennt voneinander betrachtet. Für die Herstellung der Titanschichten war eine Optimierung der verwendeten Lackadditive nicht notwendig, da dies bereits bei der Entwicklung des Präparationsschemas vorgenommen wurde (vgl. Kapitel 6). Für die Herstellung der Eisenschichten hingegen wurden neben den Standardadditiven auch weitere Additive erprobt.

8.1 Herstellung der Titandioxid-Lackformulierungen

8.1.1 Up-Scaling des Standardverfahrens

Um die Grenzen des bisherigen Standardverfahrens zu ermitteln, ist die theoretische maximal erreichbare Titandioxidkonzentration in einer Verdünnung ermittelt worden. Ausgangspunkt hierfür ist das in Abbildung 6.4 dargestellte und als Standardverfahren etablierte Präparationsverfahren für polymere titandioxidhaltige Schichten. Als Netz- und Dispergieradditiv wurde das Additiv *DISPERBYK-111* mit einer Konzentration von 10 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt. Um einen Vergleichswert für die Versuchsreihe zu erhalten, ist eine Lackformulierung mit $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ hergestellt worden. Anschließend ist die maximale, nach dem Standardverfahren erreichbare Titankonzentration, von $\omega(\text{Ti}) = 4\%$, dies entspricht einen Gesamtfüllstoffanteil von $\omega(\text{TiO}_2) = 6.67\%$, hergestellt worden. Eine Rahmenbedingung für die Eignung als Referenzmaterial stellt die Variation der Schichtdicke dar. Um den Einfluss der Schichtdicke auf Systeme mit einem hohen Füllstoffanteil abschätzen zu können, sind diese mit unterschiedlichen Rakeln auf das Substrat (Polyesterfolie) appliziert worden. Hierfür sind ein $30\ \mu\text{m}$ -, ein $15\ \mu\text{m}$ - und ein $10\ \mu\text{m}$ -Rakel, die eine ungefähre Trockenschichtdicke von $15\ \mu\text{m}$, $7.5\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ aufweisen sollten, verwendet worden. Die Homogenität ist mittels μRFA -Elementverteilungsbild überprüft worden und ist in Abbildung 8.2 zusammen mit der ermittelten Flokkulanzahl dargestellt.

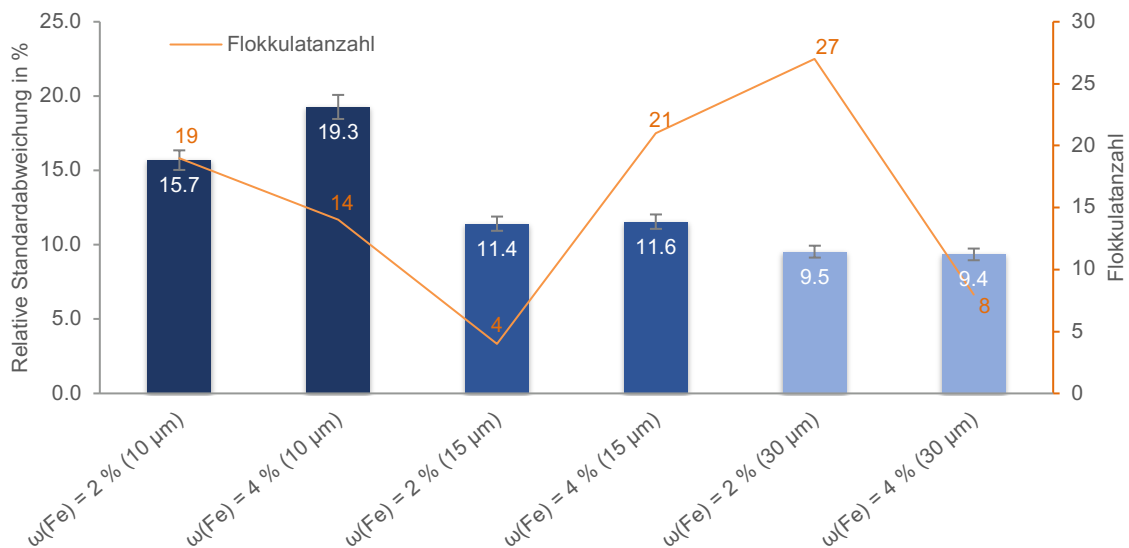


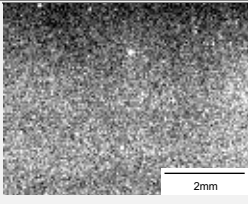
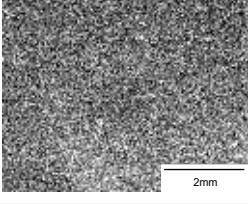
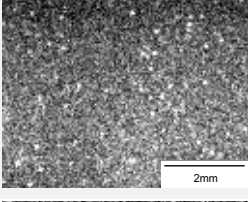
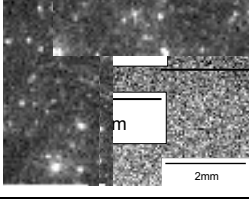
Abbildung 8.2: Darstellung der relativen Standardabweichung und der Flokkulanzahl des Up-Scaling-Verfahrens.

RSD in % (weiße Zahlen) der Elementverteilungsbilder für Titan mittels μRFA für die applizierten 2 Gew% und 4 Gew% Titanlackschichten mit unterschiedlichen Rakeln unter Angabe der ermittelten Flokkulanzahl (orange Linie und Zahlen). Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Aus den ermittelten RSD-Werten konnte abgeleitet werden, dass mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls die homogene Verteilung des Füllstoffs in der jeweiligen Schicht abnimmt. Ursächlich hierfür ist, dass durch die geringere Schichtdicke das Füllstoff zu Bindemittel Ver-

hältnis erhöht wird. Die Bildung von Flokkulaten wird durch das abnehmende Bindemittel zu Füllstoffverhältnis begünstigt, wodurch stärkere Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auftreten können. Wie oben beschrieben sollten bei der Analyse mittels μ RFA neben der Betrachtung der RSD-Werte auch die Anzahl und die mittlere Größe von Partikeln zur Beurteilung der Güte miteinbezogen werden. Aus dem Vergleich der *Mappings* wird deutlich, dass für eine zuverlässige Aussage über die homogene Verteilung des Füllstoffes neben dem RSD-Wert auch immer eine nähere Analyse der Flokkulatanzahl und –größe vorgenommen werden sollte, um die Güte der Homogenität umfassender beurteilen zu können. Zwischen den Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ und $\omega(\text{Ti}) = 4\%$ konnten für die $15\ \mu\text{m}$ - und die $30\ \mu\text{m}$ -Rakel Schichten ähnliche RSD-Werte ermittelt werden. Werden jedoch die Flokkulatanzahl und –größe der Schicht mit dem $15\ \mu\text{m}$ Rakel für die nähere Beurteilung mit einbezogen, so konnte beobachtet werden, dass die Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ weniger Flokkulate aufwiesen. Der umgekehrte Fall konnte für die Schichten der $30\ \mu\text{m}$ Rakel beobachtet werden. In Tabelle 8.1 sind die erhaltenen Elementverteilungsbilder der beiden Konzentrationen und der unterschiedlichen Schichtdicke dargestellt.

Tabelle 8.1: Darstellung der μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder der Schichten $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ und $\omega(\text{Ti}) = 4\%$. Mit Angaben der ermittelten relativen Standardabweichungen mit dem $15\ \mu\text{m}$ - und $30\ \mu\text{m}$ -Rakel applizierten Schichten und der identifizierten Flokkulatanzahl und –größe. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Probe (Rakel)	Elementverteilungsbild	Homogenität (RSD in %) \pm MU	Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)
2 Gew% ($15\ \mu\text{m}$)		11.4 ± 0.5	4 (146 ± 8)
4 Gew% ($15\ \mu\text{m}$)		11.6 ± 0.5	21 (176 ± 41)
2 Gew% ($30\ \mu\text{m}$)		9.5 ± 0.4	27 (154 ± 37)
4 Gew% ($30\ \mu\text{m}$)		9.4 ± 0.4	8 (159 ± 11)

Als Ursache für diese Beobachtung konnte der zeitliche Ablauf des Herstellungsprozesses eingegrenzt werden. Beide Lackverdünnungen wurden aus einem Konzentrat angesetzt. Jedoch wurde die Verdünnung für $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ am selben Tag hergestellt wie das Konzentrat. Die Verdünnung mit $\omega(\text{Ti}) = 4\%$ wurde jedoch erst an dem darauffolgenden Tag präpariert. Um eine gute Verteilung des Füllstoffes in dem Konzentrat zu gewährleisten wurde dieses vor der Mischung mit der Verdünnung erneut nach dem Herstellungsschema dispergiert, wodurch es ggf. zu einer weiterführenden Zerkleinerung des Füllstoffes kam. Ebenfalls kommt es aufgrund der längeren Standzeit zu einer besseren Benetzung der Füllstoffpartikel mit dem Polymer und den verwendeten Additiven (vgl. 3.2.3). Die weiteren Elementverteilungsbilder der applizierten Schichten mit 2 Gew% bzw. 4 Gew% mit dem 10 μm -Rakel sind im Anhang dargestellt.

Aus den durchgeführten Versuchen konnte abgeleitet werden, dass die Herstellung einer 4%-igen Lackformulierung nach dem Standardverfahren prinzipiell möglich war. Hierbei konnten keine erschwerten Applikations- oder Dispersionsbedingungen wie z.B. eine erhöhte Viskosität beobachtet werden.

8.1.2 Einsatz von Reaktivverdünnern

Wie im obigen Kapitel gezeigt werden konnte, ist die maximale Füllstoffkonzentration durch das Herstellungsverfahren auf $\omega(\text{Ti}) = 4\%$ begrenzt. Da jedoch Referenzmaterialien mit einem Füllstoffgehalt von elementarem Titan von bis zu 10 Gew % hergestellt werden sollten, wurde auf einen Ansatz von SCHUBERT [61] zurückgegriffen, in dem das Konzentrat nicht mehr auf Basis des niederviskosen Glanzlackes, sondern auf Basis eines Reaktivverdünners beruhte. Im Vorfeld der Versuche sind einige allgemeine Kennzahlen der herzustellenden Lackformulierung bestimmt worden. Hierrunter fielen die jeweiligen Dichten, sowohl der Lackformulierung als auch der einzelnen Bestandteile, die Ölzahl (Gleichung 3.1), die Pigment-Volumenkonzentration (PVK) (Gleichung 3.2) als auch die kritische-Pigment-Volumenkonzentration (KPVK) (Gleichung 3.3).

Nach DIN EN ISO 787-5 [48] sollte für die Bestimmung der Ölzahl Lackleinöl verwendet werden. Dieses weist jedoch im Vergleich zu dem verwendeten Bindemittel teilweise unterschiedliche Eigenschaften, z.B. die Dichte, auf. Um für die herzustellenden Lackformulierungen auf Basis des Reaktivverdünners belastbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Dichten des eingesetzten Polymers, in Form einer Blindprobe, bestimmt. Aus diesem konnte im Anschluss nach Gleichung 3.1 die Ölzahl für das verwendete Polymer bestimmt werden. In Abbildung 8.3 sind die Dichten unterschiedlicher pigmentierter Lackformulierungen aus dem vorherigen Unterkapitel (Kapitel 8.1.1) sowie der Blindprobe und den beiden Glanzlacken dargestellt. Die jeweilige Dichte wurde mittels Pyknometer nach DIN ISO EN 787-10 [47] in einer Dreifachbestimmung bestimmt.

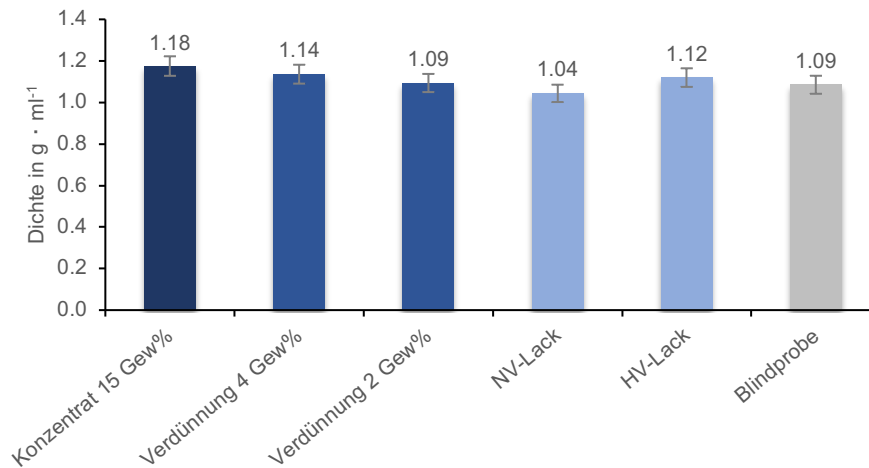


Abbildung 8.3: Darstellung der gemessenen Dichten unterschiedlicher Lackformulierungen

Dichtebestimmung für ein Titankonzentrat mit $\omega(\text{TiO}_2) = 15\%$, zwei Verdünnungen mit $\omega(\text{Ti}) = 4\%$ und 2% , einer Blindprobe und dem niederviskosen und hochviskosen Glanzlack. ($n = 3$)

Aufgrund des hohen Füllstoffanteils von $15\text{ Gew}\%$ bezogen auf die Gesamtformulierung wies das Füllstoffkonzentrat die höchste Dichte auf. Die Dichte nahm mit abnehmender Füllstoffkonzentration ab und lag für eine Lackformulierung mit $2\text{ Gew}\%$ Titan bei einem ähnlichen Wert wie der der Blindprobe, die nur aus den verwendeten Glanzlacksen und den Additiven bestand. Die ermittelten Dichten beider Glanzlacke konnten mit den Herstellerangaben abgeglichen werden. Laut Hersteller [148] wies der hochviskose Glanzlack eine Dichte von $1.11\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ auf. Bei der durchgeführten Dichtebestimmung konnte eine Dichte von $1.12\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ festgestellt werden. Die minimalen Abweichungen könnten z.B. durch unter-

Tabelle 8.2: Übersicht über die ermittelten Kennzahlen für Lackformulierungen mit nanopartikulärem Titandioxid als Füllstoff.

Kennzahl	
Ölzahl	105.99
KPVK	19.37 %
PVK	4.14 %
Maximal TiO_2 -Anteil	70.13 Gew%

schiedliche Messverfahren hervorgerufen worden sein. Durch den Hersteller [149] wurden keine näheren Angaben zu der verwendeten Messmethode getätigt. Für den niederviskosen Glanzlack konnte durch die Analyse mittels Pyknometer eine Dichte von $1.04\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ festgestellt werden, die mit den Herstellerangaben von $1.05\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ nahezu übereinstimmte.

Anschließend konnten mit den ermittelten Dichten die weiteren Kennzahlen für Lackformulierungen mit dem Füllstoff Titandioxid bestimmt werden, die in Tabelle 8.2 dargestellt sind. Da zwischen dem PVK und KPVK der oben erläuterte Zusammenhang, $\text{PVK} = \text{KPVK}$, besteht, wenn der Füllstoffanteil gleich dem Volumen des Bindemittels ist, das für das Ausfüllen der Hohlräume zwischen den Pigmenten benötigt wird, konnte die maximale Füllstoffkonzentration für diese Lacksysteme nach Gleichung 8.1 berechnet werden.

Gleichung 8.1: Formel zu Berechnung des maximalen Füllstoffanteils in einer Lackformulierung.

$$m_{\text{max.Füllstoffanteil}} = \frac{\text{KPVK}}{100} * \sum V_{\text{Gesamt volumen des n f A des Stoffes}} * \rho_{\text{Füllstoff}} \quad (8.1)$$

Aus dieser Formel ergab sich ein maximaler Füllstoffanteil von $\omega(\text{TiO}_2) = 70.13 \%$ für titanhaltige Lackformulierungen.

8.1.2.1 Herstellung nach dem Standardverfahren

Die vorangegangenen Analysen dienten als Grundlagen für die weiteren Arbeiten, in denen das Füllstoffkonzentrat auf Basis eines Reaktivverdünners hergestellt werden sollte. Die berechnete maximale Füllstoffkonzentration von $\omega(\text{TiO}_2) = 70.13 \%$ hätte eine erschwerte Dispersion mittels UltraTurrax® zur Folge gehabt. Ebenso wäre die Benetzungszeit der Füllstoffpartikel aufgrund des Füllstoffes zu Bindemittelverhältnisses vergleichsweise lang ausgefallen. Daher wurde die Füllstoffkonzentration des Konzentrats auf $\omega(\text{TiO}_2) = 55 \%$ festgelegt. Das Konzentrat wurde nach dem Standardverfahren hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Konzentrat nicht mehr auf der Basis des niederviskosen Glanzlackes, sondern auf einer HDDA-Basis angesetzt wurde. Sämtliche Dispersionsschritte wurden in identischer Weise, nach dem Standardverfahren durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Aus dem so erhaltenen Konzentrat wurde im Anschluss eine Verdünnung mit der Konzentration $\omega(\text{Ti}) = 2 \%$ hergestellt. Wie bereits bei der Erprobung des *Up-Scaling*-Verfahrens wurden auch in diesem Fall Schichten mit drei unterschiedlichen Rakeln ($10 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$) auf die Polyesterfolie appliziert und im Anschluss unter UV-Licht ausgehärtet. Die ausgehärteten Schichten wurden abschließend mittels μRFA auf ihre Homogenität sowie die Flokkulatanzahl und -größe analysiert. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt. Um einen direkten Vergleich zwischen dem Standardverfahren auf der Basis des niederviskosen Glanzlackes (Ti Std) und dem Reaktivverdünner-Verfahren (Ti RV) zu erhalten konnten die beiden Lackformulierungen mit $\omega(\text{Ti}) = 2 \%$ verglichen werden. Die Ergebnisse beider Verfahren sind in Abbildung 8.4 gegenübergestellt.

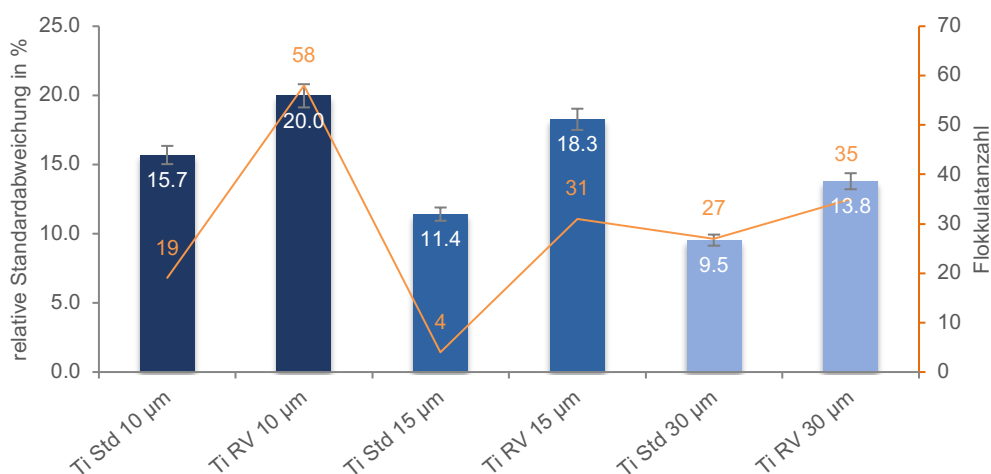


Abbildung 8.4: Darstellung der relativen Standardabweichungen der μRFA -Elementverteilungsbilder für titanhaltige Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 2 \%$

Mit Angabe zu den ermittelten Flokkulatanzahl. Die Proben Ti Std wurden nach dem Standardverfahren über ein Konzentrat auf Basis des niederviskosen Glanzlackes hergestellt, bei den Proben Ti RV wurde das Füllstoffkonzentrat auf Basis des Reaktivverdünners HDDA hergestellt. Des Weiteren ist der, für die Applikation verwendete Rakel, angegeben.

Wie aus der Abbildung 8.4 ersichtlich wird, hat der Einsatz des Reaktivverdünners und der erhöhten Konzentration im Füllstoffkonzentrat zu einer Erhöhung des RSD-Wertes, der als Maß für die Inhomogenität dient, geführt. Des Weiteren konnte für die Schichten mit dem 10 μm - und dem 15 μm -Rakel ein Anstieg der Flokkulatanzahl festgestellt werden. Hierfür können unterschiedliche Ursachen verantwortlich sein. Zum einen wurde deutlich mehr Füllstoff in das System eingebracht, sodass das bisher verwendete Dispergiervfahren nicht ausreichend war um den Füllstoff gleichmäßig in der Formulierung zu verteilen und zu zerteilen. Zum anderen könnte die eingesetzte Additiv-Menge für den erhöhten Füllstoffanteil nicht dem Optimum entsprochen haben.

8.1.2.2 Optimierung des Herstellungsverfahrens

Da das Herstellungsverfahren einen entscheidenden Einfluss auf die homogene Verteilung des Füllstoffs innerhalb der Lackformulierung hat, wurde dieser für die weiteren Arbeiten optimiert. Der Optimierungsprozess setzte sich aus drei Stufen zusammen:

1. Ruhen und Aushärten
2. Dispersion mittels Ultraschallsonde
3. Dispersion mit dem UltraTurrax®

Die Optimierung des Herstellungsprozesses wurde an der höchstkonzentrierten Lackformulierung ($\omega(\text{Ti}) = 10 \%$) durchgeführt. Zur Überprüfung der Effizienz der Optimierung wurden μRFA -Elementverteilungsbilder erstellt und die ermittelten RSD-Werte bewertet. In einem ersten Schritt sind die Ruhe- und Aushärtezeiten der applizierten Lackschichten in der UV-Kammer variiert worden. Entsprechend dem Standardverfahren ruhte die applizierte Schicht für 20 min unter einem Argongasstrom und härtete im Anschluss für 20 min unter UV-Licht aus. Um den Effekt der Variation der Ruhe- und Aushärtezeiten beurteilen zu können, wurden zwei Schichten nach dem Standard-Dispersionsverfahren hergestellt und mit einem 15 μm -Rakel auf die Polyesterfolie appliziert. Jedoch brachte die Verkürzung der Ruhezeit keine signifikante Verbesserung des RSD-Wertes, sodass in zukünftigen Versuchen die Ruhe und Aushärtezeit verkürzt werden konnte. Im nächsten Optimierungsschritt wurden unterschiedliche Dispersionszeiten mittels Ultraschallsonde und UltraTurrax® erprobt. Die erhaltenen RSD-Werte sind in Abbildung 8.5 gegenübergestellt.

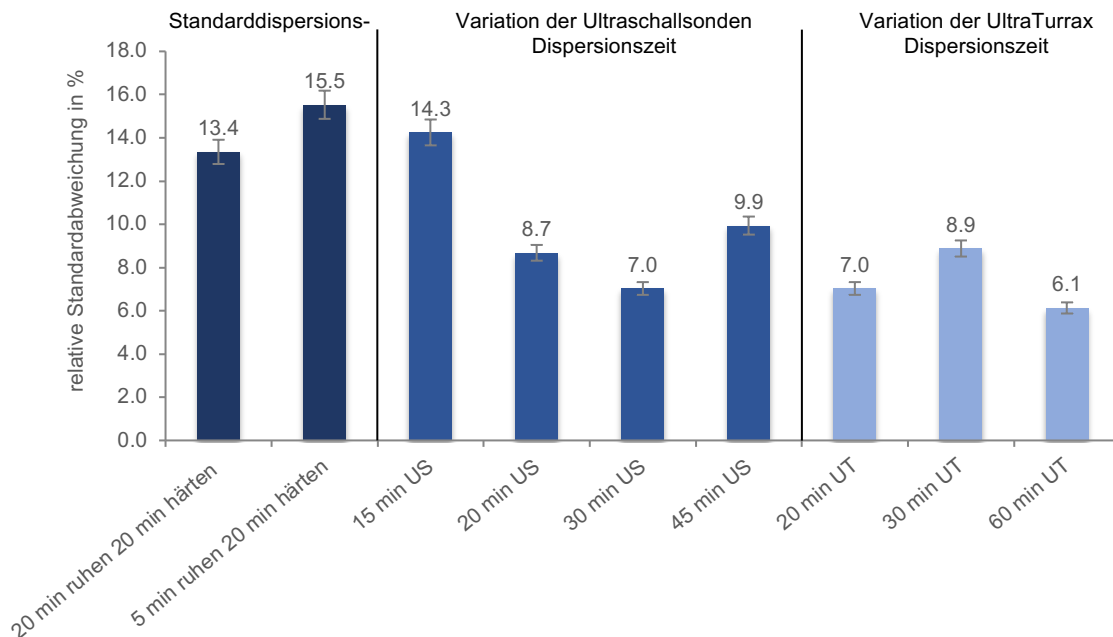


Abbildung 8.5: Darstellung der relativen Standardabweichungen der Ti- μ RFA-Elementverteilungsbilder zur Optimierung des Dispersionsprozesses.

Mit Variation der Ultraschallsonden Dispersionszeit (US) und der UltraTurrax[®] (UT) Dispersionszeit am Beispiel der 10 Gew% Titan-Lackformulierung. Appliziert wurden jeweils Schichten mit einer 15 μ m-Rakel.

Für die Optimierung wurden die Zeiten der Ultraschalldispersion (US) von 15 min schrittweise um jeweils 15 min auf 45 min angehoben. Nach der Ultraschalldispersion wurde nach dem Standardverfahren eine Dispersion mittels UltraTurrax[®] für 20 min durchgeführt. Für die Beurteilung der Qualität der Dispersion wurden mittels μ RFA Elementverteilungsbilder erstellt, aus denen im Anschluss der RSD-Wert ermittelt werden konnte. Ebenfalls wurde die Flokkulatanzahl innerhalb der Schichten bestimmt. Bei der Betrachtung beider Parameter konnte festgestellt werden, dass eine optimale Dispersion mit einer Ultraschallsondenzeit von 30 min erzielt werden konnte.

Neben der Optimierung der Dispersion mittels Ultraschallsonde, wurde auch die Dispersionszeit mittels UltraTurrax[®] weitergehend variiert. Hierfür wurden neben der Standarddispersionszeit von 20 min auch Dispersionen mit 30 min und 60 min durchgeführt und die resultierende Schicht mittels μ RFA analysiert. Aus den erhaltenen Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass eine optimale Dispersion für Verdünnungen, deren Konzentrat auf Basis von HDDA hergestellt wurde, bei einer Dispersionszeit von 60 min erzielt wurde. Aus den durchgeführten Versuchen konnte ein neuer Dispersionsprozess für diese Lackformulierungen erstellt werden, der im Anhang in Abbildung 12.18 dargestellt ist.

Mit diesem optimierten Herstellungsprozess sind im Anschluss Schichten mit den Konzentrationen $\omega(\text{Ti}) = 2\%$, $\omega(\text{Ti}) = 5\%$ und $\omega(\text{Ti}) = 10\%$ mit einer $10\ \mu\text{m}$ -, $15\ \mu\text{m}$ - und einem $30\ \mu\text{m}$ Rakel hergestellt worden. Bei der Aushärtung der $30\ \mu\text{m}$ Schicht mit $\omega(\text{Ti}) = 10\%$ konnte eine Runzelbildung (Oberflächenstörung) beobachtet werden. Diese ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Aus diesem Grund konnte kein Elementverteilungsbild mittels μRFA erstellt werden. Eine Ursache für diesen Effekt, kann in der Wahl der verwendeten Titandioxid-Kristallstruktur gesehen werden. Da es sich hierbei um die Rutil-Modifikation handelte, wies die Lackmischung sowohl eine hohe Absorption des UV-Lichts als auch eine intensive Weißfärbung auf. Beide Eigenschaften des Rutils verhindern das Durchdringen der applizierten Polymerschicht über die gesamte Schichtdicke, weshalb es zu einer ungleichmäßigen Aushärtung über die gesamte Schichtdicke kommen kann. Der obere Teil der Schicht härtete aufgrund der von oben einstrahlenden UV-Strahlung schneller aus als der darunterliegende Teil, sodass ein Aushärtungsgradient innerhalb der Schicht ausgebildet wurde, aufgrund dessen Oberflächeneffekte aufgetreten sind (vgl. 3.2.3.3 Oberflächenadditive). Für die weiteren Konzentrationen und Schichtdicken wurden Analysen mittels μRFA durchgeführt. In Tabelle 8.3 sind die RSD-Werte, Flokkulanzahl und –größe für die Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 5\%$ und in Tabelle 8.4 für die Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 10\%$ angegeben.

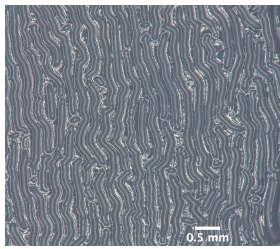


Abbildung 8.6: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht mit $\omega(\text{Ti}) = 10\%$ mit einem $30\ \mu\text{m}$ -Rakel appliziert.

Dargestellt ist die beobachtete Runzelbildung.

Bei der Aushärtung der $30\ \mu\text{m}$ Schicht mit $\omega(\text{Ti}) = 10\%$ konnte eine Runzelbildung (Oberflächenstörung) beobachtet werden. Diese ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Aus diesem Grund konnte kein Elementverteilungsbild mittels μRFA erstellt werden. Eine Ursache für diesen Effekt, kann in der Wahl der verwendeten Titandioxid-Kristallstruktur gesehen werden. Da es sich hierbei um die Rutil-Modifikation handelte, wies die Lackmischung sowohl eine hohe Absorption des UV-Lichts als auch eine intensive Weißfärbung auf. Beide Eigenschaften des Rutils verhindern das Durchdringen der applizierten Polymerschicht über die gesamte Schichtdicke, weshalb es zu einer ungleichmäßigen Aushärtung über die gesamte Schichtdicke kommen kann. Der obere Teil der Schicht härtete aufgrund der von oben einstrahlenden UV-Strahlung schneller aus als der darunterliegende Teil, sodass ein Aushärtungsgradient innerhalb der Schicht ausgebildet wurde, aufgrund dessen Oberflächeneffekte aufgetreten sind (vgl. 3.2.3.3 Oberflächenadditive). Für die weiteren Konzentrationen und Schichtdicken wurden Analysen mittels μRFA durchgeführt. In Tabelle 8.3 sind die RSD-Werte, Flokkulanzahl und –größe für die Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 5\%$ und in Tabelle 8.4 für die Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 10\%$ angegeben.

Tabelle 8.3: μRFA -Ti-Elementverteilungsbilder der Lackformulierung mit $\omega(\text{Ti}) = 5\%$, die mit einer $10\ \mu\text{m}$, $15\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$ Rakel auf eine Polyesterfolie appliziert wurden.

Mit Angabe zu der relativen Standardabweichung \pm Messunsicherheit sowie der Flokkulanzahl und dem mittleren Feret-Durchmesser \pm Standardabweichung (σ).

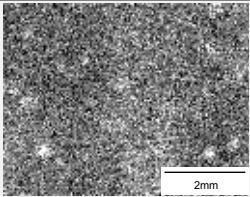
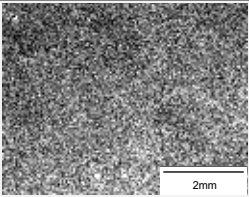
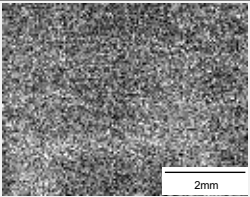
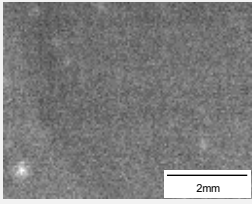
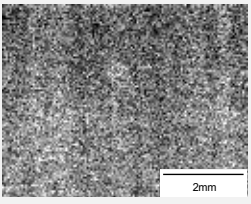
Probe (Rakel)	$\omega(\text{Ti}) = 5\%$ ($10\ \mu\text{m}$)	$\omega(\text{Ti}) = 5\%$ ($15\ \mu\text{m}$)	$\omega(\text{Ti}) = 5\%$ ($30\ \mu\text{m}$)
Elementverteilungsbild			
RSD in % \pm MU	15.5 ± 0.7	11.6 ± 0.5	6.3 ± 0.3
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)	12 (0.18 ± 0.1)	9 (0.20 ± 0.1)	9 (0.18 ± 0.1)

Tabelle 8.4: μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder der Lackformulierung mit $\omega(\text{Ti}) = 10\%$, die mit einer $10\ \mu\text{m}$, $15\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$ Rakel auf eine Polyesterfolie appliziert wurden.
Mit Angabe zu der relativen Standardabweichung \pm Messunsicherheit sowie der Flokkulanzahl und dem mittleren Feret-Durchmesser \pm Standardabweichung (σ).

Probe (Rakel)	$\omega(\text{Ti}) = 10\% (10\ \mu\text{m})$	$\omega(\text{Ti}) = 10\% (15\ \mu\text{m})$	$\omega(\text{Ti}) = 10\% (30\ \mu\text{m})$
Elementverteilungsbild			*
RSD in % \pm MU	12.4 ± 0.5	6.1 ± 0.3	*
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)	10 (0.25 ± 0.1)	13 (0.17 ± 0.0)	*

*Messung nicht möglich, Runzelbildung

Erneut konnte beobachtet werden, dass es mit abnehmender Schichtdicke zu einer Abnahme der Homogenität kam. Dies kann durch das abnehmende Bindemittel zu Füllstoff Verhältnis und dem damit wachsenden Einfluss der interpartikulären Wechselwirkungen begründet werden. Des Weiteren konnte bei dem Vergleich zwischen der Schicht mit $\omega(\text{Ti}) = 5\%$ und $\omega(\text{Ti}) = 10\%$ mit der $15\ \mu\text{m}$ -Rakel ebenfalls ein erhöhter RSD-Wert für die Schicht 5 Gew % festgestellt werden. Es stand nicht mehr ausreichend Material des Lackkonzentrats für die erneute Herstellung einer Lackformulierung mit $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ zur Verfügung, so dass keine Aussage darüber getätigt werden konnte, ob dies ebenfalls bei weiter abnehmender Füllstoffkonzentration beobachtet werden kann. Dies sollte daher in weiteren Arbeiten näher untersucht werden.

8.1.3 Direktansätze

Als nächste Möglichkeit wurden sog. Direktansätze durchgeführt. Hierbei sind Lackformulierungen direkt, ohne ein vorangegangenes Konzentrat mit der gewünschten Füllstoffkonzentration hergestellt worden. Dieses Verfahren ermöglichte weiterhin eine Minimierung der Kontaminationsgefahr. Ferner ist ebenfalls eine einfachere Bestimmung der Wiederfindungsraten, die wie oben beschrieben u.a. für die TGA im Rahmen einer Methodvalidierung bestimmt werden sollten (Kapitel 6.3), möglich.

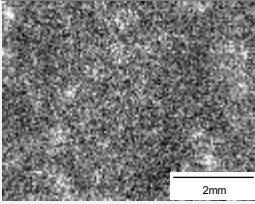
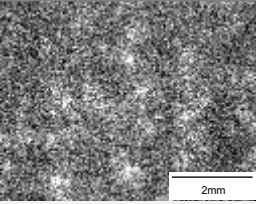
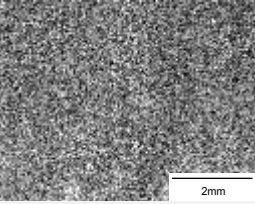
Hierfür wurden drei Varianten dieses Herstellungsprozesses erprobt. In der ersten wurden alle Komponenten der Formulierung gemeinsam eingewogen und im Anschluss nach dem optimierten Dispersionsprozess der Verdünnung dispergiert. In einer zweiten Variante wurden die Bestandteile der Lackformulierung (Lack NV, RV, Netz- und Dispergieradditiv, Entschäumer und Füllstoff TiO_2) zusammen abgewogen und im Anschluss für 2 min bei 4000 rpm vordispersiert. Im Anschluss wurden die restlichen Bestandteile (Lack HV und Oberflächenadditiv) eingewogen. Diese Formulierung wurde ebenfalls nach dem optimierten Herstellungsverfahren der Verdünnung dispergiert und im Anschluss appliziert. Als letzte Möglichkeit sollte ein Dispersionsverfahren erprobt werden, das sowohl die Dispersions-

schritte des Konzentrats als auch der Verdünnung vereinigte. Hierfür wurden, wie in Variante II beschrieben, alle Bestandteile der Lackformulierung in ein Dispersionsgefäß eingewogen. Jedoch wurde aus diesem Gefäß die Dispergiereinheit entfernt, damit die zur Verfügung stehende Ultraschallsonde eingesetzt werden konnte. Es folgte eine Dispersion mit der Ultraschallsonde für 15 min. Im Anschluss wurde die Dispergiereinheit wiedereingesetzt und alle weiteren Lackbestandteile der Verdünnung hinzugefügt und nach dem optimierten Herstellungsverfahren aus 8.1.2.2 dispergiert.

Die so hergestellten Lackformulierungen wurden mit einer 15 µm-Rakel appliziert und abschließend mittels der µRFA analysiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 8.5 gegenübergestellt.

Tabelle 8.5: Darstellung der erhaltenen Ti-µRFA-Elementverteilungsbild der unterschiedlichen Direktansatzverfahren.

Angegeben sind die relativen Standardabweichungen, die Anzahl sowie die Größe der detektierten Flokkulate. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

	Variante I	Variante II	Variante III
<i>Elementverteilungsbild</i>			
<i>RSD in % ± MU</i>	20.7 ± 0.9	21.9 ± 0.9	14.9 ± 0.6
<i>Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser ± σ in µm)</i>	14 (0.19 ± 47)	34 (215 ± 99)	7 (171 ± 64)
<i>Besonderheit des Herstellungsprozesses</i>	Alle Komponenten direkt eingewogen	NV, RV, BYK-1790, DISPERBYK-111, und TiO ₂ eingewogen für 2 min vordispergiert. Abschließend Zugabe restlicher Komponenten	Einwaage wie Variante II, nach Entfernung der Dispergiereinheit 15 min Ultraschallsonde

Aus den erhaltenen Ergebnissen ist ersichtlich, dass die dritte erprobte Variante, bei der sowohl die Dispersionsschritte des Konzentrats als auch die der Verdünnung vorgenommen wurden, die besten Ergebnisse aufwies. Es konnte sowohl der geringste RSD-Wert als auch die geringste Flokkulatanzahl festgestellt werden. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Herstellung über ein Direktverfahren möglich ist und hierdurch vergleichbare Ergebnisse wie bei der Herstellung über ein Konzentrat erzielt werden konnten.

8.1.4 Oberflächenmodifikation

Eine weitere Möglichkeit um die Füllstoffkonzentration in dem Lacksystem zu erhöhen und gleichzeitig eine gute Homogenität zu erhalten, stellte das Einbringen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln dar. In Kapitel 7 wurde die Oberflächenmodifikation mit zwei unterschiedlichen *silane coupling agents* vorgestellt. Bei der anschließenden Analyse stellte sich die Oberflächenmodifizierung mit APTMS als effektiver für den Einsatz in der polymeren Matrix heraus. Des Weiteren konnte ein kommerziell erhältliches oberflächenmodifiziertes Titandioxid erfolgreich in das Lacksystem eingebracht werden. Daher wurde nach der oben vorgestellten Methode TiO₂-Nanopulver mit APTMS oberflächenmodifiziert. Hierbei ist die Synthese von 2 g auf 5 g ausgeweitet worden und die Modifizierung mit den in Kapitel 7 beschriebenen Methoden überprüft worden. Aus Übersichtsgründen sind das erhaltene IR-Spektrum und das Thermogramm der Analysen im Anhang dargestellt. Die durchgeführten Analysen lieferten vergleichbare Ergebnisse, zu denen in Kapitel 7 vorgestellten Ergebnissen

Tabelle 8.6: Übersicht über die Gewichtsverluste während der TGA-Messung; bei 5 K · min⁻¹ für das mit APTMS und das industriell modifizierte TiO₂.

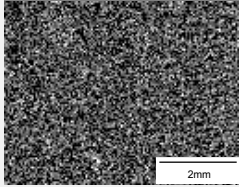
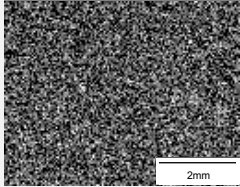
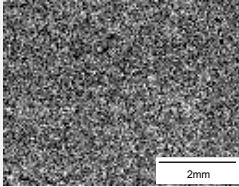
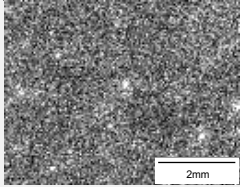
	Gewichtsverlust ab 300 °C
A-TiO ₂	0.42
T805	2.86

der Oberflächenmodifizierung. Jedoch soll an dieser Stelle kurz auf die bestimmten Massenverluste der TG-Analyse eingegangen werden (Tabelle 8.6). In Kapitel 7 wurden die oberflächenmodifizierten Titandioxid-Partikel ebenfalls mittels TGA analysiert. Die dort gewonnenen Messergebnisse wiesen einen höheren Massenverlust als den hier nachweisbaren auf. Eine Ursache hierfür kann in dem größeren Ansatz der Synthese gefunden werden. Da es sich jedoch auch in diesem Fall um eine Einfachbestimmung der Messwerte handelte, muss das Ergebnis ebenfalls kritisch hinterfragt werden und die Effektivität der Kondensation des APTMS ggf. durch eine weitere Methode wie z.B. die XPS-Analyse bestätigt werden. Neben der TG-Analyse und der IR-Spektroskopie wurden die unmodifizierten und die modifizierten Partikel mittels RFA und XRD sowie mittels TEM analysiert. Hierbei konnten vergleichbare, zu den in Kapitel 7 vorgestellten Ergebnissen, ermittelt werden. Sie werden daher im Anhang dargestellt.

Nach Abschluss der Überprüfung der Synthese wurden die Partikel nach dem vorgestellten Direktverfahren in die polymere Matrix eingebracht. Hierbei wurden Schichten mit einer Zielkonzentration von $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ und $\omega(\text{Ti}) = 5\%$ nach dem Direktansatz hergestellt und mittels einer 15 μm -Rakel appliziert. Die erhaltenen Schichten wurden abschließend mittels μRFA bezüglich ihrer Homogenität analysiert. Die erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 8.7 dargestellt.

Tabelle 8.7: Elementverteilungsbilder der polymeren Schichten mit den APTMS modifizierten Titandioxid-Nanopartikeln (A-TiO₂) und den industriell-modifizierten T805 Titandioxid.

Die Lackformulierungen wurden mit $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ und $\omega(\text{Ti}) = 5\%$ präpariert. Angegeben sind die ermittelten RSD-Werte und die Flokkulatanzahl sowie deren Größe. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Additiv	A-TiO ₂ $\omega(\text{Ti}) = 2\%$	T805 $\omega(\text{Ti}) = 2\%$	A-TiO ₂ $\omega(\text{Ti}) = 5\%$	T805 $\omega(\text{Ti}) = 5\%$
Elementverteilungsbild				
RSD in %	18.9 ± 0.8	18.9 ± 0.8	40.0 ± 1.6	20.8 ± 0.9
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser ± σ in μm)	7 (163 ± 27)	9 (184 ± 60)	7 (153 ± 13)	11 (177 ± 54)

Die dargestellten Proben wurden nach dem Direktverfahren angesetzt, was einen Vergleich mit weiteren Schichten, ähnlicher Konzentration, die jedoch über eine Verdünnung aus einem Konzentrat hergestellt wurden, erschwerte. Dennoch sind die Schichten mit den unterschiedlich modifizierten Nanopartikeln untereinander vergleichbar. Die Schichten $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ wiesen identische RSD-Werte auf.

Bei näherer Betrachtung des Elementverteilungsbildes der Schicht mit dem APTMS modifizierten Titandioxid bei $\omega(\text{Ti}) = 5\%$ fiel ein hoher RSD-Wert auf, der eine ausgeprägte Inhomogenität des Titandioxids in der Polymerschicht anzeigte. Jedoch kann dieses Ergebnis weder optisch noch durch die Analyse der Flokkulatanzahl bestätigt werden. Da keine befriedigende Schlussfolgerung für diesen Wert gefunden werden konnte, sollte die Analyse wiederholt werden.

8.2 Schichten mit einem hohen Eisenanteil

Aufgrund einer aktuellen Anwendung im Arbeitskreis, bei der eine Methodvalidierung einer neuentwickelten Labor-XANES an der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN mittels unterschiedlicher Eisenverbindungen und –spezies durchgeführt werden soll, wurde Eisen(III)-oxid als zweiter Füllstoff ausgewählt. Für eine gute Qualität der Analysen, müssen bestimmte Voraussetzungen wie u.a. ein hoher Füllstoffanteil sowie eine ausreichende Schichtdicke beachtet werden. Es wurden, vergleichbar mit den vorgestellten titandioxidhaltigen Schichten ebenfalls unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von polymeren Schichten mit einem hohen Eisenanteil erprobt. Im Nachfolgenden werden die dazu durchgeführten Versuche sowie deren Messergebnisse vorgestellt. Eine allgemeine Übersicht über die durchgeführten Versuche ist in Abbildung 8.1 dargestellt.

8.2.1 *Up-Scaling* des Standardverfahrens

Zu Beginn sollte ebenfalls der maximale Füllstoffanteil, der mittels des etablierten Standardverfahrens eingebracht werden kann, näher betrachtet werden. Der limitierende Faktor bestand auch in diesem Fall in dem, durch die Verdünnung vorgegebenen Mischungsverhältnis, des hochviskosen zum niederviskosen Glanzlack. Das angewendete Herstellungsschema beruhte auf dem von DREYER [25] für die Herstellung von eisen- und kupferhaltigen Schichten entwickelten Verfahren. In Abbildung 8.7 sind die Herstellungsschemata für das Konzentrat und die Verdünnung dargestellt. Das Konzentrat wurde auf Basis des niederviskosen Glanzlackes hergestellt. Diesem wurde der Entschäumer *BYK-1790* mit 0.7 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung sowie das Netz- und Dispergieradditiv *DISPERBYK-111* hinzugefügt. Dieses Lack-Additiv-Gemisch wurde im Anschluss mittels UltraTurrax® für 2 min bei 2000 rpm vordispersiert. Dieser Schritt war notwendig, um ein homogenes Lack-Additiv-Gemisch zu erzeugen. Im nächsten Schritt wurde das nanopartikuläre Eisen(III)-oxid dem Lack-Additiv-Gemisch hinzugefügt, sodass ein Konzentrat mit einem $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 15 \%$ Füllstoffanteil hergestellt wurde. Im Anschluss wurde der Füllstoff durch eine langsame Steigerung der Rührgeschwindigkeit von 400 – 4000 rpm mittels UltraTurrax® in die Lackformulierung eingebracht. Abschließend folgten drei weitere Dispersionsschritte, wie in dem Schema eingezeichnet. Nach Abschluss der Dispersion wurde die gewünschte Menge des Konzentrats in eine vorbereitete Lackformulierung, die Verdünnung, überführt.

Die ersten Schritte zum Ansetzen der Lackverdünnung wurden zeitlich so abgestimmt, dass das Konzentrat direkt nach Abschluss der Dispersion, ohne Ruhezeit, überführt werden konnte. Als Basis diente hierfür eine Mischung aus dem hoch- und dem niederviskosen Glanzlack (HV:NV; 60:40), dem erneut der Entschäumer hinzugefügt wurde, damit in der Verdünnung 0.7 Gew%, bezogen auf die Gesamtformulierung, enthalten waren. Zusätzlich wurde das Oberflächenadditiv *BYK-UV 3570*, 3 Gew% bezogen auf die Gesamtformulierung, hinzugefügt. Diese Lack-Additiv-Mischung wurde vor dem Einbringen des Füllstoffkonzentrats vordispersiert um eine homogene Lack-Additiv-Mischung zu erhalten. Nach dem Überführen des Füllstoffkonzentrats wurden die im Schema eingezeichneten Dispersionsschritte durchgeführt und die Lackmischung im Anschluss mittels eines automatischen Filmaufziehgeräts mit unterschiedlichen Rakeln auf die als Substrat dienende, mit Ethanol gereinigte Polyesterfolie, aufgebracht. Die applizierte Schicht ruhte im Anschluss für 40 min unter einem Argongasstrom und wurde abschließend für 10 min unter UV-Licht ausgehärtet.

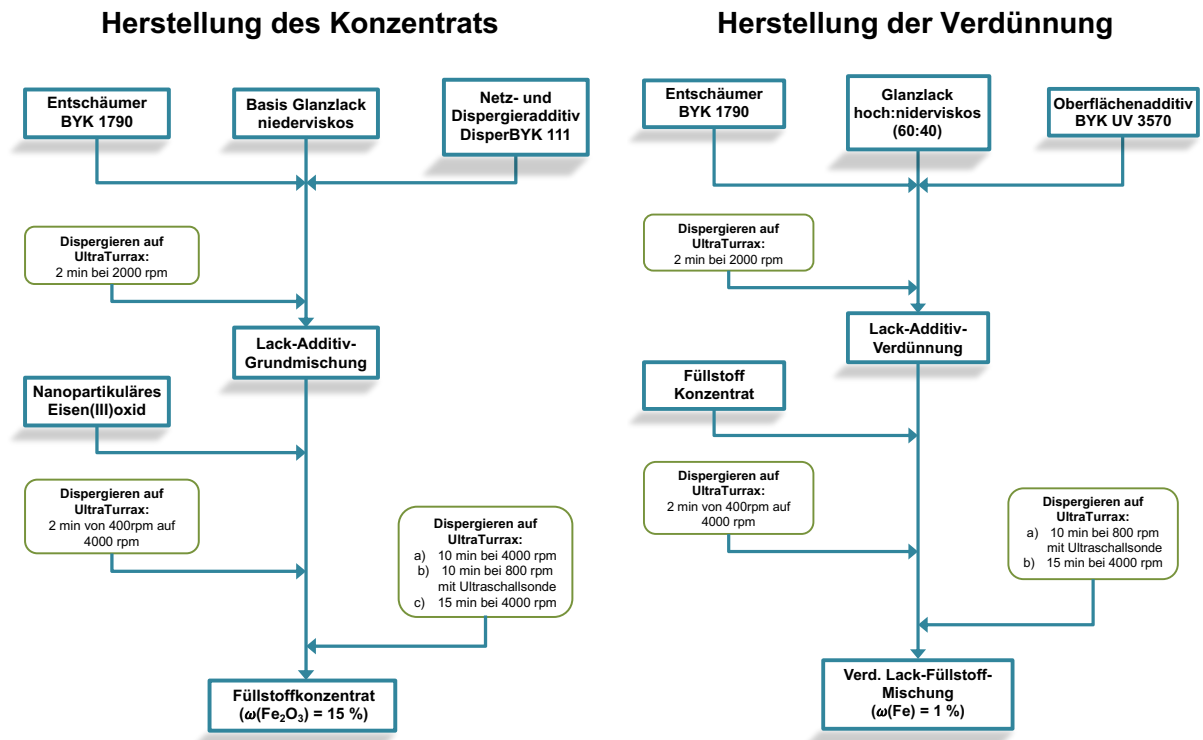


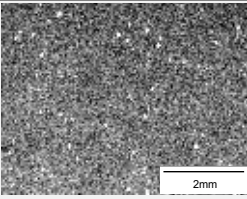
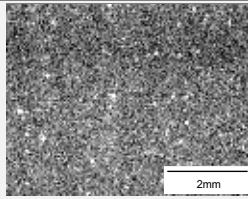
Abbildung 8.7: Darstellung des Präparationsschemas für die Herstellung von eisenhaltigen Lackformulierungen mit dem nanopartikulären Füllstoff Eisen(III)-oxid.

Herstellungsschema für das Füllstoffkonzentrat (links) aus dem im Anschluss die Verdünnung nach dem rechts dargestellten Schema hergestellt wurde.

Aufgrund der theoretischen Betrachtung des maximalen Füllstoffgehalts konnte ein Gehalt von $\omega(\text{Fe}) = 4.6\%$ erreicht werden. Daher wurde für die Erprobung der maximalen Füllstoffkonzentration eine Polymermischung mit $\omega(\text{Fe}) = 4\%$ präpariert und mit einem $10\ \mu\text{m}$ -, $15\ \mu\text{m}$ - und einem $30\ \mu\text{m}$ -Rakel appliziert. Zum Vergleich wurden ebenfalls Schichten mit der bisher erprobten Konzentration von $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ hergestellt und mit allen drei oben genannten Rakeln appliziert. Bei der Applikation der 4 Gew%igen Schichten ist eine hohe Viskosität des Lackes und damit verbunden eine erschwerte Applikation festgestellt worden. Daraus ist abgeleitet worden, dass die Applikation einer höher konzentrierten Lackformulierung weitergehend erschwert sein würde. In Tabelle 8.8 sind die erhaltenen Elementverteilungsbilder für die Schichten mit dem $15\ \mu\text{m}$ -Rakel zusammen mit der ermittelten relativen Standardabweichung sowie der Angabe der Flokkulatanzahl und -größe dargestellt. Die Ergebnisse der weiteren Schichten sind in Abbildung 8.8 dargestellt.

Tabelle 8.8: Darstellung der erhaltenen μ RFA Fe-Elementverteilungsbilder für eisenhaltige Schichten nach dem Standardverfahren mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ und $\omega(\text{Fe}) = 4\%$.

Die Schichten wurden mit einer $15\ \mu\text{m}$ -Rakel appliziert. Mit der Angabe zu der relativen Standardabweichung, der detektierten Flokkulatanzahl sowie des ermittelten Feret-Durchmessers in μm . Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

	$\omega(\text{Fe}) = 2\% (15\ \mu\text{m})$	$\omega(\text{Fe}) = 4\% (15\ \mu\text{m})$
Elementverteilungsbild		
RSD in % \pm MU	18.7 ± 0.8	13.2 ± 0.6
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)	13 (167 ± 59)	17 (152 ± 27)

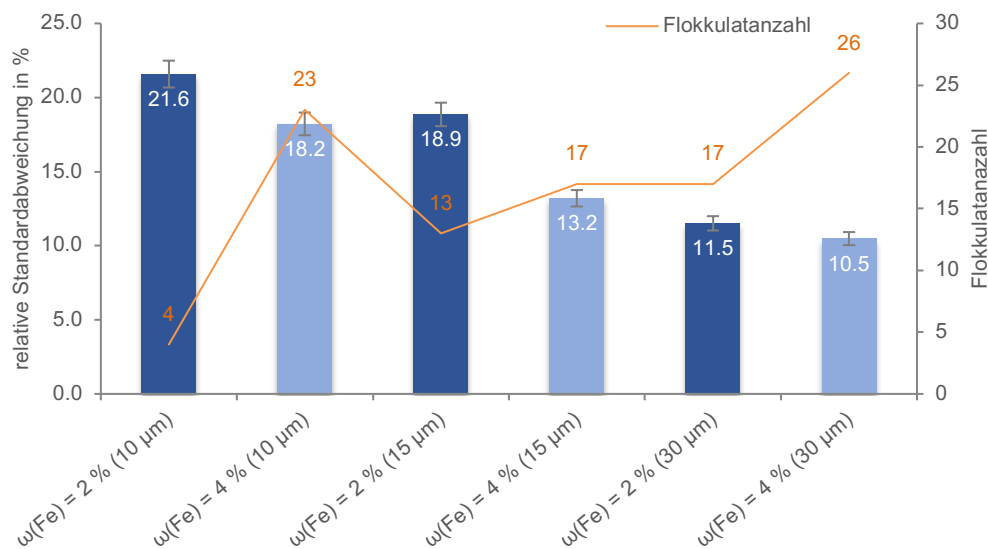


Abbildung 8.8: Darstellung der relativen Standardabweichung in % (weiße Zahlen) der μ RFA Fe-Elementverteilungsbilder der applizierten 2 Gew% und 4 Gew% Eisenlackschichten.

Die Schichten wurden mit unterschiedlichen Rakeln appliziert zusätzlich sind die ermittelten Flokkulatanzahlen (orange Linie; orange Zahlen) angegeben. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

In Abbildung 8.8 ist dargestellt, dass es mit abnehmender Schichtdicke zu einem Anstieg des RSD-Werts kommt. Es ist daher die Schlussfolgerung gezogen worden, dass der Füllstoff in der polymeren Matrix mit abnehmender Schichtdicke inhomogener verteilt vorliegt. Die zunehmende Inhomogenität könnte durch das abnehmende Bindemittel zu Füllstoff Verhältnis in den dünneren Schichten hervorgerufen worden sein. Je dünner die applizierte Schicht wird, desto weniger Bindemittel steht für die Benetzung der Füllstoffpartikel zur Verfügung, daher kann der Einfluss der interpartikulären Wechselwirkungen in diesen Schichten zunehmen, wodurch die Bildung von Flokkulaten begünstigt werden würde.

Der RSD-Wert der Schicht, die nach dem Standardverfahren mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ und dem $10\ \mu\text{m}$ -Rakel hergestellt wurde, erschien im Zusammenhang mit der detektierten Flokkulatanzahl von 4 mit 21,6 % sehr hoch. Um dies näher zu betrachten, sind von den Schichten

mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$, die mit der $10\ \mu\text{m}$ - bzw. $30\ \mu\text{m}$ -Rakel hergestellt wurden, Histogramme erstellt worden. Zusätzlich ist für das Elementverteilungsbild der $10\ \mu\text{m}$ -Rakel ein 3D-Plot erstellt worden (Abbildung 8.9 a – c).

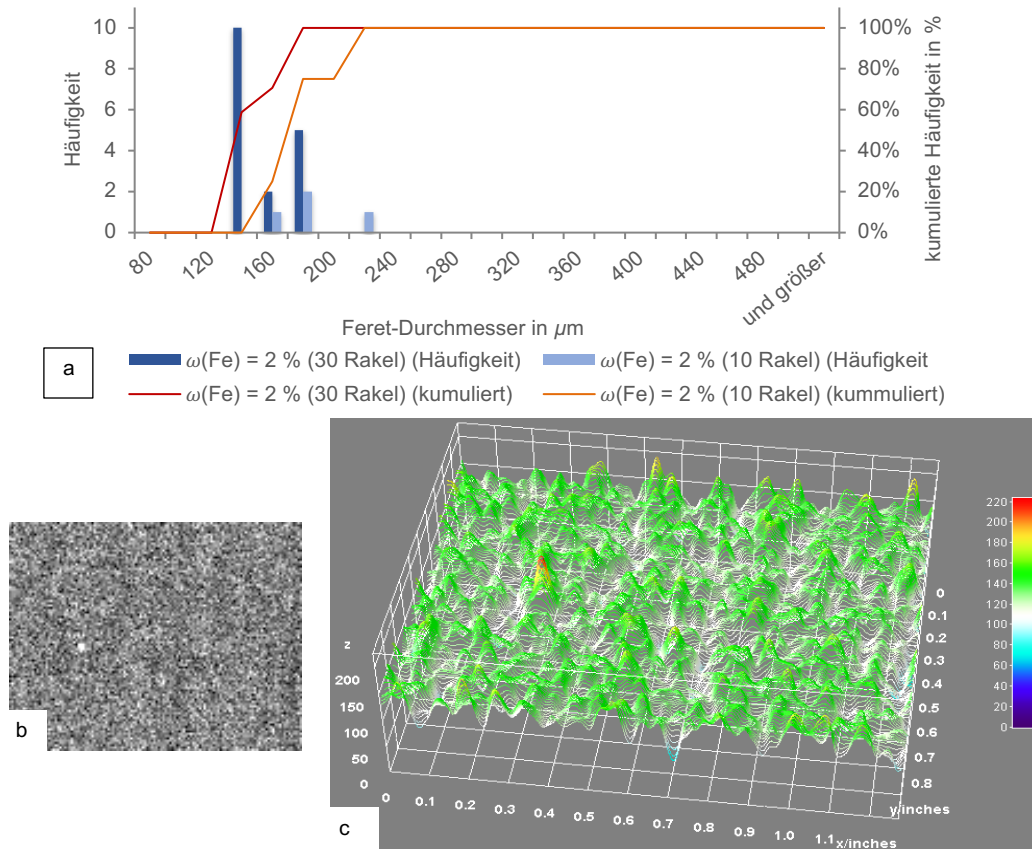


Abbildung 8.9: Übersicht über weitere Möglichkeiten zu Identifizierung von Flokkulaten in einer applizierten Lackschicht.

a) Histogramm mit den absoluten und kumulierten Flokkulathäufigkeiten, die mittels μRFA -Mappingbilder identifizierten Eisenflokkulate für die 2 Gew%igen Eisenlackschichten, die mit der $30\ \mu\text{m}$ und dem $10\ \mu\text{m}$ -Rakel appliziert wurden. b) μRFA -Elementverteilungsbild von Eisen der 2 Gew%igen Eisenschicht der $10\ \mu\text{m}$ -Rakel. c) Dreidimensionale Darstellung der Intensitäten des Elementverteilungsbildes aus b).

Hierbei fiel auf, dass die $10\ \mu\text{m}$ -Schicht zwar eine geringe Anzahl an Flokkulaten aufwies, diese jedoch einen größeren durchschnittlichen *Feret*-Durchmesser aufwiesen. ($10\ \mu\text{m}$ Rakel: $176 \pm 26\ \mu\text{m}$; $30\ \mu\text{m}$ Rakel: $147 \pm 17\ \mu\text{m}$). Aufgrund des größeren Durchmessers wiesen die Flokkulate eine höhere Intensität auf, was zu dem erhöhten RSD-Wert führte.

Grundsätzlich konnte festgestellt werden, dass das Einbringen von bis zu 4 Gew % Eisen in das Polymer nach dem Standardverfahren möglich ist. Jedoch ist beobachtet worden, dass mit abnehmender Schichtdicke, die Inhomogenität des Füllstoffes innerhalb der Schicht zunimmt. Mit dieser Methode war es nicht möglich die gewünschten 10 Gew % Eisen einzubringen, da bei einer vermehrten Zugabe, das Mischungsverhältnis von hochviskosem zu niederviskosem Glanzlack in der Verdünnung nicht mehr eingehalten werden könnte.

8.2.2 Einsatz von Reaktivverdünnern

Vergleichbar mit den bei titanhaltigen Lackformulierungen erfolgreich erprobten Verfahren wurden auch für Lackformulierungen mit Eisen(III)-oxid als Füllstoff, Füllstoffkonzentrate auf der Basis des Reaktivverdünners zur Herstellung höher konzentrierter Schichten erprobt. Hierfür wurden die unter 8.1.2 vorgestellten Kennzahlen, ÖZ, PVK, und KPVK sowie der maximale Füllstoffanteil für ein Lackkonzentrat nach dem bisherigen Standardverfahren berechnet (vgl. 3.2.1). Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in Tabelle 8.9 aufgeführt. Aus den gewonnenen Daten konnte festgestellt werden, dass ein Füllstoffkonzentrat mit einem maximalen Füllstoffanteil von $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 70.13 \%$ ($\triangleq \omega(\text{Fe}) = 42.02 \%$) hergestellt werden könnte.

Tabelle 8.9: Ermittelte Kennzahlen für eisenhaltige Lackformulierungen.

Kennzahl	
Ölzahl	91.92
KPVK	16.42 %
PVK	4.97 %
Maximal Fe ₂ O ₃ -Anteil	70.13 Gew%

Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist im nächsten Schritt ein Füllstoffkonzentrat mit einem Eisen(III)-oxid-Anteil von $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 44 \%$ angesetzt worden, das im weiteren Verlauf für die Herstellung von drei Verdünnungen unterschiedlicher Konzentration ($\omega(\text{Fe}) = 2 \%$, $\omega(\text{Fe}) = 5 \%$ und $\omega(\text{Fe}) = 10 \%$) verwendet wurde. Diese wurden vergleichbar mit dem beschriebenen Vorgehen der Titandioxid-Versuche mit drei unterschiedlichen Rakeln (10 μm , 15 μm , und 30 μm) appliziert.

Zu Beginn wurde eine Schicht der $\omega(\text{Fe}) = 2 \%$ igen Lackformulierung nach dem in Abbildung 8.7 beschriebenen Dispersionsschritten präpariert. Diese Schicht sollte als Ausgangswert für die weitere Optimierung der Dispersion genutzt werden. In einem ersten Schritt wurden die Dispersionszeiten der Ultraschallsonde von 15 min auf 30 min und die des UltraTurrax[®] von 20 min auf 60 min (vgl.8.1.2.2) erhöht. Die so hergestellten Schichten konnten im Anschluss optisch beurteilt werden. Trotz eines idealen Grindometerergebnisses konnten bei der optischen Betrachtung deutliche Flokkulate festgestellt werden (s. Abbildung 8.10; rote Pfeile). Aufgrund des positiven Ergebnisses der Grindometer Analyse sollte in einem nächsten Schritt ausgeschlossen werden, dass die lange Ruhezeit vor der Aushärtung die Bildung von Flokkulaten begünstigte. Während des Ruhens der Schicht könnte es zu einem Sedimentationsprozess innerhalb der Schicht gekommen sein, der im hier vorliegenden Fall des hergestellten Konzentrats auf Reaktivverdünner-Basis, aufgrund der Verringerung der Viskosität noch weiter begünstigt worden ist. Um den Einfluss der Ruhezeit auf die Flokkulatbildung beurteilen zu können, wurden zwei verkürzte Ruhezeiten (15 min und 0 min) erprobt. Durch die durchlichtmikroskopische Analyse wurden in beiden Fällen ebenfalls Flokkulate nachgewiesen. (Abbildung 8.11 a - c) Daher konnte der Ruheprozess als Ursache für das Auftreten der Flokkulate ausgeschlossen werden.

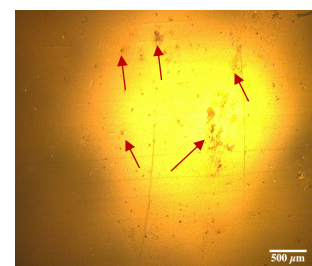


Abbildung 8.10: Lichtmikroskopische Aufnahme der 10 μm -Rakel Schicht mit $\omega(\text{Fe}) = 2 \%$ bei einer 30fachen Vergrößerung
Rote Pfeile zeigen die Flokkulate an.

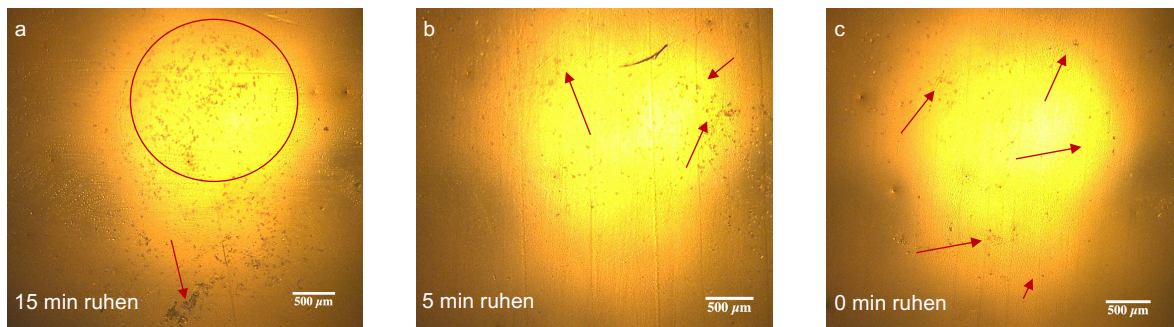


Abbildung 8.11: Durchlichtmikroskopie Aufnahmen der 10 µm-Rakel Lackschichten auf HDDA-Basis bei einer 50fachen Vergrößerung.

Aufnahmen zur Verdeutlichung der auftretenden Oberflächenstörungen (Rakelstreifen) und der gebildeten Flokkulate bei unterschiedlichen Ruhezeiten der Schicht in der UV-Kammer a) 15 min, b) 5 min und c) 0 min ruhen.

Da wie oben beschrieben, in dünnen Schichten das verschlechterte Bindemittel zu Füllstoff-Verhältnis die Bildung von Flokkulaten begünstigt, sind ebenfalls Schichten mit einer 15 µm und einer 30 µm Rakel hergestellt worden. Die applizierten Schichten der 30 µm-Rakel wiesen keine ausreichende Güte auf. Diese wurden von kleinen Löchern unterbrochen, die vermutlich durch die Bildung von Schaum hervorgerufen wurden. Hingegen konnte mit der

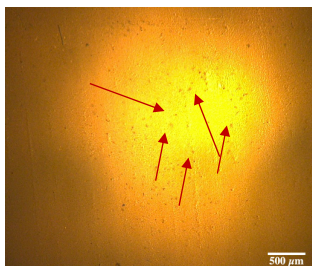


Abbildung 8.12: Lichtmikroskopische Aufnahme der 15 µm-Rakel Schicht mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ bei einer 30fachen Vergrößerung.

Rote Pfeile zeigen die Flokkulate an.

15 µm-Rakel eine durchgehende Schicht appliziert werden. Jedoch wies auch diese optisch erkennbare Flokkulate auf. (Abbildung 8.12)

Die beiden weiteren Konzentrationen sind trotz der beschriebenen Flokkulatbildung appliziert worden. Sie wiesen trotz einer Ruhezeit von 30 min eine Flokkulatbildung und Rakelstreifen auf. Des Weiteren ist bei der Applikation der Lackformulierung mit $\omega(\text{Fe}) = 10\%$ eine erhöhte Viskosität beobachtet worden, die die Applikation erschwerte.

Um die optischen Ergebnisse zu bestätigen wurden von den Schichten mit 2 Gew% bzw. 4 Gew% Eisen μRFA -Elementverteilungsbilder erstellt. Diese sind im Anhang dargestellt. Auch die hierbei ermittelten relativen Standardabweichungen der Elementverteilungsbilder wiesen mit $28.5\% \pm 1.2$ bzw. $27.1\% \pm 1.1$ ($\omega(\text{Fe}) = 2\%$ 10 µm- bzw. 15 µm-Rakel) eine inhomogene Verteilung des Füllstoffes auf.

Die beschriebenen Ergebnisse der durchgeführten Versuche machten deutlich, dass durch die Herstellung eines Füllstoffkonzentrats auf der HDDA-Basis nicht die gewünschte Verbesserung der Homogenität sowie die gewünschten höheren Füllstoffgehalte realisiert werden konnten.

8.2.3 Optimierung der Lackrezeptur

Nachdem festgestellt werden konnte, dass durch den Einsatz des Reaktivverdünners nicht das gewünschte Ziel einer hohen Füllstoffkonzentration erreicht werden konnte, wurden die Möglichkeiten eines Alternativverfahrens getestet. Bei der detaillierten Betrachtung der Ergebnisse wurden drei Faktoren, welche die Herstellung erschwert haben, herausgearbeitet.

Zum einen konnte beobachtet werden, dass die Viskosität der Lackformulierung mit zunehmendem Füllstoffgehalt anstieg. Aufgrund der Viskositätszunahme wurde ebenfalls die Applikation erschwert. Als Letztes konnte die Bildung von Oberflächenfehlern, wie Raketstreifen oder Runzeln, beobachtet werden. Alle drei Faktoren werden im Folgenden im Rahmen einer systematischen Anpassung der Lackrezeptur näher untersucht um abschließend eine Lackrezeptur mit den gewünschten Eigenschaften zu entwickeln.

Ermittlung von Kennzahlen

Die erschwerte Applikation von Lackformulierungen mit einem erhöhten Füllstoffanteil konnte u.a. auf die festgestellte hohe Viskosität zurückgeführt werden. Daher wurde als erstes die Viskosität als allgemeiner Parameter untersucht. Hierfür sind Viskositätsmessungen nach DIN EN 51526-1 [150] mit einem Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter (DIN 51562 – Teil 2 [151]) an unterschiedlichen Lackformulierungen durchgeführt worden. Die Lackformulierungen mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ bzw. 4% nach dem Standardverfahren, die Lackformulierung mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$, bei der das Konzentrat auf Reaktivverdünner-Basis angesetzt wurde und eine Blindprobe, bestehend aus hoch- und dem niederviskosen Glanzlack (HV : NV; 60 : 40) sowie den Additiven, sind analysiert worden (Abbildung 8.13).

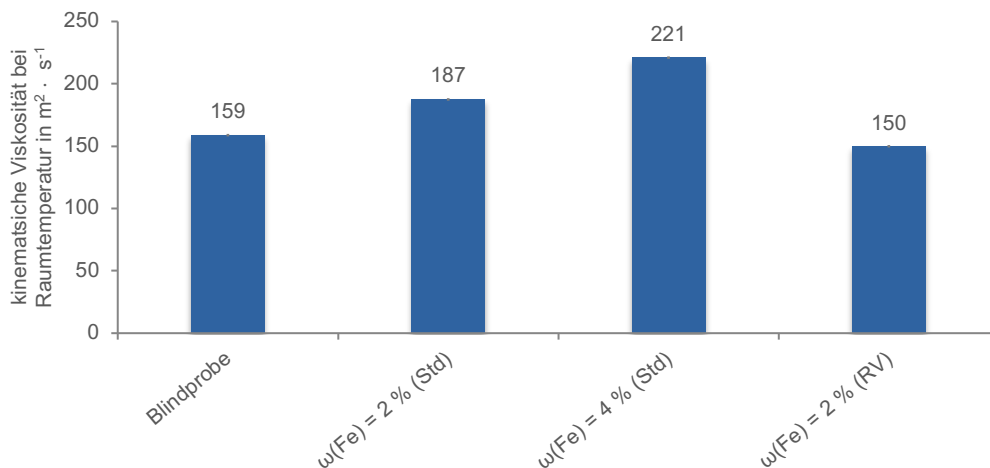


Abbildung 8.13: Darstellung der ermittelten Viskositäten für eisenhaltige Lackformulierungen.

Die Viskosität wurde für eine Blindprobe, eine Lackformulierung mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ bzw. 4% nach dem Standardverfahren sowie einer Lackformulierung mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$, mit einem Konzentrat auf HDDA-Basis, bestimmt. Die Messunsicherheit wird über die relative Standardabweichung mit $n = 3$ angegeben.

Bereits die Blindprobe wies mit $159 \pm 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ eine hohe Viskosität auf. Diese stieg bei der Zugabe des Füllstoffs weiter an. Unter der Annahme, dass zwischen der Viskosität und dem Füllstoffanteil ein linearer Zusammenhang besteht, würde die kinematische Viskosität für eine Lackformulierung mit $\omega(\text{Fe}) = 10\%$ bei $\nu(\omega(\text{Fe}) = 10\%) = 313 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ betragen. Durch diese ausgeprägte Erhöhung der Viskosität ist anzunehmen, dass die beschriebenen Probleme bei der Applikation verstärkt werden und zusätzlich ebenfalls die Aushärtung erschweren. Weiterhin müssten in diesem Fall lange Ruhezeiten eingehalten werden, damit sich Oberflächeneffekte glätten können. Aus den erhaltenen Messdaten wird ebenfalls deut-

lich, dass der Reaktivverdünner einen viskositätssenkenden Einfluss auf die Formulierung hat, jedoch reicht dieser nicht aus, um die gewünschte Lackformulierung herzustellen.

Aus den Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass für die Herstellung der gewünschten Schichten, das Verhältnis des niederviskosen zum hochviskosen Glanzlacks angepasst werden muss. Daher sind ebenfalls die Viskositäten unterschiedlicher Mischungsverhältnisse der beiden Glanzlacke analysiert worden (Abbildung 8.14)

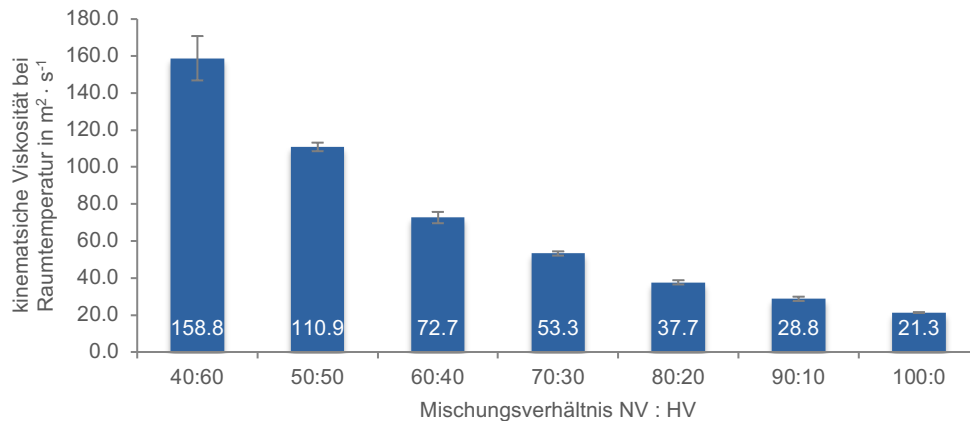


Abbildung 8.14: Darstellung der ermittelten Viskositäten unterschiedlicher Mischungsverhältnisse des niederviskosen zum hochviskosen Glanzlack ($n = 3$) unter Angabe der zweifachen Standardabweichung.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurde entschieden, dass in den kommenden Versuchen mit einer Lackmischung im Verhältnis 70:30 (NV:HV) gearbeitet werden soll. Zwar nahm die Viskosität bei der Zugabe von mehr niederviskosem Glanzlack weiter ab, jedoch wurde hierbei die Verarbeitung mittels Rakel erschwert, da die Lackformulierung zu niederviskos wird und bei dem Übertrag der Polyesterfolie in die UV-Kammer von dem Substrat laufen würde. Die getesteten Mischungen waren füllstofffrei, sodass in einem nächsten Schritt Lackformulierungen mit einem Füllstoffanteil von $\omega(\text{Fe}) = 4\%$ und $\omega(\text{Fe}) = 10\%$ auf der Lackverdünnungsbasis von 70:30 (NV:HV) präpariert wurden. Diese sind im Anschluss mit den drei bisher getesteten Rakeln appliziert worden. Auch für diese Schichten konnten erneut Flokkulate, Rakelstreifen und Runzeln festgestellt werden. Jedoch muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass für diese Schichten keine Ruhezeiten eingehalten wurden, da es sich lediglich um Vorversuche bzgl. der Handhabung der neuen Lackmischung handelte. Die Rakelstreifen und Runzeln wären beim Einhalten der Ruhezeit wahrscheinlich durch das eingesetzte Oberflächenadditiv geglättet worden. Des Weiteren traten bei der $15\ \mu\text{m}$ Schicht mit $\omega(\text{Fe}) = 10\%$ während des Aushärtvorgangs Runzeln auf. Diese deuteten auf eine ungleichmäßige Aushärtung der Schicht über den Schichtquerschnitt hin. Eine mögliche Ursache kann der eingebrachte Füllstoff sein. Das eingesetzte Eisen(III)-oxid färbte das Polymer rot-braun ein. Durch die Färbung des Polymers konnten die UV-Strahlen nicht mehr über die gesamte Schichtdicke eindringen, sodass, wie bereits für die Titanproben beschrieben, ein Aushärtegradient ausgebildet worden sein könnte. Während die oberen Schichten bereits ausgehärtet

Herstellung polymerer Systeme mit hohem partikulärem Füllstoffgehalt am Beispiel von Titandioxid und Eisen(III)-oxid

waren, könnte das Polymer in den unteren Schichten weiterhin flüssig vorgelegen haben. Aus diesem Grund wurde die verwendete UV-Kammer modifiziert. (s. Abbildung 8.15)

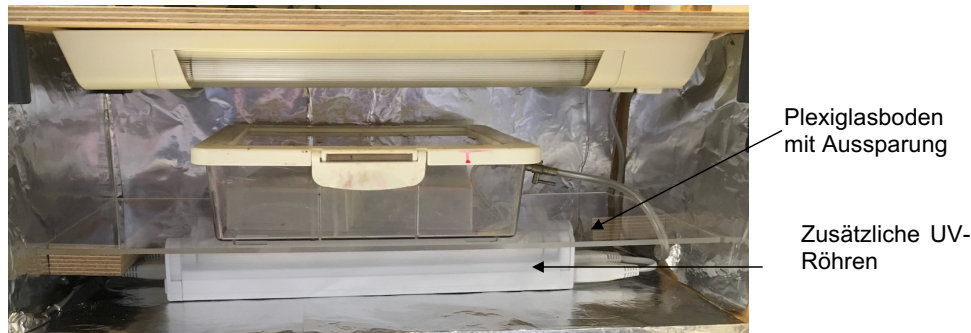


Abbildung 8.15: Photographie der modifizierten UV-Kammer zur verbesserten Aushärtung farbiger Schichten mit einer Schichtdicke $> 10 \mu\text{m}$.

Es wurden vier zusätzliche UV-Leuchtstoffröhren auf dem Boden der Kammer eingebaut. Zusätzlich ist eine Plattform aus Plexiglas, auf der die Aushärtekammer aufzustellen ist, eingebaut worden. Damit die UV-Strahlen weiterhin ungehindert in die Aushärtekammer gelangen konnten, wurde eine entsprechende Öffnung in die Plexiglasplattform eingebracht. Durch die Modifizierung der Aushärtekammer war es möglich gleichzeitig, sowohl von oben als auch von unten, eine Bestrahlung der Schichten vornehmen zu können.

Oberflächenadditive

Neben dieser Hardware-Modifikation ist ebenfalls der Einfluss unterschiedlicher Oberflächenadditive getestet worden. Auch durch diese kann eine Runzelbildung hervorgerufen werden. Hierfür sind nach dem Standardverfahren ein Füllstoffkonzentrat mit $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 15 \%$ und aus diesem im Anschluss Verdünnungen mit $\omega(\text{Fe}) = 4 \%$ nach dem Standarddispersionsverfahren hergestellt worden, denen jeweils ein anderes Oberflächenadditiv hinzugesetzt wurde. Hierbei sind für die Erprobung die vom Hersteller angegebenen Maximalanteile der Additive verwendet worden. Für die Applikation wurden eine $15 \mu\text{m}$ - und eine $30 \mu\text{m}$ -Rakel eingesetzt. In einem ersten Schritt wurden die Schichten optisch auf das Auftreten von Rakelstreifen und Runzeln untersucht. In einem zweiten Schritt sind Schichten, welche keine Runzeln aufwiesen, mittels μRFA analysiert worden. Die μRFA -Analysen sind lediglich an den $15 \mu\text{m}$ -Schichten durchgeführt worden, die zum einen keine Runzeln aufwiesen und zum anderen für die die μRFA -Analyse der $30 \mu\text{m}$ -Schicht einen RSD-Wert $< 16.0 \%$ ergeben hatten.

Tabelle 8.10: Übersicht der hergestellten Lackschichten mit verschiedenen Oberflächenadditiven.
Aufgeführt sind die ermittelten RSD-Werte der μ RFA Fe-Elementverteilungsbilder und die optischen Beobachtungen. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Oberflächen-Additiv	Verwendeter Rakel in μm	μ RFA-Mapping RSD in %	Bemerkung	Empfohlene Menge (eingesetzte Menge) in % bezogen auf Gesamtformulierung	Quelle
BYK-361N	30	15.0 \pm 0.6		0.05 – 0.5 (0.5)	[152]
	15	30.2 \pm 1.3		0.5 – 2 (2)	
BYK-410	30	14.6 \pm 0.6		0.2 – 1 (1)	[153]
	15	25.0 \pm 1.1		0.1 – 0.3 (0.3)	
BYK-UV 3500	30	16.0 \pm 0.7		0.05 – 0.5 (0.5)	[154]
	15	n.b.		0.05 – 0.5 (0.5)	
BYK-UV 3535	30	n.b.	Runzeln sichtbar	0.5 – 2 (2)	[155]
	15	n.b.	Runzeln sichtbar	0.2 – 1 (1)	
BYK-350	30	16.6 \pm 0.7		0.1 – 0.3 (0.3)	[156]
	15	n.b.			
Kein Additiv	30	n.b.	Runzeln sichtbar	entfällt	
	15	n.b.	Runzeln sichtbar		
BYK-UV 3570	30	15.8 \pm 0.7		0.1 – 3 (3)	[157]
	15	29.3 \pm 1.2			

n.b. = nicht bestimmt

Sowohl aufgrund der optischen Prüfung als auch der μ RFA-Analyse konnte gezeigt werden, dass neben einer unzureichenden Aushärtung auch das bisher verwendete Oberflächenadditiv (BYK-UV 3570) für die Oberflächenstörungen verantwortlich war. Für eine bessere Oberflächenstruktur konnten die Additive BYK-361N und BYK-410 identifiziert werden. Für die applizierten Schichten mit der 30 μm -Rakel wiesen beide ähnliche RSD-Werte auf, so dass für eine endgültige Festlegung des Additivs die Analysenergebnisse der 15 μm -Schicht ausschlaggebend waren. Hierbei wies das Additiv BYK-410 einen geringeren RSD-Wert auf und wurde daher für die weiteren Versuche als Oberflächenadditiv festgelegt.

Netz- und Dispergieradditiv

Durch die Optimierung des Oberflächenadditivs konnten die Oberflächenstörungen minimiert werden. Um jedoch die beschriebene Flokkulatbildung zu minimieren musste ebenfalls eine Optimierung des Netz- und Dispergieradditivs durchgeführt werden. Da diese, um ihre optimale Wirkung zu entfalten, bereits in das Konzentrat eingebracht werden müssen, wurde ein verkürztes Herstellungsverfahren durchgeführt. Hierfür wurden alle Formulierungsbestandteile in ein 15 mL Zentrifugenröhrchen eingewogen, so dass 5 g einer Lackformulierung mit einem Füllstoffgehalt von $\omega(\text{Fe}) = 4\%$ hergestellt wurde. Die getesteten Netz- und Dispergieradditive sind in Tabelle 8.11 mit dem jeweils empfohlenen und eingesetzten Gehalt aufgeführt. Für die Homogenisierung wurden die Formulierungen für 30 s mit einem Laborvortexer und im Anschluss für 10 min mit der Ultraschallsonde dispergiert. Anschließend wurde die Mischung erneut für 30 s mit dem Vortexer homogenisiert. Diese wurden direkt nach dem letzten Dispersionsschritt mit einem 15 μm -Rakel auf eine Polyesterfolie appliziert und aus-

gehärtet. Nach einer optischen Begutachtung sind die Schichten mittels μ RFA analysiert worden. Dieser Dispersionsprozess entsprach nicht dem Standardverfahren, was die hohen RSD-Werte erklärt. Für die hierdurchgeführten Vorversuche war die Dispersion jedoch ausreichend, da alle Lackformulierungen auf diese Weise hergestellt wurden und nur diese untereinander verglichen wurden.

Tabelle 8.11: Übersicht über die RSD-Werte in % der getesteten Netz- und Dispergieradditive für eisenhaltige Schichten.

Die präparierten Lackformulierungen wurden mit einer 15 μ m-Rakel appliziert. Zusätzlich sind die empfohlenen und eingesetzten Gehalte der getesteten Additive angegeben. Die Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

<i>Dispergieradditiv</i>	<i>μRFA-Mapping RSD in %</i>	<i>Empfohlen Menge (eingesetzte Menge) in % bezogen auf den Füllstoffanteil</i>	<i>Quelle</i>
<i>DISPERBYK-161</i>	37.6 \pm 1.6	10 – 15 (15)	[136]
<i>DISPERBYK-163</i>	54.2 \pm 2.3	15 – 20 (20)	[158]
<i>DISPERBYK-168</i>	43.2 \pm 1.8	10 -15 (15)	[159]
<i>DISPERBYK-108</i>	36.9 \pm 1.6	3 – 5 (5)	[129]
<i>DISPERBYK-111</i>	59.8 \pm 2.5	2.5 – 5 (5)	[130]
<i>DISPERBYK-2155</i>	61.0 \pm 2.6	5 – 10 (10)	[160]
<i>DISPERBYK-180</i>	33.5 \pm 1.4	5 -10 (10)	[132]

DISPERBYK-180 hat die homogenste Schicht erzeugt. Daher sollte in weiteren Versuchsreihen die optimale Additivkonzentration erprobt werden. Hierfür wurden erneut 5 g Ansätze in 15 mL Zentrifugenröhrchen mit unterschiedlichen Additiv-Konzentrationen von 3 % – 13 % (bezogen auf den Füllstoffanteil) eingewogen und nach dem oben beschriebenen verkürzten Verfahren dispergiert. Weiterhin wurde ebenfalls der optimale Gehalt für das Oberflächenadditiv bestimmt. Hierfür wurden den Formulierungen das Oberflächenadditiv in drei unterschiedlichen Konzentrationen (0.5 %, 1 % und 2 %, bezogen auf die Gesamtformulierung) hinzugegeben. Aus den in Tabelle 8.10 – 8.11 aufgeführten empfohlenen Gehaltsbereichen wird deutlich, dass durch dieses Vorgehen für beide Additive der jeweilige vom Hersteller angegebene Gehaltsbereich abgedeckt wurde. Die hergestellten Lackformulierungen wurden abschließend mit einer 15 μ m-Rakel appliziert und mittels μ RFA analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8.12 dargestellt.

Tabelle 8.12: Übersicht über die angefertigten Lackansätze zur Optimierung der Additiveinsatzmenge sowohl des Netz- und Dispergieradditivs als auch des Oberflächenadditivs.

Die polymeren Schichten wurden mit einer 15 µm-Rakel appliziert. Die verwendeten Messparameter der µRFA-Analysen sind im Anhang aufgeführt.

		$\omega(\text{BYK-410})$		
		0.5 %	1.0 %	2.0 %
$\omega(\text{DISPERBYK-180})$	13.0 %		n.b.	34.6 ± 9.9
	11.0 %	n.b.		75.8 ± 3.2
	8.0 %		39.4 ± 1.7	n.b.
	6.0 %	38.3 ± 1.6	39.5 ± 1.7	46.0 ± 1.9
	5.0 %		55.0 ± 2,3	
	4.0 %	n.b.	36.7 ± 1.5	n.b.
	3.0 %	33.0 ± 1.4	33.4 ± 1,4	

n.b. = nicht bestimmt

Aus den gewonnenen RSD-Werten wurde deutlich, dass es mit einer Zunahme der eingesetzten Menge des Netz- und Dispergieradditivs *DISPERBYK-180* zu einer Verschlechterung der Homogenität kam. Die homogenste Füllstoffverteilung konnte mit $\omega(\text{DISPERBYK-180}) = 3 \%$ erzielt werden. Da für die durchgeführten Versuche vergleichsweise grobe Schritte für die Erprobung des Oberflächenadditivs gewählt wurden, wurden diese durch eine weitere Versuchsreihe weitergehend verfeinert. Hierfür wurden den Lackformulierungen das Additiv *BYK-410* in einem Massenanteilsbereich von 1 % - 3 % in 0.5 %-Schritten hinzugefügt und erneut mit einer 15 µm-Rakel appliziert. Tabelle 8.13 gibt einen Überblick der erhaltenen RSD-Werte, des Weiteren sind die Ergebnisse der durchgeführten optischen Bewertung der jeweiligen Schichten aufgeführt. Beide Parameter wurden für die Begutachtung der Einsatzmenge herangezogen.

Tabelle 8.13: Übersicht über die erhaltenen µRFA-Ergebnisse der Fe-Elementverteilungsbilder bei einer Variation der Einsatzmenge des Oberflächenadditivs *BYK-410*.

Die Lackformulierungen wurden mit 3 Gew% *DISPERBYK-180* sowie einem Füllstoffanteil von $\omega(\text{Fe}) = 4 \%$ präpariert. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

$\omega(\text{BYK-410})$	µRFA-Mapping RSD in %	Optische Bewertung
1 %	27.6 ± 1.2	Orangenhaut
1.5 %	23.0 ± 1.0	Durchgehend matte Oberfläche, keine Störungen
2 %	33.5 ± 1.4	Matte Oberfläche mit punktuell glänzenden Teilen
2.5 %	22.5 ± 1.0	Minimale Oberflächenrauheit
3 %	20.2 ± 0.9	Minimale Oberflächenrauheit

Da die RSD-Werte der Schichten mit $\omega(\text{BYK-410}) = 1.5 \%$ bzw. 2.5 % bzw. 3 % ähnliche RSD-Werte auswiesen, gab die optische Bewertung den Ausschlag für die Bestimmung des Massenanteils des Oberflächenadditivs. In die optische Bewertung flossen u.a. die Beschaf-

fenheit der Oberfläche (z.B. Rauigkeit oder Raketstreifen) aber auch das optische Bild des Lackes (u.a. glänzende Stellen) ein. Durch die Herstellung einer 4 %igen Eisenschicht, konnte davon ausgegangen werden, dass die bereits hier sichtbaren Oberflächenstörungen bei einer 10 %igen Schicht weiter an Ausprägung gewinnen würden. Da nur die Schicht mit $\omega(\text{BYK-410}) = 1.5\%$ eine durchgehende, matte und glatte Oberfläche aufwies, wurde dieser Massenanteil für das weiterentwickelte Lackrezept festgelegt.

Um die neu entwickelte Lackrezeptur sowie die Präparation über einen Direktansatz (vgl. 8.1.3) mit dem bisherigen Verfahren über ein Konzentrat zu vergleichen, wurde eine Lackformulierung über den Direktansatz (Variante III) mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ hergestellt. Diese wurde im Anschluss mit dem Ausgangswert verglichen. Abbildung 8.16 stellt die Ergebnisse gegenüber.

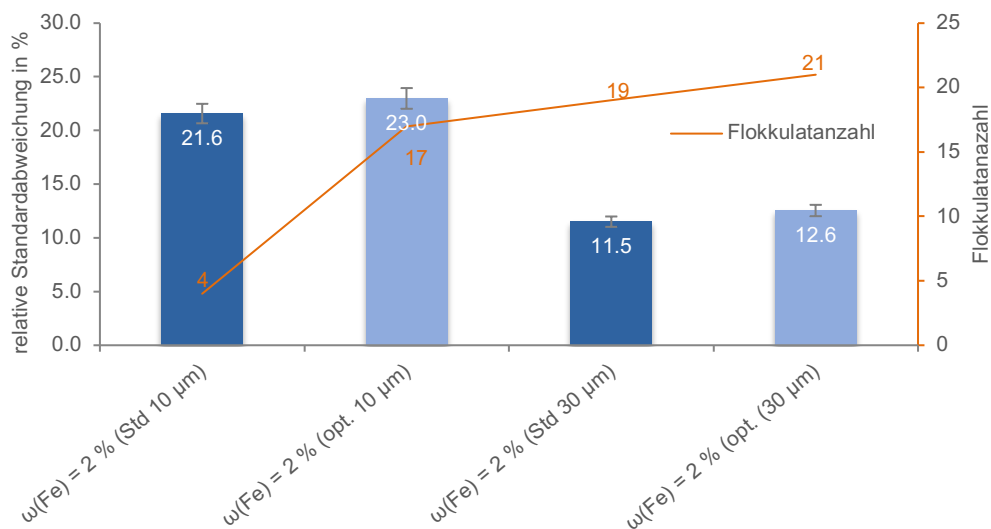


Abbildung 8.16: Vergleichende Darstellung der RSD-Werte und der Flokkulatanzahl einer 2 Gew%igen Eisenschicht nach dem Standardverfahren und dem Direktverfahren (Variante III).

Das Standardverfahren wurde über ein Konzentrat mit anschließender Verdünnung hergestellt. Das Direktverfahren wurde mit den optimierten Additivmengen wie unter 8.1.3 beschrieben durchgeführt. Die Messparameter können dem Anhang entnommen werden.

Erneut konnte festgestellt werden, dass eine abnehmende Schichtdicke mit einer steigenden Inhomogenität einherging. Daneben konnte beobachtet werden, dass mit beiden Herstellungsverfahren ähnliche RSD-Werte erzielt werden konnten. Werden jedoch die Flokkulatanzahl und der mittlere *Feret*-Durchmesser als weitere Beurteilungskriterien herangezogen, so konnte festgestellt werden, dass sowohl die Flokkulatanzahl als auch der Durchmesser bei dem Direktansatz, der mit der 10 μm -Rakel appliziert wurde, zugenommen haben. Ein möglicher Grund hierfür war das noch nicht optimierte Präparationsverfahren der neuen Lackrezeptur. Für die 30 μm -Rakel Schicht konnte dies nicht in einem ähnlichen Umfang festgestellt werden. Daher wird empfohlen, dass Präparations- bzw. das Dispergiervverfahren weitergehend zu optimieren.

8.2.4 Oberflächenmodifizierung von Eisen(III)-oxid

Wie für Titandioxid gezeigt werden konnte, kann eine Oberflächenmodifizierung einen positiven Einfluss auf die Füllstoffverteilung innerhalb der polymeren Matrix haben. Aus diesem Grund wurde ebenfalls eine Oberflächenmodifizierung des Fe₂O₃-Nanopulvers mit dem *silane coupling agent* APTMS nach einer Vorschrift von M.J. PALIMI ET AL. [161] durchgeführt. Für die Überprüfung der Synthese wurden eine TG-Analyse, zur Bestimmung der prozentualen Anlagerung des *silane coupling agents* an die Nanopartikel, eine IR-Spektroskopie für die Überprüfung der Anlagerung, sowie eine RFA-Analyse zur Bestimmung der Elementgehalte, durchgeführt. Mittels XRD und TEM wurde die Partikelgröße bestimmt.

Für die Synthese wurden 5 g des Fe₂O₃-Nanopulvers in einen Dreihalskolben gegeben und mit 8.9 mL bidest. Wasser und 276 mL unvergälltem Ethanol p.a.

(EtOH) versetzt. Die Suspension wurde im Anschluss für 15 min auf einen Magnetrührer homogenisiert und abschließend für 20 min im Ultraschallbad (37 Hz, 90 %, RT) dispergiert. Beide Schritte sind für eine gute Homogenisierung der Nanopartikel sowie dem Zerteilen von Agglomeraten notwendig. Anschließend wurden der Suspension 5 g APTMS hinzugefügt und abschließend die Lösung mit konzentrierter Salzsäure ($\omega(\text{HCl}) = 37\%$)

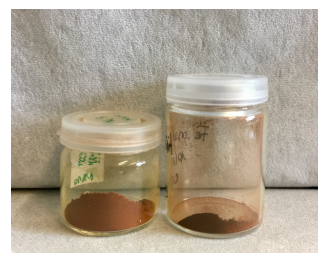


Abbildung 8.17: Darstellung des farblichen Unterschiedes des un- und des modifizierten Eisen(III)-oxids (v.l.n.r.).

auf einen pH-Wert von 1.5 – 2 eingestellt. Nach der Hydrolyse des APTMS' wurde die Suspension für 3 h unter Rückfluss bei 80 °C gekocht. Nach Ablauf der 3 h wurde die Syntheselösung mit halbkonzentrierter Natronlauge auf einen pH = 8 – 9 eingestellt und erneut für 2 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Lösung in einem Eisbad gekühlt und in Zentrifugenröhchen überführt. Die überführte Syntheselösung wurde für 45 min bei 4000 rpm zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Die sedimentierten Nanopartikel wurden mit Wasser wiederaufgenommen und im Anschluss dreimal alternierend mit bidest. Wasser und EtOH gewaschen um mögliche Reste des nicht reagierten Silans zu entfernen. Die gewaschenen Nanopartikel wurden im Anschluss für mind. 48 h bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Einwaagen und erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 8.14 aufgeführt.

Tabelle 8.14: Übersicht über die Einwaagen und Ausbeuten der Oberflächenmodifizierung des Fe₂O₃-Nanopulvers.

Probenbezeichnung	Einwaage Oxid in g	Einwaage Silan in g	Masse nach dem Trocknen in g
Fe-mod.	5.067	5.157	4.866

Bereits optisch war ein Unterschied zwischen den beiden Eisen-Nanopartikeln erkennbar. Die oberflächenmodifizierten Nanopartikel wiesen eine dunklere Farbe als die unmodifizierten Partikel auf (s. Abbildung 8.17).

8.2.4.1 Charakterisierung der modifizierten Füllstoffe

Wie in Kapitel 7 beschrieben wurden unterschiedliche analytische, spektroskopische und kristallographische, Verfahren zur Überprüfung der Oberflächenmodifizierung durchgeführt. Die an der Oberfläche synthetisch angebrachte organische Gruppe konnte durch eine thermogravimetrische Analyse nachgewiesen werden. Der angelagerte *silane coupling agent* löste sich bei steigender Temperatur wieder von der Partikeloberfläche und ein Gewichtsverlust konnte detektiert werden. In Abbildung 8.18 sind die Thermogramme des unmodifizierten Fe_2O_3 - und des mit APTMS oberflächenmodifizierten Nanopulvers dargestellt.

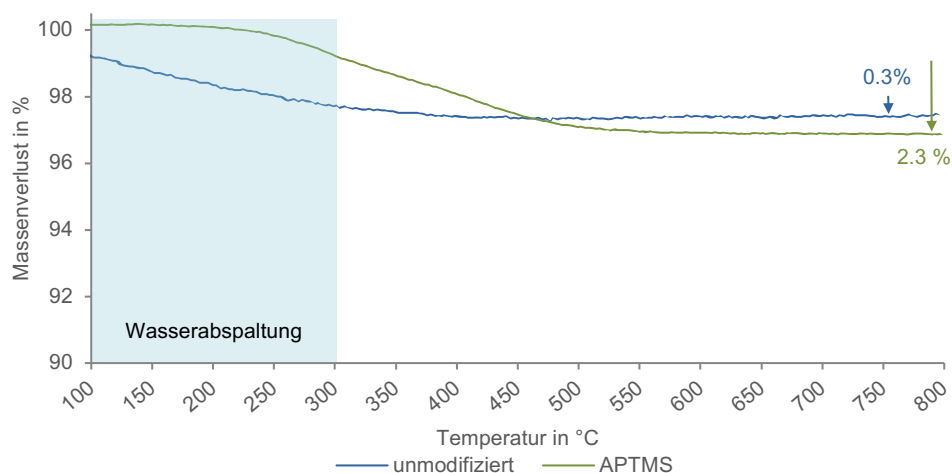


Abbildung 8.18: Darstellung der Thermogramme des Fe_2O_3 -Nanopulvers vor und nach der Modifizierung
Bei einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von $100 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ für das unmodifizierte (blau) und mit APTMS (grün) modifizierte Fe_2O_3 -Nanopulvers. In Bereich von $100 \text{ }^\circ\text{C} - \text{ca. } 300 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einer Abspaltung von inter- und intramolekularem Wasser (blauer Kasten). Die rechts angegebenen Pfeile und Zahlenwerte geben die prozentualen Gewichtsverluste ab $300 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder.

Wie oben beschrieben, wurden für einen besseren Vergleich lediglich die Massen ab $300 \text{ }^\circ\text{C}$ beachtet. Erst ab einer Temperatur von $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte davon ausgegangen werden, dass es sich um die Abspaltung des Silans und nicht mehr um inter- oder intramolekular gebundenes Wasser handelte. Es konnte festgestellt werden, dass an die unmodifizierten Nanopartikel trotz vorheriger Trocknung noch eine große Menge Wasser gebunden war, da bei der durchgeführten TG-Analyse bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ein deutlicher Gewichtsverlust erkennbar war. Im Gegensatz hierzu hatten die modifizierten Partikel nur noch wenig Wasser gebunden, da es erst ab ca. $250 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einem Gewichtsverlust kam. Für die Wasseranbindung an die unmodifizierten Eisenpartikel sprach ebenfalls, dass ab ca. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ nur noch ein geringer Massenverlust ($0,3 \%$) beobachtet werden konnte. Hingegen konnte für das oberflächenmodifizierte Eisen(III)-oxid ab $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ein deutlicher Massenverlust von $2,3 \%$ festgestellt werden. Dieser ist durch die Abspaltung des *silane coupling agents* hervorgerufen worden.

Als weitere Möglichkeit der Überprüfung der Synthese wurde eine IR-Spektroskopie durchgeführt. Die erhaltenen IR-Spektren für das unmodifizierte und das oberflächenmodifizierte Nanopulver sind in Abbildung 8.19 dargestellt.

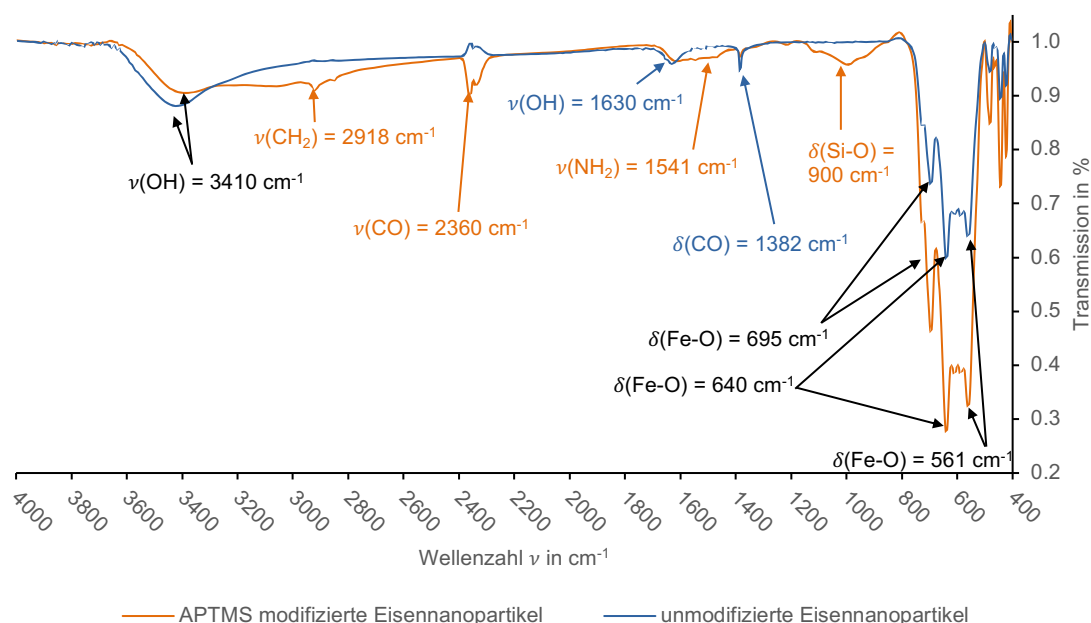


Abbildung 8.19: IR-Spektren von KBr-Presslingen des Fe_2O_3 -Nanopulvers vor und nach der Modifizierung. Analyse im Wellenlängenbereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ des unmodifizierten (orange) und des mit APTMS oberflächenmodifizierten (blau) Fe_2O_3 -Nanopulvers; sowie der Zuordnung der charakteristischen IR-Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ). Die schwarz markierten Schwingungen konnten beiden Proben zugeordnet werden. (Vgl. ALIAHMAD [162], PĂCURARIU [163] und GÜNZLER [164])

Anhand der Spektren der Eisenanopartikel wurde deutlich, dass die Modifizierung der Oberfläche mit dem Organosilan erfolgreich durchgeführt werden konnte. In dem Spektrum des unmodifizierten Eisen(III)-oxids konnten lediglich die metalloxidischen Deformationsschwingungen ($\delta(\text{Fe-O}) = 640 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{Fe-O}) = 695 \text{ cm}^{-1}$) sowie die Valenzschwingung der Hydroxygruppe ($\nu(\text{OH}) = 3410 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. Die nachgewiesene Valenzschwingung der Carbonylgruppe ($\nu(\text{CO}) = 2360 \text{ cm}^{-1}$) stammte von einer Verunreinigung, welche während der Messung aufgetreten ist.

Das Spektrum, der mit APTMS oberflächenmodifizierten Nanopartikel wies sowohl charakteristische Valenz- als auch Deformationsbanden auf. Im Spektrum konnten sowohl die Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu(\text{CH}_2) = 2918 \text{ cm}^{-1}$) als auch der Amin-Gruppe ($\nu(\text{NH}_2) = 1541 \text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden. Ebenfalls konnte die Deformationsbande der Si-O-Verbindung ($\delta(\text{Si-O}) = 990 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. Anhand dieser eindeutigen Zuordnung konnte rückgeschlossen werden, dass die Oberflächenmodifizierung erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Neben dem Nachweis der organischen Gruppen konnte auch die Elementzusammensetzung Auskunft über den Erfolg der Oberflächenmodifizierung geben. Hierfür wurden RFA-Punktmessungen, sowohl der oberflächenmodifizierten als auch der unmodifizierten Partikel, mit einer anschließenden Quantifizierung durchgeführt. Tabelle 8.15 gibt einen Überblick der erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 8.15: Bestimmung der Elementzusammensetzung mittels RFA des Fe₂O₃-Nanopulvers vor und nach der Modifizierung.

Ergebnisse sowohl des unmodifizierten als auch des mit APTMS oberflächenmodifizierten Fe₂O₃-Nanopulvers. Die Quantifizierung erfolgte über das Fundamentalparametermodell. In dem RFA-Spektrum konnten nur Signale für Eisen und Silizium nachgewiesen werden ($n = 3$). Die verwendeten Parameter sind im Anhang aufgeführt.

Probe	Eisen in Gew% $\pm \sigma$	Silizium in Gew% $\pm \sigma$
unmod. Fe ₂ O ₃	100 \pm 0	n.d.
A-Fe ₂ O ₃	98.4 \pm 0.1	1.6 \pm 0.1

n.d. = nicht detektiert

Das unmodifizierte Eisen(III)-oxid wies keine Spuren von Silizium oder weiteren Elementen auf, so dass im Folgenden davon ausgegangen werden konnte, dass der detektierte Silizium-Gehalt durch die Oberflächenmodifikation mit dem *silane coupling agent* erzielt wurde.

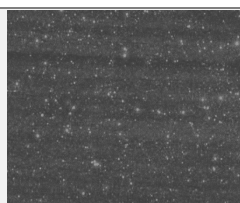
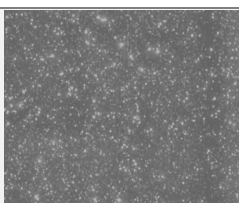
Für das mit APTMS oberflächenmodifizierte Eisen konnte ein Silizium-Signal festgestellt und im Anschluss quantifiziert werden. Auch dieses Analyseergebnis erlaubte den Rückschluss, dass die Eisennanopartikel erfolgreich mit dem Organosilan oberflächenmodifiziert werden konnten.

8.2.4.2 Einbringen in die polymere Matrix

Nachdem die Überprüfung der Synthese abgeschlossen war, wurden zwei Lackformulierungen mit $\omega(\text{Fe}) = 5\%$ mit den APTMS oberflächenmodifizierten und den unmodifizierten Eisennanopartikeln nach dem Direktverfahren (Variante III) präpariert. Die hergestellten Lackformulierungen sind mit einer 15 μm -Rakel appliziert worden. Abschließend sind die Schichten mittels μRFA hinsichtlich ihrer Homogenität und der Flokkulanzahl und -größe analysiert worden. In Tabelle 8.16 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 8.16: Darstellung der μRFA Fe-Elementverteilungsbilder von un- und oberflächenmodifiziertem Fe₂O₃-Nanopulver.

Lackformulierungen mit $\omega(\text{Fe}) = 5\%$, die mit einer 15 μm -Rakel appliziert wurden. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

	$\omega(\text{Fe}) = 5,5\%$ unmodifizierte	$\omega(\text{Fe}) = 5\%$ APTMS modifiziert
Elementverteilungsbild		
Homogenität (RSD in %)	17.4	14.9
Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser $\pm \sigma$ in μm)	57 (126 \pm 38)	30 (124 \pm 28)

Die hier vorgestellten Elementverteilungsbilder mussten aufgrund eines Gerätedefektes an einer anderen μRFA (BRUKER CORPORATION, M4 TORNADO, BILLERICA, USA) an der TU BERGAKADEMIE FREIBERG analysiert werden und können daher nicht mit den zuvor vorgestellten Daten verglichen werden. Daher wird an dieser Stelle auch keine Messunsicherheit angegeben. Dennoch kann ein direkter Vergleich der beiden Elementverteilungsbilder, die an

demselben Messgerät analysiert wurden, vorgenommen werden. Bei dem Vergleich des RSD-Wertes konnte festgestellt werden, dass die oberflächenmodifizierten Nanopartikel homogener in die polymere Matrix eingebracht werden konnten. Neben dem RSD-Werten wurden auch für diesen Fall die Flokkulanzahl und der mittlere *Feret*-Durchmesser der detektierten Flokkulate bestimmt. Beide Proben wiesen vergleichbare Ergebnisse auf. Des Weiteren konnten bei der Schicht des unmodifizierten Eisen(III)-oxids Raketstreifen festgestellt werden. Daher war in diesem Fall der RSD-Wert der ausschlaggebende Faktor für die Beurteilung der Homogenität. Hieraus ließ sich ableiten, dass das APTMS oberflächenmodifizierte Fe_2O_3 -Nanopulver besser in die polymere Matrix eingebracht werden konnte. Diese Ergebnisse bestätigten damit, die in Kapitel 7 getätigte Beobachtung, dass die Modifizierung mit APTMS einen positiven Einfluss auf die homogene Verteilung hat.

8.3 Charakterisierung der Lackformulierungen

Neben der bisher vorgestellten Bestimmung der Homogenität, sind auch weitere Parameter entscheidend für die Beurteilung der Güte eines Referenzmaterials. Hierzu zählen die Füllstoffkonzentration ebenso wie die Schichtdicke. Beide können aufgrund des Herstellungsprozesses von den theoretischen Werten abweichen, sind jedoch wichtige Parameter für die Entwicklung des Referenzmaterials. Da eine Vielzahl der vorgestellten Versuche lediglich als Vorversuche durchgeführt worden sind, wurden nur ausgewählte Proben analysiert.

8.3.1 Bestimmung der realen Füllstoffkonzentration

Für die Bestimmung des Füllstoffgehalts mussten je nach Füllstoff unterschiedliche analytische Methoden angewendet werden. Für Lackformulierungen mit nanopartikulärem Eisen(III)-oxid wurde ein Mikrowellendruckaufschluss mit einer anschließenden ICP-OES-Analyse durchgeführt. Dies war aufgrund der oben beschriebenen Problematik für Proben mit dem Füllstoff Titandioxid nicht möglich (Kapitel 6.3). Daher wurde der Elementgehalt dieser Proben über eine TG-Rückstandsanalyse bestimmt. In Tabelle 8.17 sind die Ergebnisse der Rückstandsanalyse sowie die theoretisch berechneten Werte der Elementkonzentration dargestellt.

Tabelle 8.17: Ermittelte Elementkonzentrationen von titanhaltigen Lackformulierungen.

Bestimmung der Elementkonzentration nach einer TG-Rückstandsanalyse mit der Angabe der berechneten Elementkonzentration sowie der Anzahl der durchgeführten Messungen.

Ansatz	Zustand	ermittelte $\omega(Ti)$ in %	Anzahl der Messungen (n)
		(theoretisch angesetzte $\omega(Ti)$ in %) $\pm \sigma$	
$\omega(Ti) = 2 \% \text{ Std}$	fest	2.6 ± 0.4 (2.0)	3
$\omega(Ti) = 4 \% \text{ Std}$	fest	4.4 ± 0.5 (3.9)	3
$\omega(Ti) = 2 \% \text{ RV}$	flüssig	2.5 ± 1.4 (2.0)	3
$\omega(Ti) = 5 \% \text{ RV}$		6.4 ± 0.7 (5.5)	3
$\omega(Ti) = 10 \% \text{ RV}$		10.0 ± 0.8 (9.7)	5
$\omega(Ti) = 10 \% \text{ DA}$		10.5 ± 3.0 (9.5)	2
$\omega(Ti) = 7.75 \% \text{ DA}$		8.6 ± 0.2 (7.8)	2
$\omega(Ti) = 5.5 \% \text{ DA}$		5.4 ± 0.3 (5.4)	2
$\omega(Ti) = 3.25 \% \text{ DA}$		3.4 ± 1.2 (3.4)	2
$\omega(Ti) = 1 \% \text{ DA}$		1.5 ± 0.4 (1.2)	2

Std = Standardverfahren, RV = Reaktivverdünner, DA = Direktansatz

Im Vergleich der erhaltenen Elementkonzentrationen mit den theoretisch berechneten Konzentrationen konnten Abweichungen festgestellt werden. Diese konnten neben dem Ansatz über ein Konzentrat und der anschließenden Verdünnung ebenfalls auf die verwendete Methode zurückgeführt werden. Die TG-Waage wies bereits eine Messunsicherheit von 5 % auf. Hinzu kommen teilweise unterschiedliche Einwaagen. Diese sollte jedoch für vergleichbare Ergebnisse möglichst konstant gehalten werden. Des Weiteren konnte bei den Analysen festgestellt werden, dass die Messungen der flüssigen Proben besser durchgeführt werden konnten und die Schwankungen innerhalb der Mehrfachbestimmung einer Probe geringer waren. Hierfür sind u.a. die oben beschriebenen Faktoren der Tiegelbelegung verantwortlich.

Die realen Konzentrationen der eisenhaltigen Polymerproben konnte nach einem Mikrowellendruckaufschluss mittels ICP-OES bestimmt werden. Hierfür lag eine Arbeitsanweisung (s. Anhang) sowie eine Methodvalidierung vor (Kapitel 9). Für den Aufschluss konnte das unter 7.3.2.2 vorgestellte Aufschlussprogramm verwendet werden. Im Anschluss wurde eine ICP-OES-Analyse mittels externer Kalibration durchgeführt und nach DIN 32645 [118] ausgewertet. Die angegebenen Vertrauensbereiche wurden nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] berechnet. In Tabelle 8.18 sind die erhaltenen Analyseergebnisse unter Angabe des Vertrauensbereiches angegeben. Für die Analyse konnten zwei spezifische und störungsfreie Emissionslinien für Eisen verwendet werden.

Tabelle 8.18: Analytgehalte der eisenhaltigen Lackformulierungen mittels ICP-OES.

Berechnete Ergebnisse aus der Kalibrationsfunktion nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] mit Angabe des Vertrauensbereiches nach DIN 32 645 [118] mit dem Vertrauensniveau $P = 95\%$. Bestimmte Linien 261.187 nm und 275.573 nm ($n = 2$)

	$\omega(\text{Fe})$ in Gew % \pm VB ⁶ (261.187 nm)	$\omega(\text{Fe})$ in Gew % \pm VB ⁶ (275.573 nm)	angesetzter $\omega(\text{Fe})$ in %
$\omega(\text{Fe}) = 4\%$ Std	4.45 \pm 0.04	4.48 \pm 0.04	4.61
$\omega(\text{Fe}) = 2\%$ Std	2.39 \pm 0.08	2.39 \pm 0.08	2.33
$\omega(\text{Fe}) = 2\%$ RV	2.26 \pm 0.02	2.26 \pm 0.02	1.97
$\omega(\text{Fe}) = 5\%$ RV	5.32 \pm 0.04	5.33 \pm 0.04	5.14
$\omega(\text{Fe}) = 10\%$ RV	9.31 \pm 0.08	9.30 \pm 0.08	9.79
$\omega(\text{Fe}) = 4\%$ 70:30	3.81 \pm 0.03	3.82 \pm 0.03	4.02
$\omega(\text{Fe}) = 10\%$ 70:30	9.57 \pm 0.09	9.58 \pm 0.09	9.93

Aus Tabelle 8.18 wird ersichtlich, dass die realen Analytgehalte von angesetzten und theoretisch berechneten Gehalten abweichen. Die auftretenden Abweichungen können durch die Probenvorbereitung sowie die Herstellung der Lackformulierungen begründet werden. Zum einen wurden die Proben aus Füllstoffkonzentraten angesetzt, zum anderen mussten die Lackformulierungen vor dem Aufschluss erneut dispergiert werden. Hierbei kann es trotz größter Sorgfalt zu Verlusten gekommen sein. Ferner macht diese Analyse deutlich, dass eine externe Bestimmung der Füllstoffkonzentration zwingend notwendig ist.

8.3.2 Bestimmung der Schichtdicke

Ein weiteres charakteristisches Merkmal, das analysiert wurde, bestand in der Schichtdicke. Diese weicht aufgrund von physikalischen Effekten von der theoretischen Schichtdicke ab, hat jedoch ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die spätere Qualität und Verwendung der Lackschichten als Referenzmaterial. Die Schichtdicken wurden lediglich von ausgewählten Proben ermittelt, da es sich bei der Vielzahl der vorgestellten Analyseergebnisse um Vorversuche u.a. zum Erproben unterschiedlicher Additive handelte, wurde auf die Schichtdickenbestimmung verzichtet, da durch diese kein Mehrwert zu den vorgestellten Ergebnissen gewonnen werden konnte. In den Tabellen 8.19 – 8.20 sind die ermittelten Schichtdicken der Titan- und Eisen-Versuchsreihen dargestellt. Die Schichtdicken wurden nach dem in Kapitel 5 vorgestellten Verfahren der lichtmikroskopischen Analyse bestimmt.

⁶ Nach DIN 32645 [118] und DIN EN 38 402 TEIL 51 [117] berechnete

Tabelle 8.19: Schichtdickenbestimmung ausgewählter Schichten titanhaltiger Lackformulierungen.

Angegeben ist die reale Schichtdicke, mit der Messunsicherheit (u) sowie der verwendeten Rakel.

	reale Schichtdicke (verwendeter Rakel) in $\mu\text{m} \pm u$ in μm
$\omega(\text{Ti}) = 2\% \text{ Std}$	13.1 ± 0.8 (30)
	7.3 ± 0.8 (15)
	4.4 ± 0.6 (10)
$\omega(\text{Ti}) = 4\% \text{ Std}$	14.3 ± 0.9 (30)
	7.2 ± 1.1 (15)
	4.2 ± 0.8 (10)
$\omega(\text{Ti}) = 2\% \text{ RV}$	20.4 ± 0.9 (30)
	9.2 ± 0.4 (15)
	4.9 ± 0.2 (10)
$\omega(\text{Ti}) = 5\% \text{ RV}$	21.8 ± 0.9 (30)
	8.2 ± 0.5 (15)
	4.3 ± 0.4 (10)
$\omega(\text{Ti}) = 10\% \text{ RV}$	n.b. (30)
	8.8 ± 0.4 (15)
	5.2 ± 0.5 (10)

Tabelle 8.20: Schichtdickenbestimmung ausgewählter Schichten eisenhaltiger Lackformulierungen.

Angegeben ist die reale Schichtdicke, mit einer Messunsicherheit (u) sowie der verwendeten Rakel.

	reale Schichtdicke (verwendeter Rakel) in $\mu\text{m} \pm u$ in μm
$\omega(\text{Fe}) = 2\% \text{ Std}$	19.5 ± 0.8 (30)
	8.6 ± 0.4 (15)
	4.9 ± 0.5 (10)
$\omega(\text{Fe}) = 4\% \text{ Std}$	14.8 ± 1.0 (30)
	7.1 ± 0.6 (15)
	4.3 ± 0.4 (10)

Für eine Vielzahl der eisenhaltigen Schichten konnten aufgrund von Flokkulaten, Rakelstreifen oder von Orangenhauteffekten keine Schichtdicken bestimmt werden. Diese würden aufgrund der genannten Störstellen zu nicht aussagekräftigen Schichtdicken führen.

Für die Schichtdicken titanhaltiger Lackformulierungen fiel auf, dass Schichten, die mit einer $30\ \mu\text{m}$ -Rakel aus Lackformulierungen, die auf Basis des Reaktivverdünners hergestellt wurden, eine größere Schichtdicke aufwiesen als die Schichten der Lackformulierungen, deren Konzentrat nach dem Standardverfahren hergestellt wurden. Bisher konnte für dieses Phänomen keine zufriedenstellende Erklärung gefunden werden und sollte daher weitergehend untersucht werden.

8.4 Präparation von Proben für eine Kalibrationsreihe

Aus dem optimierten Herstellungsverfahren für titanhaltige Polymere wurde im Anschluss an die vorgestellten Arbeiten eine Kalibrationsreihe bestehend aus fünf Proben hergestellt. Hierfür wurden Schichten mit einer Konzentration von $\omega(\text{Ti}) = 1\%$, 3.25% , 5.5% , 7.25% und 10% nach dem Direktansatzverfahren hergestellt und mit einer $15\ \mu\text{m}$ -Rakel appliziert. Diese wurden im Anschluss sowohl mittels μRFA als auch mittels LA-ICP-MS auf ihre Homogenität hin analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8.21 – 8.22 dargestellt. Die vorgestellten LA-ICP-MS-Messungen wurden an der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERGAKADEMIE FREIBERG durchgeführt.

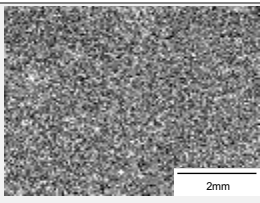
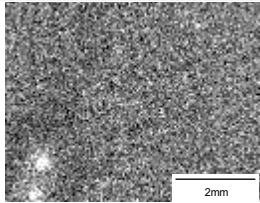
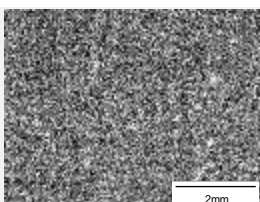
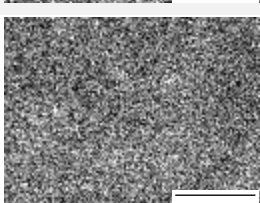
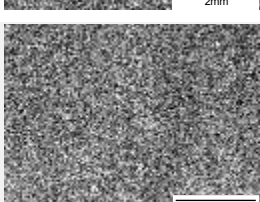
Tabelle 8.21: Übersicht der relativen Standardabweichungen der LA-ICP-MS-Messungen.

Analyse der mittels 15 µm Rakel applizierten Lackschichten der Kalibrationsreihe $\omega(\text{Ti}) = 1\%$, 3.25 %, 5.5 %, 7.25 % und 10 %. für die Massen ^{13}C , ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{49}Ti und ^{50}Ti . Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

	RSD in %				
	^{13}C	^{46}Ti	^{47}Ti	^{49}Ti	^{50}Ti
1%	5.6	13	13.2	13.3	13.3
3.25 %	4.3	10	10	10.2	10.1
5.5 %	4.8	11.2	11.3	11.3	11.2
7,25	5.9	13.9	14	14	14
10%	3.6	7.9	7.9	8.2	8.2

Tabelle 8.22: RSD-Werte der Ti-µRFA-Mappings der Lackschichten der Kalibrationsproben.

Mit Angaben zu den RSD-Werten, der Anzahl der detektierten Flokkulate in den µRFA-Elementverteilungsbildern, der realen Schichtdicken sowie dem ermittelten Elementgehalten der Kalibrationsproben der applizierten Lackschichten mit einem Elementgehalt von $\omega(\text{Ti}) = 1\%$, 3.25 %, 5.5 %, 7.25 % und 10 %. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

	Elementverteilungsbild	RSD in % ± MU in % (µRFA)	Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret- Durchmesser ± σ in µm)	Schichtdicke	$\omega(\text{Ti})_{\text{real}}$ in % ± σ
$\omega(\text{Ti}) = 1\%$		15.3 ± 0.6	4 (159 ± 12)	8.7 ± 0.4	1.8 ± 0,4
$\omega(\text{Ti}) = 3.25\%$		36.5 ± 1.5	8 (229 ± 134)	8.7 ± 0.4	3.4 ± 1,2
$\omega(\text{Ti}) = 5.5\%$		20.8 ± 0.9	5 (174 ± 23)	8.4 ± 0.3	5.4 ± 0,3
$\omega(\text{Ti}) = 7.25\%$		16.6 ± 0.7	4 (170 ± 29)	8.6 ± 0.5	8.6 ± 0,2
$\omega(\text{Ti}) = 10\%$		14.9 ± 0.6	7 (171 ± 64)	8.2 ± 0.4	10.5 ± 3.0

Die hergestellte Kalibrationsreihe zeigte für die meisten Proben eine homogene Lackschicht. Eine Ausnahme stellte hierbei die Schicht mit $\omega(\text{Ti}) = 3.25 \%$ dar. In dem dargestellten Elementverteilungsbild sind deutlich zwei große Flokkulate zu sehen, die entsprechend sowohl den RSD-Wert als auch die Flokkulatanzahl und -größe bestimmt haben. Der RSD-Wert und die Flokkulatgröße korrelieren miteinander und erlaubten somit eine weitere Betrachtungsebene für die hergestellten Schichten.

Bei dem Vergleich der RSD-Werte der LA-ICP-MS und der μRFA konnte festgestellt werden, dass die LA-ICP-MS bessere RSD-Werte als die μRFA -Elementverteilungsbilder nachwies. Hierfür können u.a. die unterschiedlichen Tiefen der Signalgewinnung beider Methoden verantwortlich gemacht werden. In der LA-ICP-MS werden die detektierten Ionen in den oberen Molekülschichten gewonnen, wohin gegen bei der μRFA auch Fluoreszenzsignale aus tieferen Schichten erzeugt werden können. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass es für die durchgeführten Messungen nicht zu einer Tiefenauflösung gekommen ist. Um nähere Informationen über die Verteilung der Proben in z-Richtung (Tiefe) zu gewinnen, sollten weitere Analysen durchgeführt werden. Möglichkeiten hierzu bieten die 3D- μRFA , die Computertomografie (CT) sowie die SIMS, wobei Letztere eher Anwendung bei dünneren Schichten $< 5 \mu\text{m}$ findet. [25]

8.5 Anwendungsbeispiel Labor-XANES

Eisenhaltige Schichtsysteme sind ebenfalls für ein weiteres Anwendungsgebiet des Arbeitskreises von Interesse. In Zusammenarbeit mit der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN (AK KANNGIEßER) soll eine neuentwickelte Labor-XANES anhand unterschiedlicher Eisenverbindungen validiert werden. Dies soll u.a. über die Herstellung unterschiedlicher polymerer Mehrschichtsysteme realisiert werden. Bei den bisher hauptsächlich analysierten Proben handelte es sich um polymere Schichten mit einem Füllstoff, der eine durchschnittliche Partikelgröße im Mikrometerbereich aufwies. Da für die Analyse der Schichten ein hoher Gehalt der jeweiligen Eisenverbindung eingebracht werden muss und dies bis dato nicht möglich war, wurden Multischichtsysteme hergestellt, über die ein ausreichender Füllstoffanteil gewährleistet werden sollte. Ein weiterer Faktor, der in diesem Forschungsvorhaben untersucht werden soll, ist der Einfluss der Partikelgröße auf das jeweilige XANES-Spektrum. Da der Forschungsgruppe an der TU Berlin bereits eine Schicht mit mikrometergroßen Eisen(III)-oxid-Partikeln vorlag, wurde ergänzend eine Schicht mit nanopartikulärem Füllstoff hergestellt. Daher wurde eine Multischicht (30 μm -, 30 μm - und 15 μm -Rakel) mit dem Füllstoffgehalt $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 24.65 \%$ hergestellt, deren Homogenität mittels μRFA und LA-ICP-MS überprüft wurde.

Tabelle 8.23: Ergebnisse der Homogenitätsüberprüfung hochkonzentrierter eisenhaltiger Lackschichten. Ergebnisse mit der LA-ICP-MS und der μ RFA. Für die LA-ICP-MS wurden drei Eisenisotope sowie das Kohlenstoffisotop analysiert. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Ansatz	RSD in % der La-ICP-MS-Messungen der Massen					μ RFA-Messung
	^{13}C	^{54}Fe	^{57}Fe	^{58}Fe	Mittelwert $\pm \sigma$	RSD in %
$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 24.65 \%$	4.8	11.4	11.7	11.6	11.6 ± 0.2	12.4 ± 0.5

Sowohl die μ RFA als auch die LA-ICP-MS wiesen hierbei ähnliche RSD-Werte auf. Jedoch konnte für diese Probe keine Analyse der Flokkulatanzahl- oder -größe durchgeführt werden, da die Oberfläche aufgrund des Multischichtsystems Unebenheiten aufwies, die mit der vorgestellten Methode nicht erkannt werden und ggf. fälschlicherweise als Partikel detektiert werden würden. Um dennoch eine Analyse durchführen zu können, sollten zukünftige Versuche mit einer speziellen Bildbearbeitungssoftware durchgeführt werden oder ein anderes Analyseverfahren, z.B. 3D- μ RFA oder CT, angewandt werden. Nachdem die Homogenität bestimmt wurde, wurden die hergestellten Schichten mittels Labor-XANES analysiert. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 8.20 vergleichend mit einem Spektrum von einer Schicht mit Mikrometergroßen-Partikeln dargestellt.

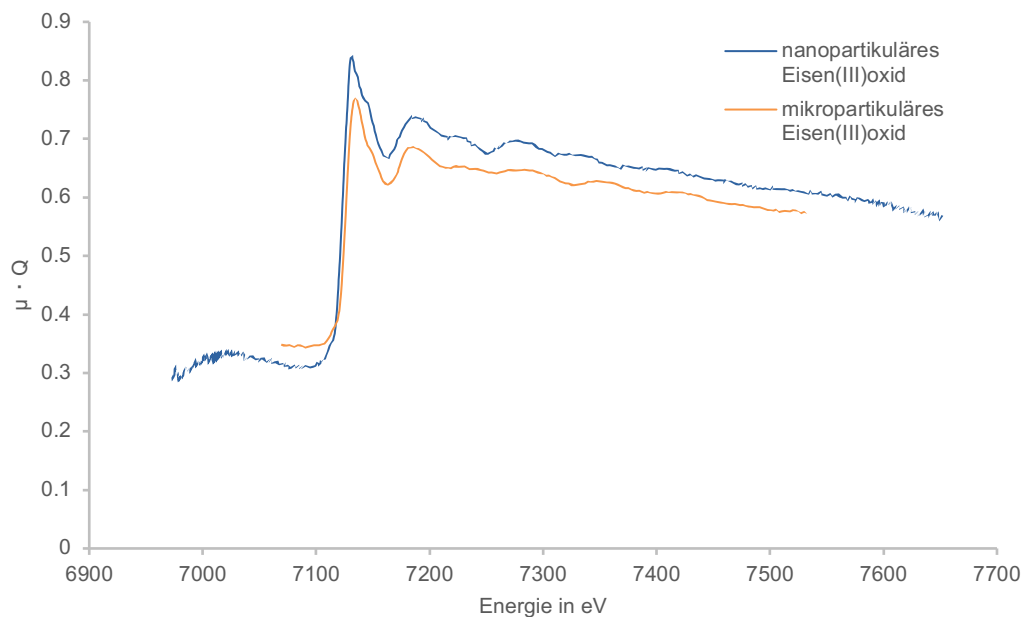


Abbildung 8.20: Absorptionsspektren der XANES-Testmessung von Multilackschichten.

Spektren mit nanopartikulärem Eisen(III)-oxid Füllstoff (blau) und einer von D.Motz zur Verfügung gestellten Multilackschicht eines mikropartikulären Eisen(III)-oxid Füllstoffs (orange).

In den dargestellten Spektren konnten die typischen Absorptionskanten des Fe_2O_3 in einer, für die Auswertung, ausreichenden Intensität gemessen werden. Für ein gutes Messergebnis ist ein Intensitätswert zwischen 1 – 3 erforderlich. Dies ist vor allem bei kleineren Schichtdicken bzw. geringen Konzentrationen des Füllstoffes eine Herausforderung. Daher wurde bisher mit einem Multischichtverfahren (Gesamtschichtdicke ca. 150 – 200 μm) gearbeitet. Bei der Herstellung von Multischichten müssen jedoch einige Faktoren, wie die Additive oder das Mischungsverhältnis der Glanzlacke kritisch betrachtet und hinterfragt werden, da es

ansonsten z.B. zu einer Ablösung der Schichten voneinander kommen kann. Da jedoch gezeigt werden konnte, dass auch die Herstellung von Schichten mit einem hohen Füllstoffanteil möglich ist, kann die Anzahl der Schichten minimiert werden, was eine Zeitersparnis mit sich bringt. Jedoch kann auch bei Schichten mit einem hohen Füllstoffanteil nicht gänzlich auf die Stapelung verzichtet werden, da mit steigendem Füllstoffgehalt und Konzentration vermehrt Aushärteprobleme auftreten, weshalb nicht mit einer Rakel für größere Schichtdicken gearbeitet werden kann.

8.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sind zwei Verfahren für die Herstellung von polymeren Schichten mit einem hohen Anteil eines nanopartikulären Füllstoffes am Beispiel von Titandioxid und Eisen(III)-oxid vorgestellt worden. Zielsetzung der Versuche war es, Schichten unterschiedlicher Schichtdicke mit einem Füllstoffanteil von $\omega(\text{Ti bzw. Fe}) = 10 \%$ herzustellen. Zur Beurteilung der Qualität der hergestellten Schichten wurden u.a. μRFA -Elementverteilungsbilder zur Homogenitätsprüfung erstellt.

Zu Beginn wurden für einen Vergleich Schichten mit einem Gehalt von $\omega(\text{Ti bzw. Fe}) = 2 \%$ und 4% nach dem Standardverfahren hergestellt und mit einer $10 \mu\text{m}$ -, einer $15 \mu\text{m}$ und einer $30 \mu\text{m}$ -Rakel appliziert. Die ermittelten RSD-Werte zeigten für Schichten mit einem höheren Füllstoffgehalt vergleichbare Ergebnisse zu denen mit dem niedrigeren Gehalt. Des Weiteren konnte hier festgestellt werden, dass mit abnehmender Schichtdicke die Homogenität innerhalb der Schicht ebenfalls abnimmt. Eine mögliche Begründung hierfür könnte das abnehmende Bindemittel zu Füllstoffverhältnis sein.

In einem nächsten Schritt wurden, um einen maximalen Füllstoffanteil zu erreichen, unterschiedliche Kenndaten der polymeren Systeme sowie der theoretisch maximale Füllstoffanteil berechnet. Aus den gewonnenen Daten wurden im Anschluss Lack-Füllstoffkonzentrate auf der Basis des Reaktivverdünners HDDA hergestellt, die im Anschluss weitergehend verdünnt wurden. Für den nanopartikulären Füllstoff Titandioxid konnte gezeigt werden, dass diese Herangehensweise geeignet war. Anschließend wurde der Herstellungsprozess durch eine Optimierung der Dispersionszeiten weitergehend optimiert. Mit dem optimierten Herstellungsprozess war es möglich eine Kalibrationsreihe mit fünf Proben, die in äquidistanten Abständen angeordnet worden waren, herzustellen. Abschließend konnten diese mittels μRFA und LA-ICP-MS einer Homogenitätsüberprüfung unterzogen werden, bei der vergleichbare RSD-Werte ermittelt werden konnten.

Für Schichten mit dem nanopartikulären Füllstoff Eisen(III)-oxid konnten durch den Einsatz des Reaktivverdünners nicht die gewünschten Ergebnisse erzielt werden, da es zu der Bildung von Flokkulaten und Oberflächenstörungen kam. Daher wurde im Rahmen einer Anpassung der Lackrezeptur das Mischungsverhältnis der beiden unterschiedlich viskosen Glanzlacke von 40:60 (NV:HV) auf 70:30 (NV:HV) erprobt. Ferner wurden unterschiedliche

Netz- und Dispergier- sowie Oberflächen-Additive und deren Konzentration erprobt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass für eisenhaltige Schichten das Netz- und Dispergieradditiv *DISBERBYK-180* und als Oberflächenadditiv *BYK-410* geeignet waren.

Neben der Anpassung der Lackrezeptur wurden ebenfalls unterschiedliche Herstellungsverfahren, zum einen über die Verdünnung aus einem Konzentrat zum anderen ein Direktansatz erprobt. Hierbei stellte sich heraus, dass die beste Homogenität über die Herstellung eines Konzentrats erzielt werden konnte. Jedoch konnte ebenfalls gezeigt werden, dass ein Direktansatz, welcher ein vergleichbares Dispersionsschema wie das Konzentrat durchlief, ebenfalls zufriedenstellende Ergebnisse lieferte. Aus diesem Grund sollten sich zukünftige Forschungen mit der weitergehenden Optimierung des Direktansatzes beschäftigen, da dieser weniger Kontaminationsquellen und Fehler (z.B. Verdünnungsfehler) beinhaltet. Des Weiteren ermöglichen Direktansätze eine bessere Betrachtung der Wiederfindungsrate bei der Bestimmung des realen Elementgehalts.

Abschließend konnte festgestellt werden, dass die Herstellung von Lackschichten mit einem hohen Füllstoffanteil möglich ist, diese jedoch Anpassungen an das Herstellungsschema und die Lackrezeptur bedürfen.

9 Methodenvalidierung zur Bestimmung des Elementgehaltes (Aluminium und Eisen) in Polymersystemen mittels ICP-OES

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten polymeren Systeme sollen im späteren Laborbetrieb als Referenzmaterialien eingesetzt werden. In der DIN EN ISO 17034 wird ein Referenzmaterial als ein Material, das „[...] *in Bezug auf ein oder mehrere festgelegte Merkmale ausreichend homogen und stabil ist und für welches bestimmt wurde, dass es für die beabsichtigte Verwendung im Rahmen eines Messprozesses geeignet ist* [...]“⁷ [28], definiert. Die hier vorgestellte Validierung umschließt die Bestimmung der Elementkonzentration in dem Lacksystem nach einem Mikrowellendruckaufschluss und anschließender ICP-OES-Analyse, als einen Merkmalswert. Als zu validierende Systeme wurden zwei Lackformulierungen mit je einem nanopartikulären Füllstoff, zum einen Aluminiumoxid zum anderen Eisen(III)-oxid, verwendet, sodass die Analyten Aluminium und Eisen näher betrachtet werden sollten. Die Polymermischungen lagen je Analyt in zwei unterschiedlichen Konzentrationen ($\omega(\text{Al bzw. Fe}) = 1\%$ und $\omega(\text{Al bzw. Fe}) = 2\%$) vor.

Eine Methodenvalidierung dient hierbei zur Bestätigung der Anforderung einer Methode, die für den jeweils vorgeschriebenen Gebrauch entwickelt wurde. Wobei dieser durch die Untersuchung, Bereitstellung und Auswertung von Nachweisen, u.a. statistischer Tests sichergestellt werden muss. Jeder Validierung liegen vier wesentliche Aspekte zu Grunde, die im Vorfeld berücksichtigt werden müssen. [165]

- Es liegt bereits eine ausgereifte, optimierte Methode vor
- Das verwendete Gerät besitzt eine bekannte und akzeptierte Präzision
- Das Personal ist geschult und mit der Methode vertraut
- Die verwendeten Chemikalien sind von guter und bekannter Qualität

Sind diese Grundvoraussetzungen gegeben, kann ein Validierungsplan nach Abbildung 9.1 aufgestellt werden.

⁷ DIN EN ISO 17034 2017

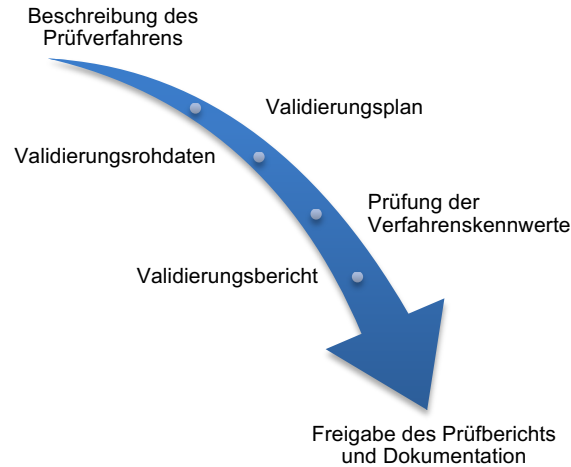


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung des Ablaufs einer Validierung. [166]

Dieses Schema lieferte die Grundlage für die Erstellung eines Anforderungskataloges der hier durchzuführenden Validierung. Die Anforderungen richteten sich hierbei nach den bisherigen Analyseerfahrungen sowie den angestrebten Grenzwerten. In Abbildung 9.2 sind die Anforderungen an die hier zu bewertende Prüfmethode dargestellt.

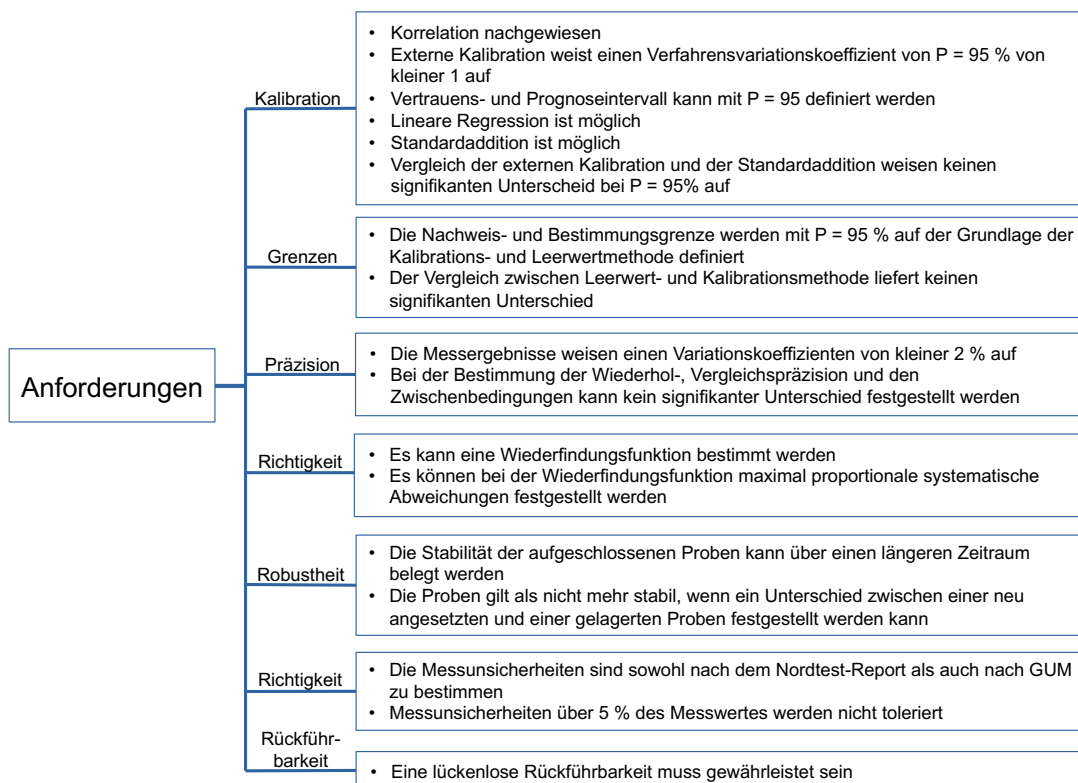


Abbildung 9.2: Darstellung der Anforderungen an die Prüfmethode, die während der Validierung zu berücksichtigen sind.

Auf die durchzuführenden Schritte und Hintergründe der verwendeten statistischen Verfahren wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen; es sei auf die gängige Literatur verwiesen.

9.1 Validierungsplan

Die Validierung wird an einem bestehenden und von DREYER [25] vorgestellten Verfahren der Bestimmung des Elementgehaltes durchgeführt. Die jeweiligen Versuchsdurchführungen für die Gewinnung der entsprechenden Rohdaten sowie die dazugehörige statistische Auswertung sind im Folgenden beschrieben.

Hierzu wurden je Analyt drei externe Kalibrationen, an drei auf einander folgenden Tagen mit je elf Standards angesetzt und entsprechend der im Anhang vorliegenden Arbeitsanweisung mittels ICP-OES analysiert. Die vorliegenden flüssigen Polymerproben wurden zusammen mit einer hergestellten Blindprobe, welche lediglich die verwendeten Glanzlacke und die Additive enthielt, jeweils zehn Mal aufgeschlossen. Eine Variation der Einwaagen ist nicht berücksichtigt worden, da die maximale Einwaage aufgrund der organischen Matrix begrenzt war. Die Gehalte in den Proben wurden ermittelt und auf dieser Basis wurde im Anschluss die Auswertung sowie Bestimmung der statistischen Parameter vorgenommen. Des Weiteren wurden auf Basis von drei Proben der 2 %igen Lackformulierungen das Standardadditionsverfahren durchgeführt, deren Ergebnisse im Anschluss mit der Auswertung der externen Kalibration verglichen werden konnten. Neben diesen Versuchen wurden ebenfalls die Grenzen der Methode sowie eine Wiederfindungsfunktion erstellt.

Für die Auswertung wurden je Analyt zwei Emissionslinien ausgewählt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die jeweiligen Linien eine ausreichende Empfindlichkeit aufwiesen. Des Weiteren wurde ebenfalls die Selektivität der verwendeten Linien berücksichtigt. Im Folgenden werden jedoch nur die Ergebnisse einer Emissionslinie je Analyt vorgestellt. Sollten die erhaltenen Ergebnisse zwischen den Emissionslinien jedoch voneinander abweichen, wird dies dargestellt.

Auf die Validierungselemente Präzision, Selektivität, Rückführbarkeit und Robustheit wird im Folgenden nicht eingegangen, da dies den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. Die Parameter wurden jedoch im Rahmen der Möglichkeiten statistisch betrachtet und im weiteren Verlauf berücksichtigt.

9.2 Vergleich externe Kalibration und Standardadditionsverfahren

In den ersten Versuchen wurde ein Vergleich zwischen der Ermittlung der Werte mittels externer Kalibration und dem Standardadditionsverfahren durchgeführt. Hierfür wurden folgende Anforderungen definiert:

- Die externe Kalibration besteht aus elf Punkten, die in äquidistanten Abständen anzusetzen sind
- Ein Blindwert ist zu definieren
- Erprobung des Standardadditionsverfahrens anhand von ausgewählten aufgeschlossenen Proben

Für die externe Kalibration wurden elf Standards in äquidistanten Abständen von $3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ – $13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ angesetzt. Die drei im Folgenden vorgestellten Kalibrationen wurden an drei aufeinander folgenden Tagen hergestellt und analysiert. Standardmäßig wurden bei der verwendeten ICP-OES-Methode drei Messwerte erzeugt, die zu einem Mittelwert zusammengefasst wurden. Obwohl die Aussagekraft bei kleinen Stichproben kritisch zu hinterfragen ist, wurden exemplarisch für je fünf Standards der drei externen Kalibrationsreihen die Einzelwerte auf eine Normalverteilung sowie auf Ausreißer mittels Ausreißertest nach DIXON überprüft. Ein Trendtest nach NEUMANN konnte für die vorliegenden Werte nicht durchgeführt werden, da für diesen mindestens vier Werte erforderlich sind. Daher wurde für diese Werte von einer Trendfreiheit ausgegangen. Da die Trendfreiheit jedoch ebenfalls nachgewiesen werden sollte, wurde eine Standardlösung mit $\omega = 8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ mittels einer neunfachen Wiederholungsmessung analysiert und ebenfalls auf die Normalverteilung, Ausreißerfreiheit sowie einen Trend untersucht. Die Ergebnisse beider vorgestellter Analysen sind im Anhang aufgeführt. Für die Kalibrationsproben konnte nachgewiesen werden, dass die für die Mittelwertbildung verwendeten Einzelwerte sowohl normalverteilt als auch ausreißerfrei vorlagen. Daher konnte im Folgenden mit dem von der Software erstellten Mittelwert gearbeitet werden.

Eine Grundvoraussetzung für die Bestimmung einer Kalibrationsgeraden ist die Varianzhomogenität innerhalb des analysierten Bereiches. Um dies nachzuweisen, sind die Varianzen zwischen dem kleinsten Standard ($3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) und dem größten Standard ($13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) mittels F-Test miteinander verglichen worden. Es besteht eine Varianzhomogenität zwischen den Werten, wenn die berechnete Prüfgröße kleiner als der tabellierte Prüfwert bei der festgelegten Wahrscheinlichkeit der F-Tabelle ist. In Tabelle 9.1 und Tabelle 9.2 sind die hierfür erhaltenen Ergebnisse der Aluminium-Emissionslinie 394.401 nm und der Eisen-Emissionslinie 261.187 nm dargestellt.

Tabelle 9.1: Darstellung der Messdaten zur Prüfung der Varianzhomogenität für die Emissionslinie Al 394.401 nm ($f_1 = f_2 = n - 1 = 2$, $\alpha = 95 \%$).

	<i>Al bei 394.401 nm</i>			
	<i>Kleinsten Standard</i>		<i>Größten Standard</i>	
	<i>Massenanteil in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$</i>	<i>Intensität in cps</i>	<i>Massenanteil in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$</i>	<i>Intensität in cps</i>
1	3.01	121847	13.26	538642
2	3.06	122526	13.20	529393
3	3.03	119306	13.20	526429
<i>Mittelwert</i>	3.03	121226	13.22	531488
<i>Standardabweichung</i>	0.027	1697	0.0331	6370,00
<i>Varianz</i>	0.001	2879740	0.0011	40580413
<i>Prüfgröße der Varianzhomogenität</i>	1.48	14.09	1.48	14.09
<i>Prüfwert</i>	19 [126]			

Tabelle 9.2: Darstellung der Messdaten zur Prüfung der Varianzhomogenität für die Emissionslinie Fe 261.187 nm ($f_1 = f_2 = n - 1 = 2$, $\alpha = 95\%$).

	Fe bei 261.187 nm			
	Kleinsten Standard		Größten Standard	
	Massenanteil in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Intensität in cps	Massenanteil in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Intensität in cps
1	3.06	162794.33	13.05	695376.00
2	3.02	162499.00	13.13	699599.33
3	3.04	164536.00	13.04	700943.00
Mittelwert	3.04	163276.44	13.07	698639.44
Standardabweichung	0.0171	1100.76	0.0495	2905
Varianz	0.0003	1211666	0.0025	8438912
Prüfgröße der Varianzhomogenität	8.39	6.96	8.39	6.96
Prüfwert	19 [126]			

Die berechneten Prüfgrößen sind kleiner als der tabellierte Prüfwert für den hier durchgeführten F-Test. Daher konnte der Rückschluss gezogen werden, dass die Standards der drei hergestellten Kalibrationsgeraden für beide Analyten bei den analysierten Wellenlängen eine Varianzhomogenität aufwiesen. Diese Ergebnisse dienten als Grundlage für die weitere Auswertung der Kalibrationsgeraden. Vor der Erstellung einer Kalibrationsgeraden und Ermittlung der Kalibrierfunktion wurden die spezifischen Kenndaten, wie die Steigung, der Achsenabschnitt oder das Bestimmtheitsmaß, sowohl einer linearen als auch einer quadratischen Regression bestimmt. Die ermittelten Kenngrößen sind in Tabelle 9.3 – 9.4 aufgeführt. Für die Bestimmung der Regression wurde ein Anpassungstest nach MANDEL durchgeführt. Mit Hilfe des MANDEL-Tests konnte nachgewiesen werden, dass durch eine quadratische Regression keine bessere Anpassung erhalten worden wäre (berechnete Prüfgröße < tabellierte Prüfgröße) und damit mit einer linearen Regression zu arbeiten ist.

Tabelle 9.3: Kenndaten der linearen Regression für die Emissionslinie von Aluminium 394.401 nm und Eisen 261.187 nm.

	Al 394.401 nm	Fe 261.187 nm
Lineare Regression $y = ax \cdot b$		
Steigung	40197	53284
Achsenabschnitt	522	2207
Reststreuung	2891	2739
Verfahrensstandardabweichung	0.0719	0.0514
Verfahrensvariationskoeffizient	0.89	0.64
Bestimmtheitsmaß	0.9995	0.9998
Korrelationskoeffizient	0.9998	0.9962

Tabelle 9.4: Kenndaten der quadratischen Regression für die Emissionslinie von Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.

	Al 394.401 nm	Fe 261.187 nm
Quadratischer Regression $y = a+b \cdot x+cx^2$		
<i>a</i>	-2461	824.8
<i>b</i>	41067	53423.9
<i>c</i>	-54	3.4
<i>Empfindlichkeit</i>	40198	53478.2
<i>Reststreuung</i>	2893	2784
<i>Verfahrensstandardabweichung</i>	0.072	0.0521
<i>Verfahrensvariationskoeffizient</i>	0.89	0.65

Aufgrund der besseren Anpassung der linearen Regression konnte im nächsten Schritt eine lineare Kalibrationsgerade für beide Emissionslinien erstellt werden. Diese sind in Abbildung 9.3 für alle drei durchgeführten externen Kalibrationen dargestellt.

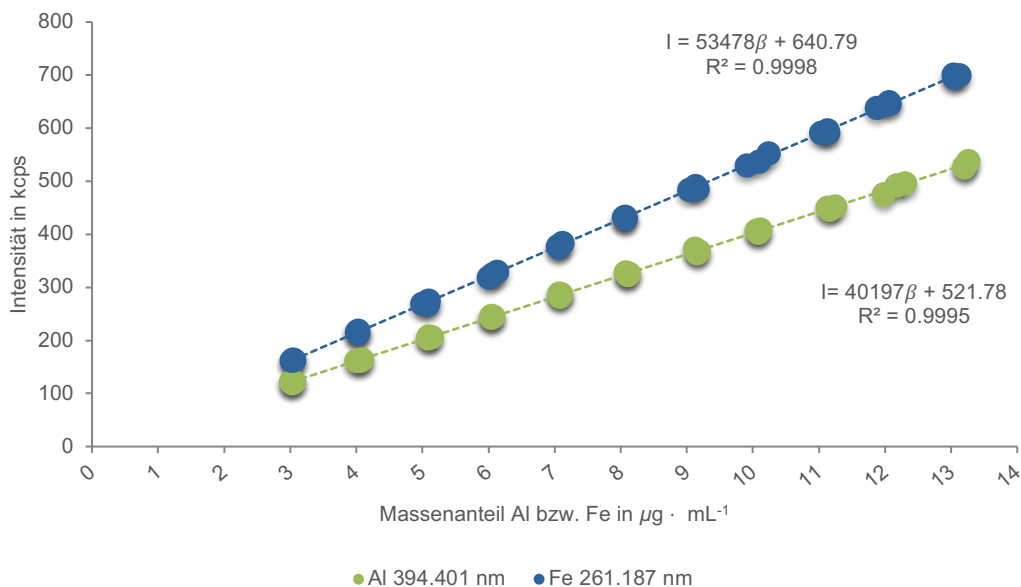


Abbildung 9.3: Kalibrationsgeraden für die Emissionslinien Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.

Je Element wurden drei Kalibrationen hergestellt und analysiert. Die verwendeten Messparameter können in der Arbeitsanweisung (Anhang) eingesehen werden.

Bereits bei dieser Art der Darstellung konnte eine optische Bewertung möglicher Abweichungen der Kalibrationsgeraden vorgenommen werden. Für die Emissionslinien des Aluminiums als auch für die des Eisens sind keine Ausreißer identifiziert worden. Eine weitere Möglichkeit zur optischen Beurteilung liefert eine Residuen-Analyse, die für das Beispiel der Aluminium-Emissionslinie an dieser Stelle vorgestellt wird (Abbildung 9.4). Der Residuen-Plot der Eisen-Emissionslinie ist im Anhang dargestellt.

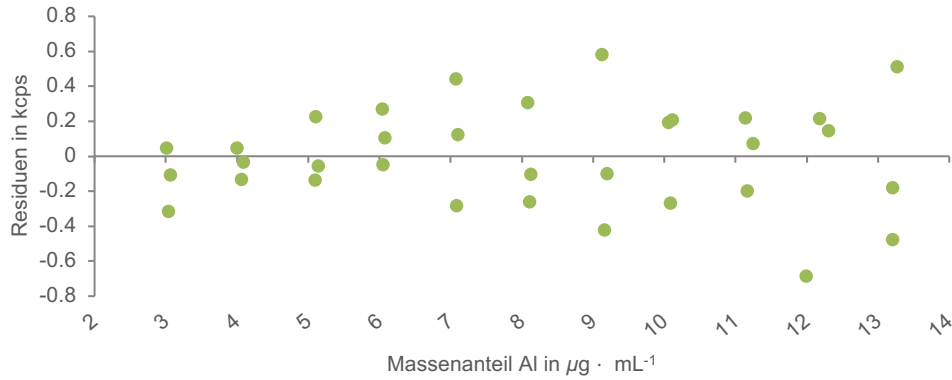


Abbildung 9.4: Residuen-Plot für die Emissionslinie Al 394.401 nm.

In dem Residuen-Plot wurden weder Trends noch weitere Inhomogenitäten festgestellt. Ebenso können mit Residuen auch nicht-lineare Zusammenhänge graphisch veranschaulicht werden. Auch diese konnten in dem dargestellten Plot nicht festgestellt werden. Die Residuen wiesen keine der genannten Auffälligkeiten auf und sind normalverteilt. Neben der optischen Beurteilung konnten ebenfalls statistisch keine Ausreißer innerhalb der einzelnen Kalibrationsgeraden festgestellt werden.

Durch die vorgestellten Versuche und deren statistischer Auswertung konnte gezeigt werden, dass die Erstellung einer linearen Kalibrationsgeraden für beide Emissionslinien möglich ist. Um weitergehend den Einfluss der polymeren Matrix auf die Analyse beurteilen zu können, wurde für die Proben ebenfalls das Standardadditionsverfahren durchgeführt. Hierfür wurden drei Proben mit einem Elementgehalt von $\omega(\text{Al bzw. Fe}) = 2\%$ aufgeschlossen und mit dem Standardadditionsverfahren analysiert. Die erhaltenen Einzelwerte wurden, wie oben beschrieben, ebenfalls auf ihre Normalverteilung sowie Ausreißerfreiheit überprüft. Auch für dieses Verfahren wurde im Vorfeld die Varianzhomogenität zwischen dem kleinsten und dem größten Standard ermittelt. Die berechneten Kenndaten sind für je eine Standardaddition in Tabelle 9.5 dargestellt, die weiteren Kenndaten sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 9.5: Messdaten zur Bestimmung der Varianzhomogenität der erstellten Kalibrationen mittels des Standardadditionsverfahrens ($f_1 = f_2 = n - 1 = 2$, $\alpha = 95\%$).

	Al 294.401 nm		Fe bei 261.187 nm	
	Kleinsten Standard Intensität in cps	Größten Standard Intensität in cps	Kleinsten Standard Intensität in cps	Größten Standard Intensität in cps
1	746620	259388	1112980	537819
2	744491	256118	1117600	540883
3	749687	256762	1110700	543421
Mittelwert	746933	257423	1113760	540708
Standardabweichung	2612	1732	3516	2805
Varianz	6822924	3000585	12358800	7868657
Prüfgröße der Varianzhomogenität	2.00		1.57	
Prüfwert	19 [126]			

Neben der Analyse der Varianzhomogenität wurden die erhaltenen Werte ebenfalls einem Anpassungstest nach MANDEL unterzogen, um sicherzustellen, dass auch für dieses Verfahren die lineare Regression angewendet werden kann. Auch hier zeigte die lineare Regression eine bessere Anpassung als die quadratische Regression. In Abbildung 9.5 sind die erhaltenen Kalibrationsgeraden, für alle drei Standardadditionsverfahren dargestellt.

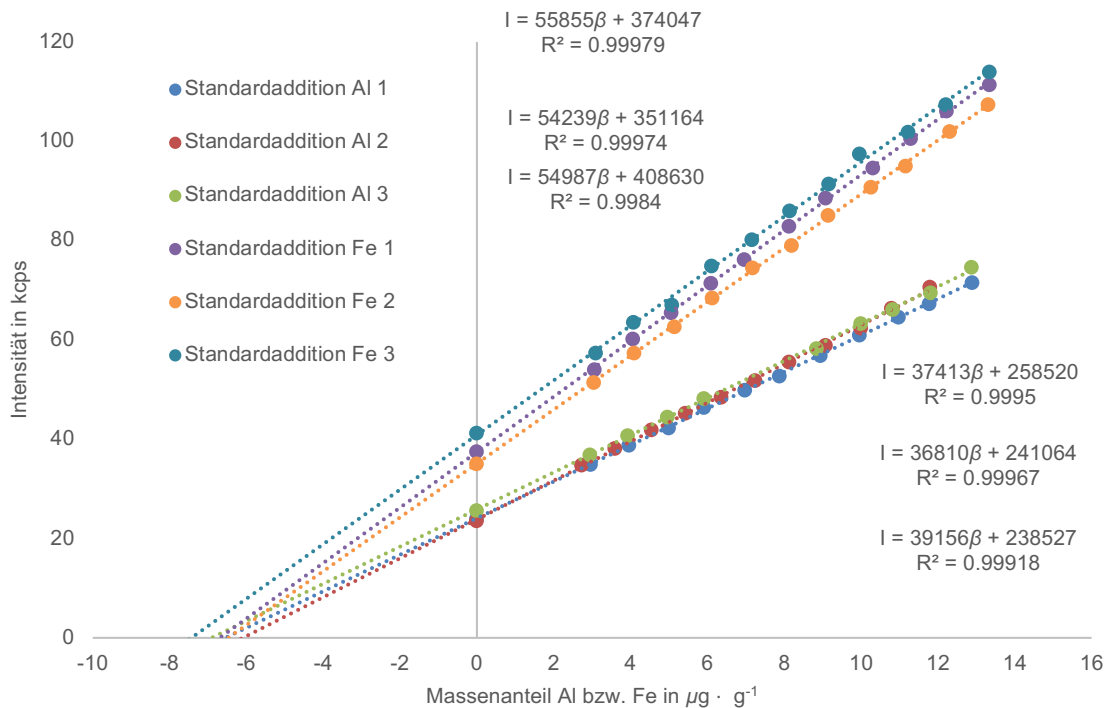


Abbildung 9.5: Darstellung der ermittelten Kalibrationsgeraden des Standardadditionsverfahrens.

Je Element wurden drei Geraden erstellt, unter Angabe der Kalibrationsfunktion sowie des Bestimmtheitsmaßes. Analysiert wurden die Emissionslinien Aluminium 394.401 nm und Eisen 261.187 nm. Die Auswertung wurde nach DIN 32633 [167] durchgeführt. Die verwendeten Messparameter der ICP-OES-Analyse können in der Arbeitsanweisung eingesehen werden.

Bei der optischen Begutachtung der Geraden konnten keine sichtbaren Trends oder Ausreißer festgestellt werden. Dies konnte durch einen Ausreißertest nach DIXON ebenfalls bestätigt werden.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sowohl die externe Kalibration als auch das Standardadditionsverfahren für die eingesetzte Methode anwendbar waren, wurde jede Polymerprobe, $\omega(\text{Al bzw. Fe}) = 1\%$ bzw. 2% , zehnfach aufgeschlossen und mittels einer arbeitstäglich neu angesetzten und analysierten, externen Kalibration ausgewertet. Da die zu analysierenden Proben mit einem definierten Elementgehalt hergestellt wurden, konnte eine Wiederfindungsfunktion zwischen den ermittelten und den angesetzten Gehalten erstellt werden. Jedoch muss an dieser Stelle beachtet werden, dass die theoretisch angesetzten Elementgehalte aufgrund des Herstellungsprozesses (s.o.) von dem realen Wert aufgrund von z.B. Verdünnungsfehlern, stark abweichen können. In den Abbildungen 9.6 – 9.7 sind die Wiederfindungsraten der aufgeschlossenen Proben dargestellt.

Methodenvalidierung zur Bestimmung des Elementgehaltes (Aluminium und Eisen) in Polymeren mittels ICP-OES

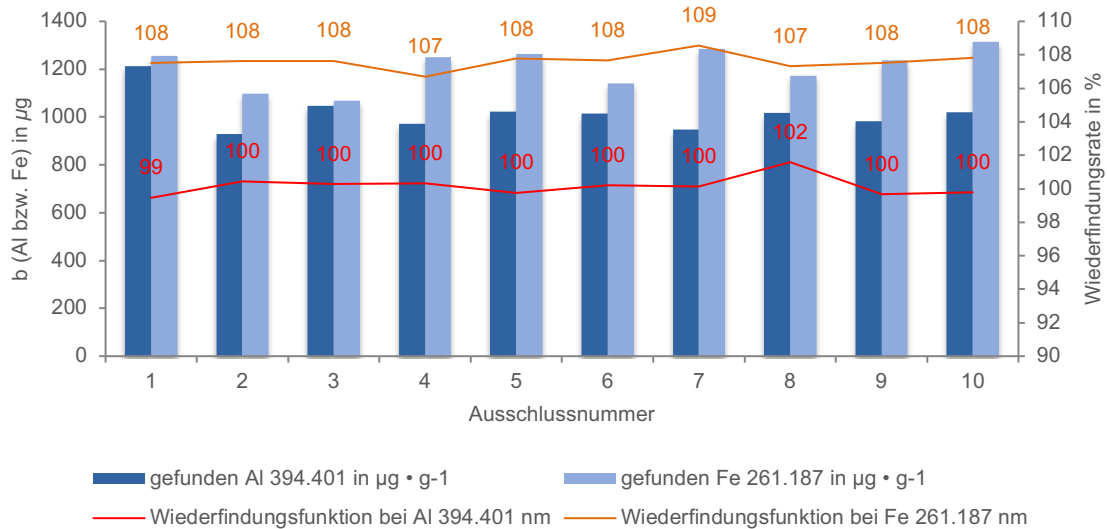


Abbildung 9.6: Darstellung des ermittelten und eingesetzten Aluminium- bzw. Eisen-Gehaltes für die 1 %igen Polymerproben mittels einer externen Kalibration.

Die Messparameter können der Arbeitsanweisung entnommen werden.

Die aufgeschlossenen Proben der 2 %igen Aluminiumproben wurden, für eine Abschätzung des Einflusses auf die Analyse, in zwei Schritten auf die entsprechende Zielkonzentration verdünnt. Hierdurch sollte eine Abweichung von der Arbeitsanweisung simuliert werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass ein zusätzlicher Verdünnungsschritt zu einer Reduktion der Wiederfindungsrate führt. Daher sollten im Laboralltag Proben in möglichst wenigen Schritten auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden.

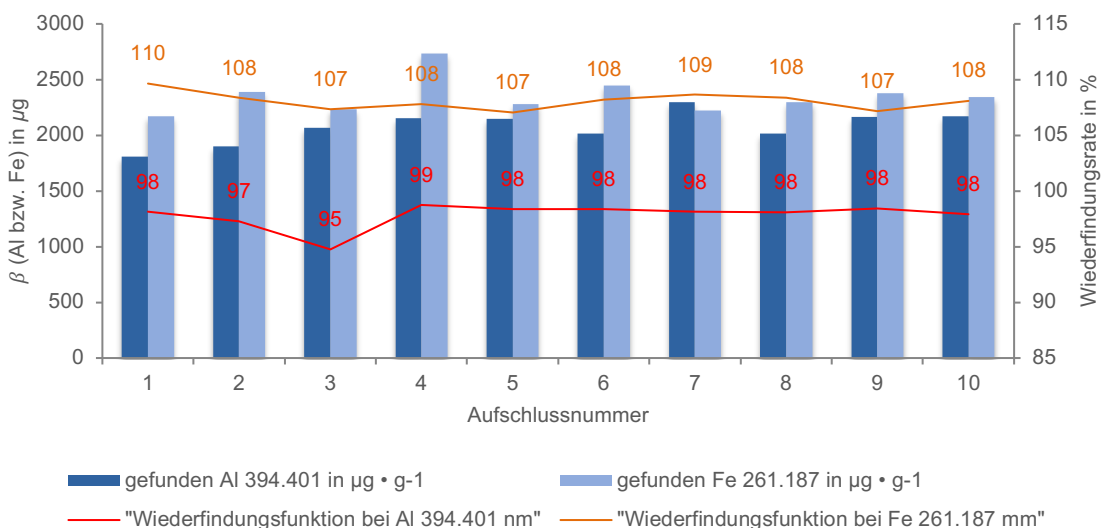


Abbildung 9.7: Darstellung des ermittelten und eingesetzten Aluminium bzw. Eisen-Gehalts für die 2 %igen Polymerproben mittels einer externen Kalibration.

Die Messparameter können der Arbeitsanweisung entnommen werden.

Für alle analysierten Eisenproben konnte eine erhöhte Wiederfindungsrate nachgewiesen werden. Um sicherzustellen, dass es sich hierbei um zufällige Abweichungen handelte wurde ein F-Test durchgeführt. Mit diesem konnte nachgewiesen werden, dass alle hier festgestellten Abweichungen zufällig waren.

Neben der Auswertung des Elementgehalts mittels externer Kalibration wurden ebenfalls drei 2 %ige Aluminium und Eisenproben mittels des Standardadditionsverfahrens analysiert.

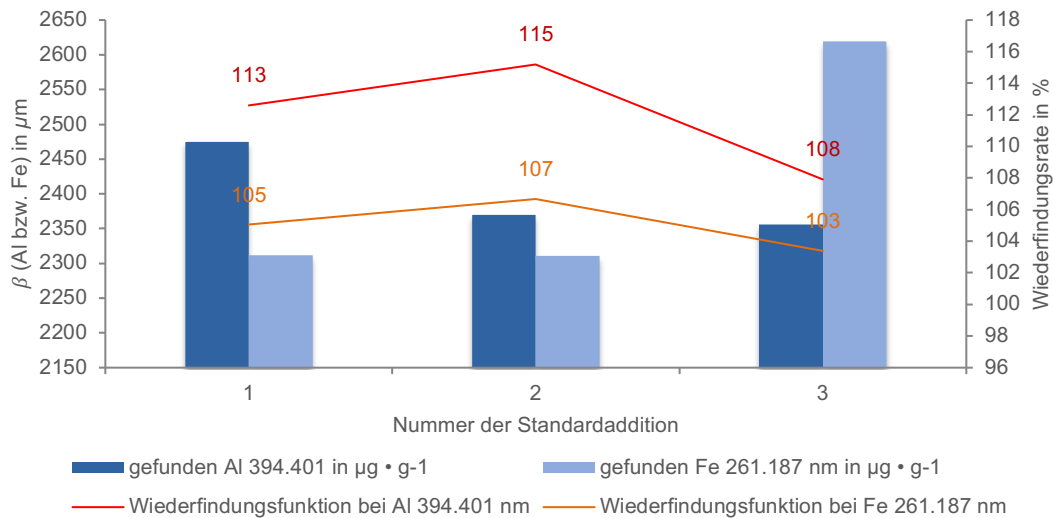


Abbildung 9.8: Darstellung der ermittelten und eingesetzten Aluminium- bzw. Eisen-Menge für die 2 %igen Polymerproben mittels des Standardadditionsverfahrens.

Die Messparameter können der Arbeitsanweisung entnommen werden.

Die Wiederfindungsraten sind für beide Elemente angestiegen. Dies kann durch die zusätzlich notwendigen Verdünnungsschritte sowie die deutlich aufwendigere Probenvorbereitung erklärt werden. Diese spiegeln sich ebenfalls in den Variationskoeffizienten beider Verfahren wider. Für die externe Kalibration konnten geringere Variationskoeffizienten erzielt werden, als dies für die Standardaddition der Fall war. Des Weiteren musste berücksichtigt werden, dass die verwendete ICP-OES-Konfiguration für die Analyse von anorganischen Matrices ausgelegt war und das hier zu analysierende Polymer eine organische Matrix darstellte. Um die Ergebnisse zu verbessern, könnte mit einer anderen Konfiguration z.B. mit einer zusätzlichen Sauerstoffzufuhr, die die Verbrennung im Plasma verbessert, gearbeitet werden.

Zusätzlich zu den allgemeinen Verfahrenskennwerten wurden ebenfalls die Grenzen des Verfahrens, sowohl nach der Leerwertmethode als auch nach der Kalibrationsmethode nach DIN 32645 [118], bestimmt. Die Bestimmung nach der Kalibrationsmethode wurde an einer der oben vorgestellten externen Kalibrationen durchgeführt. Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass die Grenzen des Verfahrens arbeitstäglich anhand einer erstellten Kalibration ermittelt wurden und zukünftige Grenzwerte weiterhin arbeitstäglich zu ermitteln sind.

Für die Leerwertmethode wurden je drei Proben mit und ohne eine Blindprobe aufgeschlossen. Es konnte zwischen den Proben mit und ohne Polymer, aufgrund eines Vergleiches der erhaltenen Varianzen, kein signifikanter Unterschied ausgemacht werden. Daher konnten die Grenzen nach der Leerwertmethode mittels 13 neu aufgeschlossener Proben ohne einen Polymerzusatz bestimmt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind im Anhang dargestellt. Die Werte wurden hinsichtlich der notwendigen Voraussetzungen für die Beurteilung der Methode überprüft. Es konnte eine Normalverteilung sowie eine Ausreißerfreiheit festgestellt wer-

den. Entsprechend konnten die Grenzen nach DIN 32645 [118] nach beiden Verfahren bestimmt werden. In Tabelle 9.6 sind die ermittelten Grenzen vergleichend dargestellt.

Tabelle 9.6: Übersicht über die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Kalibrations- und Leerwertmethode.

Ergebnisse für die analysierten Al- und Fe-Emissionslinien nach DIN 32645. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt.

Methode	Nachweisgrenze $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		Bestimmungsgrenze $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	
	Al 394.401 nm	Fe 261.187 nm	Al 394.401 nm	Fe 261.187 nm
Leerwert	0.003	0.002	0.012	0.001
Kalibration	0.103	0.07	0.378	0.287

Nach DIN 32465 [118] sollte die Leerwertmethode möglichst angewandt werden, wenn eine geeignete Leerprobe zur Verfügung steht und des Weiteren auch die geforderte Voraussetzung der Normalverteilung erfüllt ist [118]. Da dies mit dem Vergleich zwischen den Aufschlüssen mit und ohne einem füllstofffreien Polymer belegt werden konnte, sollte die Leerwertmethode der Kalibrationsmethode vorgezogen werden. Allerdings kann dies nur sichergestellt werden, wenn die Varianzhomogenität zwischen den Messwerten der Leerprobe und den Messwerten der Analysenproben mit dem ungefähren Gehalt der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden kann. Diese Varianzanalyse konnte aufgrund des zeitlichen und analytischen Aufwandes nicht durchgeführt werden. Da jedoch die Kalibrationsmethode ausreichend gute Werte lieferte wurde diese für die Validierung herangezogen.

9.3 Wiederfindungsrate

Ein entscheidendes Kriterium einer Methode ist die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse. Daher muss eine Methode in Hinblick auf systematische Abweichungen mit einem akzeptablen Bezugswert geprüft werden. Diese Prüfung kann über die Erstellung einer Wiederfindungsfunktion realisiert werden. Aus den Daten dieser Funktion kann abgeleitet werden, ob für die Methode ein konstant-systematischer oder ein proportional-systematischer Fehler vorliegt. In den hier vorliegenden Versuchen wurde für die Bestimmung eine füllstofffreie Polymermischung zusammen mit einer definierten Menge eines zertifizierten Flüssigstandards aufgeschlossen und im Anschluss spektroskopisch untersucht. Um ein repräsentatives Ergebnis über die gesamte Spannweite des Kalibrationsbereichs zu erhalten, wurden je fünf Proben des kleinsten ($\beta = 3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), des mittleren ($\beta = 8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) und des höchsten ($\beta = 13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) Kalibrationsstandards aufgeschlossen. Die Auswertung fand mittels arbeitstäglich neu angesetzten Kalibrationsstandards statt. In Abbildung 9.9 und Abbildung 9.10 sind die erhaltenen Wiederfindungsraten dargestellt. Für die graphische Darstellung wurden die gefundenen Massenanteile gegen die zugegebenen Massenanteile aufgetragen. Die erhaltenen Einzelwerte wurden auf Normalverteilung, Ausreißer- und Trendfreiheit überprüft.

Methodenvalidierung zur Bestimmung des Elementgehaltes (Aluminium und Eisen) in Polymeren mittels ICP-OES

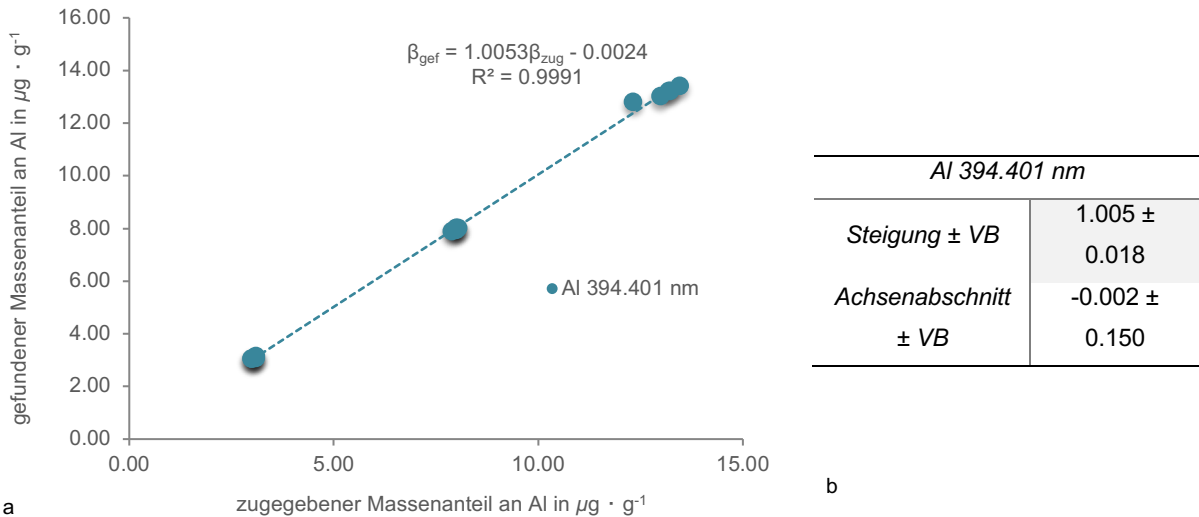


Abbildung 9.9: Graphische Darstellung der Wiederfindungsfunktion für Al 394.401 nm.

a) Wiederfindungsfunktion für die Emissionslinie Al 394.401 nm unter Angabe der Geradengleichung und des Bestimmtheitsmaßes. b) Steigung und Achsenabschnitt unter Angaben des Vertrauensbereiches.

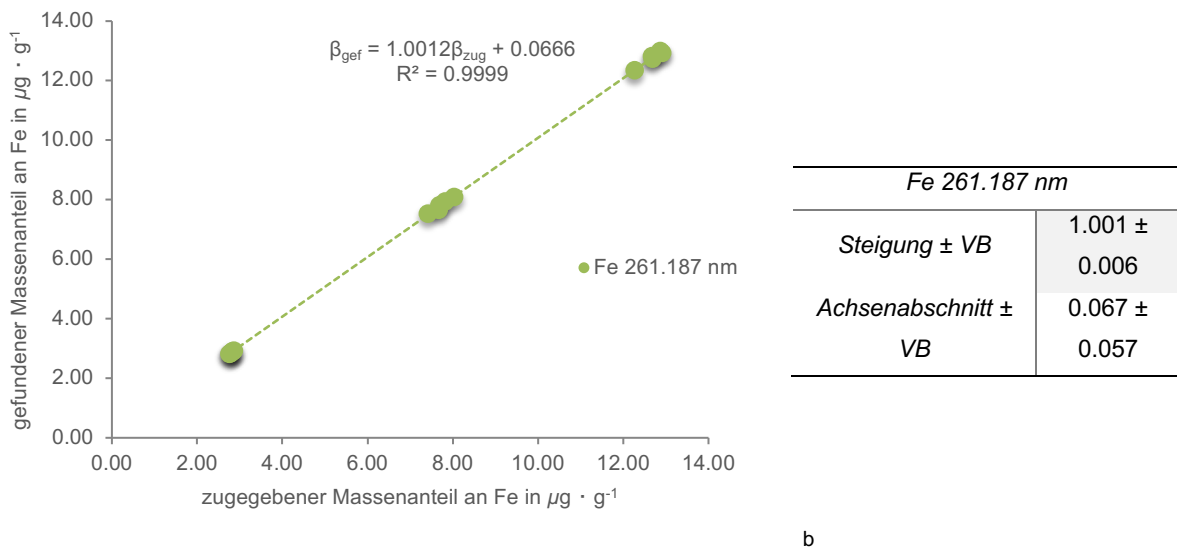


Abbildung 9.10: Graphische Darstellung der Wiederfindungsfunktion für Fe 261.187 nm.

a) Wiederfindungsfunktion für die Emissionslinie Fe 261.187 nm unter Angabe der Geradengleichung und des Bestimmtheitsmaßes. b) Steigung und Achsenabschnitt unter Angaben des Vertrauensbereiches.

Angestrebt wird eine Wiederfindungsfunktion mit einem Achsenabschnitt von null und einer Steigung von eins. Die Erreichung des Idealfalls ist zwar nicht möglich, jedoch wiesen die erstellten Funktionen nur geringe Abweichungen von diesem Idealfall auf. Zur Prüfung systematischer Abweichungen wurden die Vertrauensbereiche sowohl der Steigung als auch des Achsenabschnitts der ermittelten Wiederfindungsfunktion berechnet. Umschließt der Vertrauensbereich des Achsenabschnitts den Wert null nicht, so kann ein konstant-systematischer Fehler mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Für den Ausschluss eines proportional-systematischen Fehlers muss der Vertrauensbereich der Steigung den Wert eins mit einfassen. Wie oben dargestellt, wurden für die hier vorge-stellten Emissionslinien beider Elemente diese Bedingungen erfüllt, sodass weder ein kon-

stant- noch ein proportional-systematischer Fehler vorlag. Daher konnte festgelegt werden, dass für die Methode die externe Kalibration angewendet werden kann.

9.4 Messunsicherheit

Die Messunsicherheit ist als ein nichtnegativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet und einer Messgröße zugeordnet werden kann, definiert. [168] Für die Bestimmung der Messunsicherheit wurden an dieser Stelle zwei unterschiedliche Verfahren, der *GUIDE TO THE EXPRESSION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENT* (GUM) und der *NORDTEST REPORT TR 537*, durchgeführt. Beide Methoden unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verfahrens zur Bestimmung der Messunsicherheit. Bei dem Verfahren nach GUM wird die Gesamtmessunsicherheit durch die GAUß'sche Fehlerfortpflanzung bestimmt [169], während die Bestimmung bei dem *NORDTEST REPORT TR 537* [170] über die Auswertung von Validierungs- und Qualitätskontrollkarten erfolgt. Für weitere Informationen zu beiden Verfahren sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.

Für die Bestimmung mittels GUM wurde im Vorfeld eine Modellgleichung, die sich aus der Kalibrationsgeraden und den durchgeführten Verdünnungsschritten zusammensetzt, erstellt (Gleichung 9.1).

Gleichung 9.1: Modellgleichung zur Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM.

$$\omega_{Analyt} = \frac{I_{Analyt \text{ in Messlösung}} - a}{b} * \frac{m_{Messlösung} * m_{Aufschlusslösung}}{m_{entnommene \text{ Aufschlusslösung}} * m_{Probe}} \quad (9.1)$$

Im Anschluss wurden die jeweiligen Einflussgrößen näher bestimmt und definiert. (Abbildung 9.11)

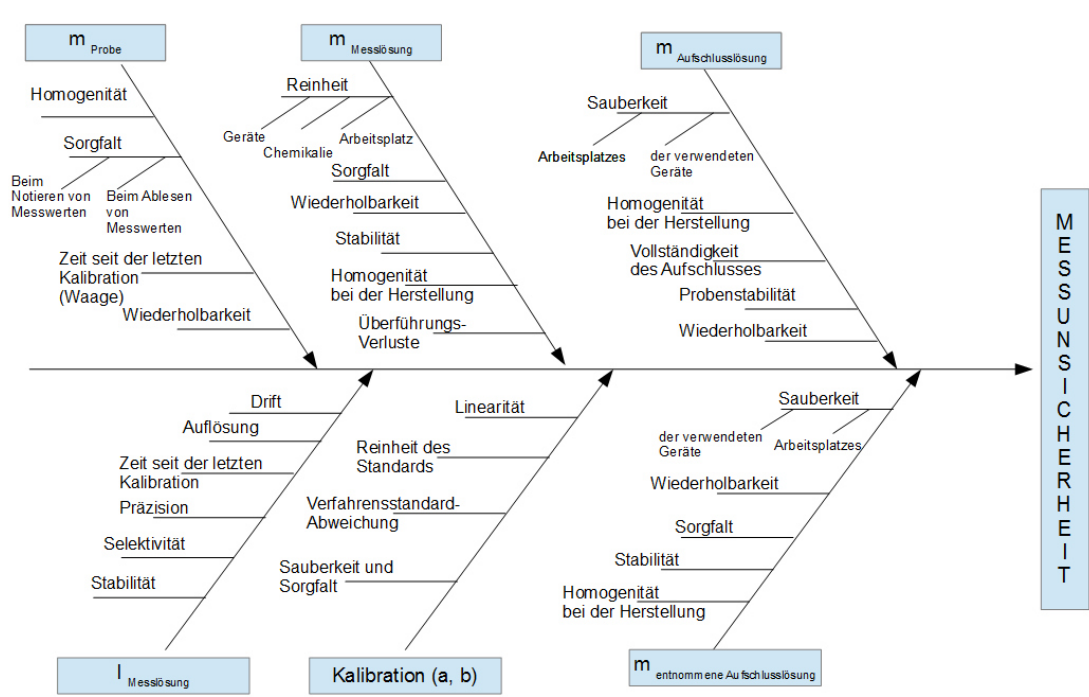


Abbildung 9.11: Detaillierte Darstellung der Einflüsse auf die Eingangsgrößen für die Bestimmung einer Modellgleichung zur Bestimmung der Messunsicherheit nach dem GUM-Verfahren. (vgl. Stein [171])

Da bei den Verdünnungen stets mit gut homogenisierten und stabilisierten Proben sowie sauber und sorgfältig gearbeitet wurde, wird dieser Fehler im Folgenden als vernachlässigbar klein angenommen. Des Weiteren konnte auch der Einfluss der verwendeten Gefäße als vernachlässigbar betrachtet werden, da alle verwendeten Gefäße erst nach einer Reinigung für die Ultra-Spuren-Analyse verwendet wurden. Daher konnte im Anschluss nach Gleichung 9.2 die Messunsicherheit des Massenanteils des Analyten in der Messlösung bestimmt werden.

Gleichung 9.2: Gleichung zur Bestimmung der Messunsicherheit.

$$u(\omega_{\text{Analyt in Messlösung}}) = s_y * \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(\omega - \bar{\omega})^2}{Q_{xx}}} \quad (9.2)$$

n: Anzahl der Wiederholungen m: Anzahl der Standards Q_{xx} : Summe Abweichung der Messwerte²
 ω : ermittelter Massenanteil $\bar{\omega}$: Mittelwert der Messwerte s_y : Verfahrensstandardabweichung

Beispielhaft wird in Tabelle 9.7 die Messunsicherheit für eine $\omega(\text{Fe}) = 1\%$ Aufschlusslösung vorgestellt.

Tabelle 9.7: Bestimmung der Unsicherheiten am Beispiel einer 1%igen Fe-Aufschlusslösung bei der Wellenlänge 261.187nm.

	Messwert x_i	Standardunsicherheit $u(x_i)$	Relative Standardunsicherheit $u(x_i)/x_i$
$\omega_{\text{Analyt in Messlösung}}$	10.05 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.03 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.03
$m_{\text{Messlösung}}$	30.11 g	$5.77 \cdot 10^{-5}$ g	$1.92 \cdot 10^{-6}$
$m_{\text{entnommene Aufschlusslösung}}$	12.08 g	$5.77 \cdot 10^{-5}$ g	$4.78 \cdot 10^{-6}$
$m_{\text{Aufschlusslösung}}$	50.12 g	$5.77 \cdot 10^{-5}$ g	$1.15 \cdot 10^{-6}$
m_{Probe}	0.11 g	$5.77 \cdot 10^{-5}$ g	$5.03 \cdot 10^{-4}$

Ebenfalls wurde die kombinierte Messunsicherheit für die Massenanteile für Aluminium und Eisen in den aufgeschlossenen Polymerproben bestimmt. Diese wird in Tabelle 9.8 für die oben gezeigte 1 %ige Eisen-Polymermischung dargestellt. Die ermittelten Messunsicherheiten aller weiteren Polymerproben sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 9.8: Bestimmung der kombinierten Messunsicherheit am Beispiel einer 1%igen Fe-Aufschlusslösung bei der Wellenlänge 261.187nm.

	Gehalt im Lack in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Kombinierte Messunsicherheit in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	erweiterte Messunsicherheit in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (Messunsicherheit in %)
Polymer 1 % Fe	10939	37	74 (0.7)

Im Gegensatz zu dem GUM-Verfahren werden für den *NORDTEST REPORT* zufällige und systematische Abweichungen mit Hilfe von Regelkarten erfasst. Die Bestimmung der zufälligen und systematischen Abweichungen sind in einem Schaubild in Abbildung 12.23 dargestellt. Für die Bewertung der Reproduzierbarkeit innerhalb eines Labors wurden Mittelwert-Regelkarten aus einem Kontrollstandard (Polymerprobe) mit einer Konzentration von $\omega(\text{Al}) = 1\%$ erstellt, die beispielhaft für die Emissionslinie Al 394.401 nm in Abbildung 9.12

dargestellt ist. Aus ihr wurden die entsprechenden Grenzwerte bestimmt, die von der Regelkarte erfasst werden. Diese Art der Regelkarten bietet den Vorteil, dass bereits geringe Veränderungen innerhalb der Methode sichtbar werden, so dass das Personal frühzeitig reagieren kann. Die Regelkarte der Eisen-Emissionslinie ist im Anhang dargestellt.

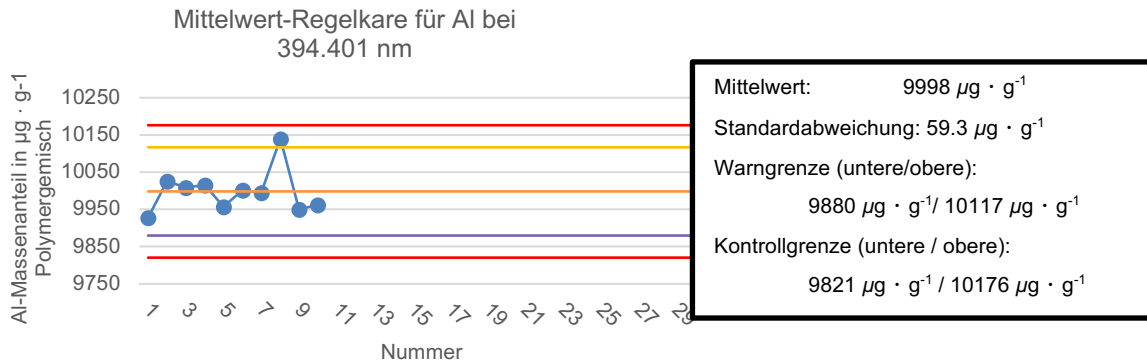


Abbildung 9.12: Graphische Darstellung einer Mittelwertregelkarte.

Erstellte Mittelwertregelkarte (links) für die 1 %ige Aluminiumkontrollprobe bei einer Wellenlänge von 394.401 nm mit Angaben zu den ermittelten Kenngrößen (rechts).

Aus dieser Regelkarte konnte der zufällige Fehler (s_{RW}) bei der Bestimmung des Massenanteils in der Probe ermittelt werden. Dieser wird bei der näheren Betrachtung der kombinierten und erweiterten Messunsicherheit mit einbezogen. Für die beiden bisher diskutierten Emissionslinien können diese in Tabelle 9.9 eingesehen werden.

Tabelle 9.9: Darstellung der systematischen und zufälligen Abweichungen.

Auflistung für die Ermittlung der Messunsicherheit der Aluminiumproben nach dem NORDTEST-REPORT für die Emissionslinien Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.

		Al 394.401 nm	Fe 261.187 nm
Zufälliger Fehler	s_{RW}	59.3	83.5
	$\sqrt{\frac{\sum(bias)^2}{n}}$	94.9	244
Systematischer Fehler	u_{Auf}	2.89	19.6
	u_{bias}	94.9	245
Kombinierte Unsicherheit	u	112	259
Erweiterte Unsicherheit	U	224	518

In Tabelle 9.9 ist eine deutlich höhere Messunsicherheit für Eisen als für Aluminium erkennbar. Die Ursache hierfür kann in dem verwendeten zertifizierten Flüssigstandard für Eisen, der für die Herstellung der Kalibrationsstandards verwendet wurde, gesehen werden. Im Gegensatz zu den Analysen für Aluminium, bei denen ein Standard mit $\beta(\text{Al}) = 1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ zur Verfügung stand, ist für die Analysen des Eisens mit einem $\beta(\text{Fe}) = 10000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Standard gearbeitet worden. Dieser wies jedoch eine deutlich größere Messunsicherheit als ein ver-

gleichbarer $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Standard auf. Um den Fehler in zukünftigen Versuchen zu minimieren sollte ein $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ Flüssigstandard erprobt werden.

9.5 Zusammenfassung

In diesem Teilabschnitt der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Teilaspekte einer Validierung ausführlich betrachtet, jedoch konnte hierbei keine Vollständigkeit erreicht werden. Die Teilbereiche Robustheit, Selektivität, Rückführbarkeit und Präzision wurden nicht explizit vorgestellt. An dieser Stelle soll jedoch erwähnt werden, dass die Selektivität bereits im Vorfeld durch das Festlegen von ungestörten Emissionslinien durchgeführt wurde. Für die Robustheit und Präzision wurden ebenfalls entsprechende Versuchsreihen durchgeführt, jedoch sollten hier weitere Vergleiche u.a. mit weiteren Laboratorien durchgeführt werden.

Durch die dargestellten Ergebnisse konnte festgelegt werden, dass eine externe Kalibration für die Bestimmung der Elementgehalte, der hier verwendeten Polymermischungen, angewendet werden kann. Es konnten des Weiteren weder konstant- noch proportional-systematische Fehler festgestellt werden. Ferner wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Methode mittels der in DIN 32645 [118] beschriebenen Verfahren der Leerwert- und der Kalibrationsmethode bestimmt. Es wurde festgelegt, dass für die Überprüfung der Grenzwerte die Kalibrationsmethode verwendet werden soll, da diese ausreichend gute Ergebnisse lieferte.

Neben diesen Aspekten konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die Kalibrationslösungen ohne eine Matrixanpassung mit z.B. einer füllstofffreien Polymerprobe präpariert werden können.

In einem letzten Unterkapitel wurden zudem zwei Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit näher betrachtet. Es konnte sowohl mittels GUM als auch mittels des NORDTEST-REPORTS die Messunsicherheit der Methode bestimmt werden. Die erwünschte Messunsicherheit von $< 5 \%$ konnte für Aluminium eingehalten werden. Für Eisen wäre eine Einhaltung bei der Verwendung eines geeigneten Flüssigstandards wahrscheinlich möglich.

Trotz all dieser betrachteten Validierungselemente, muss festgehalten werden, dass eine Validierung ein wachsender Prozess ist, der z.B. durch die Verwendung von Regelkarten regelmäßig überprüft und fortgeführt werden muss.

10 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden unterschiedliche Verfahren zur Optimierung polymerer Referenzmaterialien untersucht. Es wurden Schichtsysteme mit unterschiedlichen Füllstoffen präpariert und im Anschluss charakterisiert. Des Weiteren wurden die Methoden für die Charakterisierung der polymeren Schichtsysteme optimiert, neu entwickelt oder validiert.

Die Entwicklung polymerer Referenzmaterialien ist vor dem Hintergrund des wachsenden Interesses an festkörperspektroskopischen Analysen mit beispielsweise der μ RFA, der PIXE, der SIMS, der XANES oder der LA-ICP-MS, von Proben mit einer leichten, z.B. organischen, Matrix notwendig. Neben dem Einsatz als Kalibrationsstandard ist ebenfalls die Anwendung für die Validierung neuer Analysensysteme, sowie für die Optimierung bestehender Systeme und Methoden von Interesse. Dies wird am Beispiel von festkörperspektroskopischen Methoden, deren Auswertung auf der Basis des Fundamentalparametermodells beruhen, deutlich, da die Matrixeinflüsse durch das mathematische Modell nur bedingt berücksichtigt werden.

Die Anforderungen an ein Referenzmaterial sind vielschichtig und müssen bei der Planung und Herstellung berücksichtigt werden. Die allgemeinen Anforderungen sind in DIN-Normen sowie ISO-Guides definiert und dienen als Ausgangspunkt für die unterschiedlichen untersuchten und hier vorgestellten Teilgebiete dieser Arbeit. Für die Herstellung aller Proben wurde eine Mischung zweier unterschiedlicher UV-strahlenhärtender Glanzlacke verwendet, die mit variierenden nanopartikulären Metalloxiden als Füllstoffen zu dünnen Schichtsystemen im ein- bis zweistelligen μ m-Bereich präpariert wurden. Im Anschluss wurden die präparierten Schichten mit differenten Methoden hinsichtlich ihrer Eigenschaften, Schichtdicke, Elementgehalt sowie der orts aufgelösten Elementverteilung (Homogenität) charakterisiert.

In Kapitel 4 wurden die verschiedenen Ausgangsmaterialien, die für die Präparation der Schichtsysteme eingesetzt werden sollten, charakterisiert. Ziel der Analysen war es, bereits im Vorfeld der Probenherstellung mögliche Einflüsse der Ausgangsstoffe zu erkennen und diese im weiteren Verlauf zu interpretieren und fehlerhafte Rückschlüsse zu vermeiden. Hierfür wurden die beiden UV-strahlenhärtenden Glanzlacke, das Substrat sowie die verwendeten nanopartikulären Metalloxide mit unterschiedlichen Analysemethoden untersucht. Für das Substrat konnte festgestellt werden, dass es sich um eine PET-Folie handelte. Dies konnte sowohl anhand der IR- als auch der Raman-Spektroskopie belegt werden. Des Weiteren konnte durch die Analyse mittels RFA festgestellt werden, dass durch die Folie keine störenden Signale hervorgerufen werden, die die spätere Erstellung von Elementverteilungsbildern für die Homogenitätsüberprüfung negativ beeinflussen würden. Durch die EDX-Analyse konnte ebenfalls das stöchiometrische Verhältnis von Sauerstoff-zu-Kohlenstoff abgeschätzt werden. Für weitergehende Analysen und zur exakteren Bestimmung des stöchi-

ometrischen Verhältnisses könnte eine Elementaranalyse durchgeführt werden. Weiterhin könnte durch eine chromatographische Analyse festgestellt werden, ob z.B. Weichmacher in der Folie verarbeitet wurden. Dies ist im Hinblick auf die spätere Lagerung von Interesse, da diese bei der Lagerung bzw. Alterung ggf. aus der Folie austreten und die applizierten Schichten beschädigen könnten.

Neben dem Substrat wurden ebenfalls die beiden Glanzlacke analysiert. Hierbei konnte aufgrund der ähnlichen Molekülstruktur keine Aussage über die nähere Zusammensetzung getroffen werden. Jedoch war bekannt, dass es sich bei den Glanzlacken um eine Mischung aus mind. zwei unterschiedlichen Reaktivverdünnern handelte. Für die Bestimmung weiterer Additive würde sich die Analyse mittels LC- oder GC-MS anbieten, da eine Vielzahl der einsetzbaren Gruppen bekannt sind, könnten durch Vergleichsanalysen mit diesen, die Zusammensetzung näher bestimmt werden. Weitere Aussagen bzgl. der Zusammensetzung könnte ebenfalls die Raman-Spektroskopie des flüssigen Ausgangsmaterials ermöglichen. Um eine Kontamination des Analysegeräts zu vermeiden, sollten die Glanzlacke in z.B. Chromatographie-Vials überführt werden und eine Analyse, nach Abzug des Spektrums des Glasvials, durch selbiges durchgeführt werden.

Ebenfalls wurden die nanopartikulären Füllstoffe hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung, dem stöchiometrischen Verhältnis sowie ihrer Ausgangspartikelgröße analysiert. Hierbei konnte für keinen Füllstoff eine Verunreinigung mit weiteren Elementen mit den durchgeführten Analysen (ICP-OES, REM-EDX und RFA) beobachtet werden. Hierdurch konnte eine Verunreinigung des späteren Referenzmaterials ausgeschlossen werden. Weiterhin konnten durch die Auswertung von TEM-Aufnahmen und XRD-Diffraktogrammen die Partikelgröße der Füllstoffe sowie die Kristallmodifikation bestimmt werden. Hierbei wurde festgestellt, dass die bestimmte Partikelgröße aller Füllstoffe, denen der Hersteller entsprach.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verwendeten Additive (Netz- und Dispergieradditive, Entschäumer und Oberflächenadditive) nicht näher untersucht. Da Additive häufig auf eine komplexe Zusammensetzung verschiedener Bestandteile zurückgehen, sollten für eine Analyse in einem ersten Schritt die verschiedenen Gruppen, die als Additivwirkstoff eingesetzt werden können, vergleichend mit den verwendeten Additiven analysiert werden. Hierfür bieten sich u.a. LC- und GC-MS-Analysen ebenso wie die GPC an. In diesem Fall könnte der Vergleich mit bekannten Stoffen bzw. Stoffgruppen durchgeführt werden.

In Kapitel 5 wurde die Methode zur Schichtdickenbestimmung der applizierten Schichten näher untersucht. Der Stand der Forschung schloss bisher das Einbetten von Proben der applizierten Schichten in ein Zwei-Komponenten-Harz mit anschließender Präparation (Sägen, Schleifen und Polieren) ein. Abschließend wurden von den präparierten Schichten mittels Lichtmikroskop Bilder aufgenommen, die manuell über ein externes Bildbearbeitungs-

programm ausgewertet wurden. Je nach Füllstoff wiesen die Schichten unterschiedliche Färbungen auf bzw. sie zeigten eine transparente Ausprägung, wodurch die Bestimmung der Schichtdicke erschwert wurde, da die Abgrenzung zwischen der Schicht und dem Einbetcharz bzw. der Polyesterfolie nicht ausreichend dargestellt werden konnte. Um eine Verbesserung der Abbildung zu erzielen und damit im weiteren Verlauf das manuelle Ausmessen der Schichten zu erleichtern wurden Versuche mit einem organischen Farbstoff (*Lumogen® F305 rot*) durchgeführt. Neben dem Einfluss auf die Abgrenzbarkeit sollte ebenfalls der Einfluss der Schichtdicke auf die Bestimmbarkeit und damit schlussendlich auf die Messunsicherheit bestimmt werden. Hierbei konnte festgestellt werden, dass durch den Einsatz eines Farbstoffes die Schichtdickenbestimmung präziser durchgeführt werden konnte. Es zeigte sich bei der Auswertung ebenfalls, dass die resultierende Schichtdicke, trotz Arbeiten mit einer identischen Rakel, Schwankungen im Bereich von ca. $0.25 - 0.40 \mu\text{m}$ unterliegt. Somit konnte festgestellt werden, dass die reale Schichtdicke für jede Schicht einzeln bestimmt werden muss.

Zusätzlich zu der lichtmikroskopischen Analyse wurde die Schichtdicke mittels REM bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass mit dem REM signifikant präzisere Ergebnisse für die Schichtdicke erzielt werden konnten. Ebenso konnte mittels der REM-Analyse festgestellt werden, dass es bei dem Einbetten der Schichten teilweise zu einer Spaltbildung zwischen der Schicht und dem Einbetcharz gekommen ist. Teilweise konnte ebenfalls beobachtet werden, dass sich die applizierte Schicht wieder von der Polyesterfolie ablöste wodurch ebenfalls eine Spaltbildung stattfand. Dies zeigte sich bei dem Methodenvergleich darin, dass für die lichtmikroskopischen Bestimmungen größere Schichtdicken resultierten als für die Analyse mittels REM. Somit konnte festgestellt werden, dass die Schichtdickenbestimmung, aufgrund des höheren Auflösungsvermögens des REMs der Analyse mittels Lichtmikroskopie vorzuziehen ist. Für eine Verbesserung der lichtmikroskopischen Analyse sollte ebenfalls der Einsatz eines höher auflösenden Systems, das ebenfalls eine stärkere Vergrößerung ermöglicht, erprobt werden. Derzeit sind Objektive mit einer maximal 5000fachen Vergrößerung erhältlich (KEYENCE CORPORATION). [171] Durch die verbesserte Vergrößerung sowie der hochauflösenden Technik, könnten die Messunsicherheiten bei der Schichtdickenbestimmung mittels der lichtmikroskopischen Methode weiter verringert werden.

Zusätzlich zu der mikroskopischen Bestimmung der Schichtdicke wurde eine Methode zur Schichtdickenbestimmung mittels der UV-VIS-Spektroskopie entwickelt und erprobt. Hierfür wurden zwei Kalibrationsarten, konzentrations- und schichtdickenabhängig, an einem eingefärbten jedoch ansonsten füllstofffreien Modellsystem durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl für die konzentrations- als auch für die schichtdickenabhängige Kalibration ein linearer Zusammenhang bestand. Für die Erprobung der Methode wurden drei füllstoffhaltige Probensysteme mit einem konstanten Farbstoffanteil präpariert und gegen die

schichtdickenabhängigen Kalibrationsproben analysiert. Es konnte hierbei ein erhöhter Untergrund festgestellt werden, sodass eine größere Schichtdicke im Vergleich zu der realen resultierte. Hieraus konnte geschlossen werden, dass die Bestimmung der Schichtdicke mittels UV-VIS-Spektroskopie grundsätzlich möglich ist, jedoch für füllstoffhaltige Proben matrixangepasste Standards präpariert und charakterisiert werden müssen. Nach der einmaligen Präparation der matrixangepassten Kalibrationsstandards könnte jedoch eine Zeitersparnis von bis zu 70 % erzielt werden, da eine aufwendige Probenpräparation entfallen würde. Zudem stünde das analysierte Probenstück für weitere Analysen zur Verfügung.

Des Weiteren war eine Analyse auch mittels der Fluoreszenzspektroskopie möglich. Jedoch sollten diese Versuche mit einer geringeren Konzentration des Farbstoffes wiederholt werden, da die Messungen an dem Detektorlimit durchgeführt wurden. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit der Fluoreszenzmessung, im Gegensatz zu der UV-VIS-Analyse, bietet diese das Potential ebenfalls dünne Schichten oder Schichten mit einem geringen Farbstoffanteil analysieren zu können.

Für eine präzisere Bestimmung der Schichtdicke könnten weitere Analyseverfahren erprobt werden. Hierzu zählen u.a. die Ellipsometrie, mit der es auch möglich ist Schichten $< 5 \mu\text{m}$ zu analysieren. Bei dieser Methode müsste ggf. mit einem anderen Substrat z.B. einem metallischen Substrat gearbeitet werden, damit zwischen der applizierten Schicht und dem Substrat ein ausreichend großer Unterschied der Brechungsindizes besteht. Als Alternative zu einem metallischen Substrat könnte ebenfalls ein Silizium-Substrat, in Form von Silizium-Leiterplatten, wie sie in modernen elektronischen Geräten verwendet werden, erprobt werden. Hierbei wäre von Vorteil, dass die Leiterplatten auf eine entsprechende Größe zugeschnitten werden könnten und somit auch für weitere Applikationsmethoden, wie dem *Spin-Coating*, angewendet werden könnten. Des Weiteren weisen sie eine möglichst ebene und gleichmäßige Oberfläche auf, wodurch Schwankungen der Schichtdicke, die durch das Substrat hervorgerufen werden würden, minimiert werden würden.

Neben der Ellipsometrie würde die Profilometrie eine weitere Alternative zur Bestimmung der Schichtdicke darstellen. Diese Methode bietet sich jedoch nur bei der Charakterisierung von Monolagen an, da mit ihr lediglich Höhenunterschiede festgestellt werden können.

Für die Auswertung von Multischichtsystemen könnte das vorgestellte Verfahren der UV-Licht-Mikroskopie erprobt werden, indem alternierend Schichten mit und ohne Farbstoff aufgetragen werden.

Kapitel 6 befasste sich mit der Entwicklung eines Herstellungsschemas polymere Schichten mit nanopartikulären Titandioxid. Nach der Entwicklung des Herstellungsschemas wurden ebenfalls unterschiedliche Netz- und Dispergieradditive erprobt um eine optimale Homogenität zu erhalten. Hierbei wurden 13 Netz- und Dispergieradditive für die Herstellung von

Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 2 \%$ erprobt und die Elementverteilung mittels μRFA bestimmt. Die homogenste Elementverteilung wurde mit dem Additiv *DISPERBYK-111* erzielt. Um die Ergebnisse näher bewerten zu können wurde ebenfalls eine Messunsicherheit ermittelt. Hierfür wurden sowohl der Mess- als auch der Präparationsfehler bestimmt und ein Gesamtfehler mittels GAUß'scher Fehlerfortpflanzung berechnet. Hierbei konnte ein Gesamtfehler von 4.5 % ermittelt werden. Für die Beurteilung der Homogenität wurde die relative Standardabweichung bestimmt. Durch die alleinige Ermittlung des RSD-Werts war es jedoch nicht möglich die Anzahl der Flokkulate in der Schicht zu bestimmen. Daher wurde ein Verfahren der digitalen Bildbearbeitung erprobt, durch das die Bestimmung der Flokkulatanzahl in dem analysierten Probenstück ermöglicht wurde. Neben der Anzahl war auch die Größe der Flokkulate innerhalb der Schicht von Interesse, daher wurde eine Methode erprobt, die eine Bestimmung der Flokkulatgröße mittels Bildbearbeitung ermöglichte. Es muss jedoch festgehalten werden, dass es sich bei beiden Verfahren nicht um validierte Methoden handelte. Um diese zu validieren, könnte eine Validierung mit einem Partikelgrößenstandard, wie er beispielsweise für die Justage des REMs zum Einsatz kommt, durchgeführt werden. Die Partikel dieser Standards weisen eine definierte Größe sowie Anzahl auf, wodurch die hier entwickelte Methode abgesichert werden könnte.

Eine Herausforderung der entwickelten Methode bestand darin, dass eng zusammenliegende Flokkulate nicht ausreichend getrennt werden konnten. Bei der für die Bestimmung der Flokkulatanzahl verwendeten Software handelte es sich um eine *Open-Source* Software, so dass die Möglichkeit besteht, ein *Plug-In* für diese zu entwickeln, das eine automatische Trennung von eng aneinander liegenden Flokkulaten vornimmt. Durch ein solches *Plug-In* könnte eine genauere Bestimmung der Anzahl und in einem weiteren Schritt der Größe erzielt werden. Ferner würde dies das Arbeiten erleichtern und beschleunigen.

In der Kunststoffindustrie ist das Dispersions Index Analyse System (DIAS) ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der Güte einer Dispersion. Auch dieses Verfahren könnte für die Bestimmung der Flokkulatanzahl und -größe erprobt werden.

Die Laserbeugung und die Zentrifugation könnten für die Bestimmung der Flokkulatgröße in dem flüssigen Lacksystem eingesetzt werden.

Bei der Bestimmung der Elementkonzentration stellte sich heraus, dass es aufgrund der Arbeiten mit Flusssäure zu Minderbefunden kam bzw. kein vollständiger Aufschluss durchgeführt werden konnte. Daher musste für die Gehaltsbestimmung ein neues Verfahren eingeführt werden. Hierfür wurde die TG-Rückstandsanalyse erprobt. Es konnten für alle analysierten Proben erhöhte Gehalte im Vergleich zu den theoretisch berechneten Gehalten ermittelt werden, was auf eine ggf. nicht vollständige Verbrennung zurückzuführen ist. Um dies näher zu untersuchen sollte eine Validierung des Verfahrens sowie die Ermittlung der Wie-

derfindungsrate durchgeführt werden. Hierbei würde es sich anbieten, eine Probe ohne ein vorheriges Konzentrat herzustellen, um so einen definierten Füllstoffgehalt zu erhalten.

Neben dem Erproben unterschiedlicher Additive sollte ebenfalls der Einfluss einer Oberflächenmodifizierung auf die Elementverteilung in dem polymeren System analysiert werden. Hierfür wurden zwei nanopartikuläre Füllstoffe, Titandioxid und Aluminiumoxid, mit zwei *silane coupling agents* (IPTES und APTMS) oberflächenmodifiziert (Kapitel 7). Für die Oberflächenmodifizierung wurde eine Synthesevorschrift nach ZHAO ET AL. [142] verwendet. Diese wurde auf das nanopartikuläre Aluminiumoxid übertragen. Der Erfolg der Modifizierung wurde mit diversen Methoden (IR- und Raman-Spektroskopie, TGA, REM-EDX, RFA, Festkörper-NMR etc.) überprüft. Es konnte festgestellt werden, dass mehr IPTES an die Oberflächen angelagert werden konnte als APTMS. Dies konnte auf die Ausbildung einer Netzstruktur des IPTES zurückgeführt werden. Bei der Charakterisierung der oberflächenmodifizierten Nanopulver konnte die APTMS Anlagerung aufgrund der geringeren angelagerten Silan-Menge schwerer nachgewiesen werden als die des IPTES. Ferner konnte ebenfalls eine Partikelgrößenabhängigkeit der Effektivität der Synthese festgestellt werden. Hierbei zeigte sich, dass je kleiner der Partikeldurchmesser war, desto mehr *silane coupling agent* an die Oberfläche gebunden werden konnte. Neben den synthetisch oberflächenmodifizierten Nanopartikeln wurden ebenfalls industriell modifizierte Nanopartikel charakterisiert (AEROXIDE-Serie, Fa. EVONIK).

Die aufgebrachte Oberflächenmodifikation sollte das interpartikuläre Verhalten innerhalb der polymeren Matrix positiv beeinflussen. Daher wurden sowohl Systeme mit oberflächenmodifizierten als auch unmodifizierten Nanopartikeln präpariert. Die hergestellten Schichten wurden mittels μ RFA auf ihre Elementverteilung analysiert, wobei deutlich wurde, dass durch die Modifizierung mit APTMS die homogenste Elementverteilung erzielt werden konnte. Es kann vermutet werden, dass die Polarität der APTMS modifizierten Partikel, der Polarität des polymeren Systems ähnlicher als die des IPTES war. Wobei für die IPTES Modifizierung ebenfalls berücksichtigt werden musste, dass die angelagerten Ketten deutlich weiter in die polymere Matrix reichten, wodurch eine Anlagerung bzw. Durchfeuchtung mit dem Polymer erschwert werden könnte. Die oberflächenmodifizierten Partikel der AEROXIDE-Serie wiesen eine vergleichbare homogene Elementverteilung sowie Flokkulanzahl zu den APTMS oberflächenmodifizierten Partikeln auf und stellten daher eine Alternative zu diesen dar.

Für eine noch effizientere Dispersion könnte ebenfalls eine Mühle verwendet werden. Klassische Kugelmühlen produzieren bei dem Mahlvorgang jedoch einen zu hohen Abrieb der Mahlkugeln und -becher. Als Alternative könnten Mahlkugeln in das UltraTurrax[®]-Gefäß gegeben werden, diese sind in unterschiedlichen Materialien (z.B. Glass) erhältlich.

Alle bisher vorgestellten polymeren Systeme wiesen eine vergleichsweise geringe Füllstoffkonzentration von max. 2 Gew% (Elementgehalt) auf. Für die Herstellung von Kalibrationsstandards sollten jedoch ebenfalls Schichten mit einem höheren Füllstoffgehalt hergestellt werden. Für die Versuchsreihen wurden zwei metalloxidische Füllstoffe (Eisen(III)-oxid und Titandioxid) ausgewählt um polymere Systeme mit einem Füllstoffgehalt von bis zu 10 Gew% (Elementgehalt) zu präparieren (Kapitel 8).

Zu Beginn wurde die maximal mögliche Füllstoffkonzentration des Standardverfahrens erprobt. Für beide Verfahren betrug diese 4 Gew% des jeweiligen Elements. Bei der Applikation der Schichten mit unterschiedlichen Rakeln konnte festgestellt werden, dass der RSD-Wert mit abnehmender Schichtdicke zunahm, was eine Abnahme der Homogenität anzeigte. Diese Abnahme wird durch das abnehmende Bindemittel zu Füllstoffverhältnis hervorgerufen. Um höher konzentrierte Standards herzustellen wurden in einem nächsten Schritt die Füllstoffkonzentrate auf der Basis eines Reaktivverdünners (HDDA) hergestellt. Daher wurden zu Beginn die allgemeinen Kenndaten (Ölzahl, PVK, KPVK, Viskosität) ermittelt. Die HDDA-Basis wies eine geringere Viskosität als der niederviskose Glanzlack auf, wodurch die Verarbeitung erleichtert wurde. Neben der Herstellung über ein Füllstoffkonzentrat wurden ebenfalls drei unterschiedliche Herangehensweisen zur Präparation der polymeren Schichten über ein Direktverfahren erprobt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass ein Direktverfahren bei dem die Lackmischung sowohl die Dispersionsschritte des Konzentrats als auch der Verdünnung durchliefen am erfolgsversprechendsten waren.

Für titanhaltige polymere Schichten konnte eine Kalibrationsreihe von 1 Gew% - 10 Gew% (fünf Standards) erstellt und mittels LA-ICP-MS und μ RFA charakterisiert werden. Die LA-ICP-MS wies hierbei bessere Homogenitäten als die μ RFA auf, was auf die unterschiedliche Tiefe der Signalgewinnung zurückgeführt werden konnte.

Bei der Präparation eisenhaltiger Schichten mit einem höheren Füllstoffanteil wurde in einem ersten Schritt ebenfalls das Ansetzen eines Füllstoffkonzentrats auf der HDDA-Basis erprobt. Mit diesem Vorgehen war es jedoch nicht möglich das gewünschte Ergebnis einer höher konzentrierten Schicht zu erreichen. Es konnten Oberflächenfehler und die verstärkte Bildung von Flokkulaten beobachtet werden. Diese bestanden trotz Anpassung des Dispersionsprozesses weiterhin, sodass für die Herstellung eisenhaltiger Schichten ein anderes Verfahren erprobt werden musste.

In einem ersten Schritt wurde das Mischungsverhältnis des niederviskosen zu dem hochviskosen Glanzlack optimiert. Hierbei konnte ein Optimum bei einem Mischungsverhältnis von 70:30 niederviskos zu hochviskosem Glanzlack festgestellt werden. Des Weiteren wurden unterschiedliche Additive (Oberflächen- und Netz- und Dispergieradditive) erprobt um ein optimales Ergebnis zu erhalten. Aus den Versuchen konnte abgeleitet werden, dass das Oberflächenadditiv *BYK-410* mit einer Konzentration von 1.5 Gew% bezogen auf die Ge-

samtformulierung die besten Ergebnisse lieferte. Das Netz- und Dispergieradditiv *DISPER-BYK-180* wiederum zeigte bei einem Gehalt von 3 Gew%, bezogen auf den Füllstoffanteil, ein Optimum. Nach der Optimierung der Lackrezeptur war es möglich Lackschichten mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten zu applizieren.

Ebenfalls konnte in diesem Kapitel Fe_2O_3 -Nanopulver mit APTMS oberflächenmodifiziert werden. Die Modifizierung konnte u.a. durch IR- und RFA-Analysen nachgewiesen werden. Auch hier konnte bewiesen werden, dass eine Oberflächenmodifizierung einen positiven Einfluss auf die homogene Einbringung des Füllstoffes hatte.

Nach der erfolgreichen Optimierung der Lackrezeptur wurde ein eisenhaltiges Multischichtsystem mit einem Füllstoffgehalt $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 24.65 \%$ hergestellt. Dieses wurde mittels einer Labor-XANES analysiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die geforderte Extinktion von 1 – 3 nahezu erreicht wurde und gleichzeitig der relevante Bereich der Absorptionskante dargestellt werden konnte. Durch das Arbeiten mit einer hochkonzentrierten Lackmischung ist es daher möglich Standards mit einer geringeren Schichtdicke, mit einer entsprechend geringeren Anzahl an Schichten in dem Multischichtsystem herzustellen. Hierdurch kommt es sowohl zu einer Zeit- als auch einer Ressourcen Ersparnis.

Im letzten Kapitel wurde die Methode zur Elementbestimmung mittels ICP-OES beispielhaft für zwei Elemente, Aluminium und Eisen, validiert. Für die Validierung konnte ein Validierungsplan mit definierten Zielvorgaben erstellt werden.

In einem ersten Schritt wurden die von der Software für die Mittelwertbildung genutzten Einzelwerte auf ihre Normalverteilung sowie deren Ausreißerfreiheit überprüft. Es konnte festgestellt werden, dass diese sowohl normalverteilt als auch ausreißerfrei vorlagen. Im weiteren Verlauf wurden zwei Kalibrationsverfahren, die externe Kalibration und das Standardadditionsverfahren, mit einander verglichen. Hierbei konnte für beide Verfahren eine lineare Regression in dem zu analysierenden Bereich nachgewiesen werden. Die externe Kalibration wurde hierbei in einem Konzentrationsbereich von $3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} - 13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ als elf Punkt Kalibration durchgeführt. Diese Kalibration wurde an drei Arbeitstagen neu hergestellt und analysiert. Bei der Auswertung konnte für beide Verfahren die Varianzhomogenität zwischen dem kleinsten und dem größten Standard nachgewiesen werden. Ergänzend wurden je Element zehn Proben eines $\omega(\text{Al}$ bzw. $\text{Fe}) = 1 \%$ bzw. 2% polymeren Systems aufgeschlossen und mittels der externen Kalibration analysiert. Da die polymeren Proben im Vorfeld mit einem definierten Elementgehalt präpariert worden waren, konnte ein theoretischer Gehalt berechnet werden, mit dem in Anschluss eine Wiederfindungsrate berechnet werden konnte. Bei der Auswertung konnte gezeigt werden, dass sowohl im Falle der externen Kalibration aber auch für das Standardadditionsverfahren Wiederfindungsraten von $> 100 \%$ er-

mittelt wurden. Durch einen F-Test konnte jedoch belegt werden, dass die Abweichungen zufällig auftraten.

Ein weiterer Parameter war die Bestimmung der Grenzen des Verfahrens. Hierfür wurde sowohl die Kalibrations- als auch die Leerwertmethode nach DIN 32645 [118] durchgeführt. Es war möglich mit der Leerwertmethode geringere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu erhalten. Da jedoch nicht nachgewiesen wurde, dass zwischen dem Wert der Bestimmungsgrenze der Leerwertmethode und dem Messwert einer Analysenprobe mit einem ungefähren Gehalt dieser eine Varianzhomogenität besteht, wurde festgelegt, dass die Bestimmung der Grenzen nach der Kalibrationsmethode arbeitstäglich durchzuführen ist.

Neben der Bestimmung der Wiederfindungsraten der Realproben wurde ebenfalls die Wiederfindungsrate und -funktion bestimmt. Die Analyse wurde bei drei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus ($3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ und $13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) durchgeführt. Nach Einbezug der Vertrauensbereiche der Steigung und des Achsenabschnittes konnte weder ein systematisch-proportionaler noch ein konstant-systematischer Fehler nachgewiesen werden.

In einem letzten Schritt konnten ebenfalls die Messunsicherheiten mit zwei unterschiedlichen Methoden GUM und *NORDTEST REPORT TR 537* bestimmt werden.

Abschließend muss festgehalten werden, dass die Validierung ein stetiger Prozess ist, und mit den durchgeführten Versuchen eine Basis für weitere Arbeiten geschaffen werden konnte. In Zukunft sollten Regelkarten weitergeführt und überprüft werden.

Neben den in dieser Arbeit vorgestellten Einflussfaktoren, sollten weitere Parameter analytisch näher betrachtet werden. Einer dieser Einflussfaktoren ist die Langzeitstabilität der applizierten Polymerschichten. Hierfür könnte beispielsweise eine Analyse mittels Chemilumineszenz, bei der die Alterung des Polymers simuliert wird, durchgeführt werden. Des Weiteren sollten ebenfalls die flüssigen Lacksysteme auf ihre Stabilität analysiert werden. Für eine ausreichende statistische Absicherung der Werte sollten über einen Zeitraum von ein bis zwei Jahren in regelmäßigen Abständen Analysen mittels ICP-OES oder TGA durchgeführt werden.

11 Literaturverzeichnis

- [1] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke und B. Strehmel, Lehrbuch der Lacktechnologie, Hannover: Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2017.
- [2] D. Ondratschek und O. Tiedje, besser lackieren. Jahrbuch 2017, Hannover: Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2016.
- [3] S. Friedrich, Dresdner Beiträge zur Aufbau- und Verbindungselektronik - Anwendbarkeit polymerer Einhausungsmaterialien für mikroelektronische Implantate, ISBN: 9783959081382 Hrsg., Bd. 3, K. Block, K. Wolter und T. Zerna, Hrsg., Dresden: TUDpress, 2018.
- [4] D. Thassu, M. Deleers und Y. Vishnupant, Nanoparticulate Drug Delivery Systems, Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [5] A. M. Hillery, A. W. Lloyd und S. James, Drug Delivery and Targeting: For Pharmacists and Pharmaceutical Scientists, Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [6] K. Vano Herrera, Untersuchung von Abbauprozessen an bioresorbierbaren Implantatmaterialien (Dissertation), Hannover: Universität Hannover, 2015.
- [7] F.-X. Reichl, Taschenatlas der Toxikologie: Substanzen, Wirkungen, Umwelt, 2., aktualisierte Auflage Hrsg., Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2002.
- [8] G. Schwedt, Chemische Elemente und ihre Spezies - Mobilität, Bioverfügbarkeit, Toxizität und Analytik, 1 Hrsg., Berlin: Springer Verlag, 2018.
- [9] K. Jan und K.-H. Röhm, Taschenatlas der Biochemie, 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage Hrsg., Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2003.
- [10] BAM, „Zertifiziertes Referenzmaterial BAM-H010 - Bericht zur Zertifizierung der Massenanteile von Chrom, Brom, Cadmium und Blei in Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymerisat,“ 04 2010. [Online]. Available: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-certificates/RM-cert-special-materials/bam_h010rep.pdf?__blob=publicationFile. [Zugriff am 6 04 2018].
- [11] BAM, Zertifikat BAM-H010, Berlin, 2017.

- [12] NIST , „New and Renewal NIST SRMs/RMs,“ 11 2011. [Online]. Available: <https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/srm/November2011-Spotlight.pdf>. [Zugriff am 19 07 2019].
- [13] C. Austin, D. Hare, T. Rawling und et al., „Quantification method for elemental bioimaging by LA-ICP-MS using metal spiked PMMA films,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Bd. 35, Nr. 5, pp. 722-725, 2010.
- [14] „Laser ablation ICP-MS for quantitative biomedical applications,“ *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Bd. 403, Nr. 8, p. 2113–2125, 06 2012.
- [15] K. Nakano und T. Nakamura, „Preparation of calibrating standards for x-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics,“ *X-Ray Spectrometry*, Bd. 32, Nr. 5, pp. 452 - 457, 2003.
- [16] C. Simons, S. Hanning, A. Wegner, C. Mans, M. Janßen, M. Kreyenschmidt und J. A. C. Broekaert,, „Comparative study on the homogeneity of polymeric calibration materials using LA-ICP-MS,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Nr. 7, pp. 1038-1041, 04 2008.
- [17] J. Pavels und U. Frey, „Gelatinefolien als Eichstandards für Röntgenspektrometrische Element-bestimmungen in Proben Dünner Schichtdicke,“ *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Bd. 13, Nr. 2, pp. 89-113, 01 1983.
- [18] S. J. Becker, M. Zoriy, V. L. Dressler, B. Wu und J. S. Becker, „Imaging of metals and metal-containing species in biological tissues and on gels by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): A new analytical strategy for applications in life sciences,“ *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 80, Nr. 12, p. 2643–2655, 01 01 2009.
- [19] J. S. Becker, A. Matusch, C. Palm, D. Salber, K. A. Morton und J. S. Becker, „Bioimaging of metals in brain tissue by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and metallomics,“ *Metallomics*, Nr. 2, pp. 104-111, 02 02 2010.
- [20] K. Jurowskia, S. Walasa und W. Piekoszewski, „A calibration strategy in bioimaging trace elements in rat brain tissue by LA ICP-TOF-MS method,“ *Talanta*, Nr. 115, pp. 195-199 , 10 2013.

- [21] K. Jurowski, M. Szewczyk, M. Piekoszewski, M. M. Herman, B. Szewczyk, G. Nowak, S. Walas, N. Miliszkiewicz, A. Tobiasz und J. Dobrowolska-Iwanek, „A standard sample preparation and calibration procedure for imaging zinc and magnesium in rats' brain tissue by laser ablation-inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Nr. 29, pp. 1425-1431, 2014.
- [22] K. Jurowski, B. Buszewski und W. Piekoszewski, „The analytical calibration in (bio)imaging/mapping of the metallic elements in biological samples – Definitions, nomenclature and strategies: State of the art,“ *Talanta*, p. 273–285, 06 08 2015.
- [23] I. Schaumann, Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen für die Validierung röntgenanalytischer Verfahren (Dissertation), Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [24] G. Schwartze, Polymere Ein- und Mehrschichtmaterialien für die Kalibrierung moderner festkörperspektroskopischer Messsysteme (Dissertation), Leibniz Universität Hannover, 2013.
- [25] A. Dreyer, Präparation und Charakterisierung polymerer Ein- und Mehrschichtsysteme als Referenzmaterialien für die Kalibrierung festkörperspektroskopischer Analyseverfahren (Dissertation), Leibniz Universität Hannover, 2016.
- [26] ISO-Leitfaden 30, ISO-Leitfaden 30 Internationale Organisation für Normung, Genf, 2015.
- [27] ISO Guide 35, ISO-Leitfaden 35 Internationale Organisation für Normung, Genf, 2015.
- [28] DIN EN ISO 17034, Deutsches Institut für Normung - Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Referenzmaterialherstellern, Berlin: Beuth, 2017.
- [29] DIN EN ISO/IEC 17025, Deutsches Institut für Normung - Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, Berlin: Beuth, 2018.
- [30] BAM, „Referenzmaterialien in der BAM,“ Berlin, 2010.
- [31] International Organization for Standardization, „Guide 80: Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs),“ Bd. 70.040.30, Nr. 80, 08/14.

- [32] S. Stein, Beiträge zur Herstellung polymerer Referenzmaterialien mit hohen Füllstoffkonzentrationen (Masterarbeit), Leibniz Universität Hannover, 2019.
- [33] T. G. Dzubay und et al., „Polymer film standards for X-ray fluorescence spectrometers,“ *Journal of Trace and Microprobe Techniques.*, Bd. 5, pp. 327-341, 1987.
- [34] J. Pauwels, A. Lamberty, P. de Bièvre und et al., „Certified reference materials for the determination of cadmium in polyethylene,“ *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Nr. 6, p. 409–411, 1994.
- [35] U. Simmross, R. Fischer, F. Düwel und et al., „Quantitative determination of cadmium in polyethylene using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy,“ *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Nr. 4, p. 541–545, 1997.
- [36] P. Roper, R. Walker und P. Quevauviller, „Collaborative study for the quality control of trace element determinations in paint coatings. Part 2. Certification of alkyd resin paint reference materials for the migratable contents of trace elements (CRMs 620 and 623),“ *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Bd. 366, Nr. 3, 2000.
- [37] „Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content,“ *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Bd. 370, pp. 811-818, 2001.
- [38] P. Quevauviller, „Certified reference materials for the quality control of inorganic analyses of manufactured products (glass, polymers, paint coatings),“ *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Bd. 20, Nr. 8, pp. 446 - 456, 2001.
- [39] K. Nakano, T. Nakamura, I. Nakai, A. Kawase, M. Imai, M. Hasegawa, Y. Ishibashi, I. Inamoto, K. Sudou, M. Kozaki, A. Tsuruta, A. Ono, K. Kakita und M. Sakata, „Preparation and Certification of the New Reference Materials; Plastics (Disk Form, JSAC 0621 - 0625) for Determination of Mercury Using X-Ray Fluorescent Analysis,“ *Analytical Sciences*, Bd. 22, Nr. 9, pp. 1265-1268, 2006.
- [40] C. Mans, C. Simons, S. Hanning, A. Janßen, D. Alber, M. Radtke, U. Reinholz, A. Bühler und M. Kreyenschmidt, „New polymeric candidate reference materials for XRF and LA-ICP-MS-development and preliminary characterization,“ *X-Ray Spectrometry*, Bd. 38, Nr. 1, pp. 52-57.

- [41] C. Mans, S. Hanning, C. Simons und et al., „Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis,“ *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Bd. 62, Nr. 2, pp. 116-122, 2007.
- [42] I. Schaumann, W. Malzer, I. Mantouvalou, L. Lühl, B. Kanngießer, R. Dargel, U. Giese und C. Vogt, „Preparation and characterization of polymer layer systems for validation of 3D Micro X-ray fluorescence spectroscopy,“ *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Bd. 64, Nr. 4, pp. 334 - 340, 2009.
- [43] J. P. Thieleke, Beiträge zur Bestimmung von lokalen Verteilungen ausgewählter toxischer Elemente (Dissertation), Leibniz Universität Hannover, 2017.
- [44] G. Schwedt, Analytische Chemie, 2., vollständig überarbeitete Auflage Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008.
- [45] DIN EN ISO 4618:2015-01, Deutsches Institut für Normung - Beschichtungsstoffe - Begriffe, Berlin: Beuth, 2015.
- [46] B. Müller und U. Poth, Lackformulierungen und Lackrezeptur, 4. vollständig überarbeitete Auflage Hrsg., Hannover: Vincentz Farbe und Lacke Bibliothek, 2017.
- [47] DIN EN ISO 787-10, Deutsches Institut für Normung - Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoff Teil 10: Bestimmung der Dichte - Pyknometerverfahren, Berlin: Beuth, 1995.
- [48] DIN EN ISO 787-5, Deutsches Institut für Normung - Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe Teil 5: Bestimmung der Ölzahl, Berlin: Beuth, 1995.
- [49] U. Poth, R. Schwalm und M. Schwartz, Acrylatharze, Hannover: Vincentz Network Farb und Lack Edition, 2011.
- [50] A. Goldschmidt und H.-J. Streitberger, BASF-Handbuch Lackiertechnik, Münster: Vincentz Verlag GmbH & Co. KG, 2002.
- [51] DIN 55945:2016-08, Deutsches Institut für Normung - Beschichtungsstoffe und Beschichtungen - Ergänzende Begriffe zu DIN EN ISO 4618, Berlin: Beuth, 2016.
- [52] W. Heilen et al. , Additive für wässrige Lacksysteme, Hannover: Vincentz Network Farbe und Lack Edition, 2009.

- [53] BYK-Gardner a, „Entschäumer und Entlüfter,“ 2019. [Online]. Available: <https://ebooks.byk.com/defoamer-and-air-release-agents/>. [Zugriff am 04 06 2019].
- [54] BYK-Gardner b, „Netz- und Dispergieradditive,“ 2019. [Online]. Available: <https://ebooks.byk.com/de/wetting-and-dispersing/warum-werden-netz-und-dispergieradditive-eingesetzt/>. [Zugriff am 04 06 2019].
- [55] BYK-Gardner c, „Oberflächenadditive,“ 2019. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/produktgruppen/oberflaechenadditive.html>. [Zugriff am 17 06 2019].
- [56] J. Winkler, Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen, Hannover: Vincentz Network Farbe und Lack Edition, 2010.
- [57] DIN EN ISO 18451-1, Deutsches Institut für Normung - Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe - Begriffe - Teil 1: Allgemeine Begriffe, Berlin: Beuth, 2017.
- [58] P. Nanetti, Lack für Einsteiger, 5., überarbeitete Auflage Hrsg., Hannover: Vincentz Network Farbe und Lack Bibliothek, 2016.
- [59] C. Mages-Sauter, Agglomerataufbruch und Dispersion von Nanopartikeln in Flüssigkeiten (Disseration), Karlsruhe: Verlag Dr. Hut, 2010.
- [60] IKA-Werke GmbH & Co. KG, „Brochüre Ultra Turrax,“ April 2017. [Online].
- [61] J. Schubert, Beiträge zur Optimierung der Homogenität polymerer Referenzmaterialien für die Festkörperelementanalytik (Masterarbeit), Leibniz Universität Hannover, 2015.
- [62] B. Bittmann, F. Hauptert und A. K. Schlarb, „Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin,“ *Ultrasonics Sonochemistry*, Nr. 16, p. 622–628, 25 01 2009.
- [63] BYK-Gardner d, „Fa. BYK Automatische Filmaufziehgeräte,“ 2019. [Online]. Available: <http://www.byk.com/de/instrumente/physical-properties/applikation/byk-gardner-filmziehgeraet.html>. [Zugriff am 24 02 2019].
- [64] European Commission, „Definition of a nanomaterial,“ 12 04 2018. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm. [Zugriff am 26 02 2019].

- [65] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne und M. K. Danquah, „Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations,“ Brüssel, 2018.
- [66] C. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich und A. Gzásó, „Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien,“ *Nano Trust Dossiers*, Nr. 06, pp. 1 - 4, 11 2008.
- [67] A. Grigat, F. Lang und B.-M. Wilke, „Stoffdatenblatt - Nanomaterial,“ Weinheim, 2013.
- [68] S. Sepeur, N. Laryea, S. Goedicke und F. Groß, Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen (Farbe und Lack Edition), Hannover: Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2008.
- [69] DECHEMA e.V. 1, „Wissensbasis,“ 2019 08 2013. [Online]. Available: <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/wissens-datenbank>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [70] DECHEMA e.V., „Wissensbasis: Aluminiumoxid,“ Nano-Sicherheitsforschung, Informationen zu Nanomaterialien und Nano-Sicherheitsforschung, 08 2013. [Online]. Available: <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/wissens-datenbank#material=material/17>. [Zugriff am 04 06 2019].
- [71] „Thieme Römp,“ [Online]. Available: <https://roempp-1thieme-1de-1006a493706b8.shan01.han.tib.eu/roempp4.0/do/data/RD-01-01815>. [Zugriff am 25 05 2019].
- [72] A. F. Holleman und N. Wieberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [73] E. Riedel und C. Janiak, Anorganische Chemie, 7. Auflage Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [74] F. Neukirchen und G. Ries, Die Welt der Rohstoffe: Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte, Berlin: Springer Spektrum Verlag, 2014.
- [75] G. Markl, Minerale und Gesteine: Mineralogie, Petrologie, Geochemie, Berlin: Springer Spektrum, 2015.
- [76] Seilnacht, „Aluminiumoxid,“ [Online]. Available: https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_al2o3.html. [Zugriff am 17 07 2019].

- [77] DECHEMA e.V., „Wissensbasis: Eisen und Eisenoxid,“ 08 2013. [Online]. Available: <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/wissens-datenbank#material=material/4>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [78] S. Biederer, Magnet-Partikel-Spektrometer : Entwicklung eines Spektrometers zur Analyse superparamagnetischer Eisenoxid-Nanopartikel für Magnetic-Particle-Imaging, Springer Verlag, 2012.
- [79] „Mineralienatlas,“ 1999 - 2019. [Online]. Available: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Ilmenitt>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [80] „Kremer Pigmente - Sicherheitsdatenblatt,“ 12 10 2009. [Online]. Available: http://www.kremer-pigmente.com/media/pdf/48289_SHD_DEU.pdf. [Zugriff am 26 02 2019].
- [81] IFA, „GESTIS-Stoffdatenbank,“ 2019. [Online]. Available: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003170.xml?f=templates\\$fn=default-doc.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003170.xml?f=templates$fn=default-doc.htm$3.0). [Zugriff am 26 02 2019].
- [82] DECHEMA e.V., „Wissensbasis: Titandioxid,“ 08 2013. [Online]. Available: <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/materialien/titandioxid/uebersicht-titandioxid>. [Zugriff am 17 06 2019].
- [83] J. Winkler, Titandioxid: Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz, 2., überarbeitet Auflage Hrsg., Hannover: Vincentz Network: Farbe und Lack Editon, 2013.
- [84] T. Modes, Struktur und Eigenschaften von TiO₂-Schichten, abgeschieden durch reaktive plasmaaktivierte Elektronenstrahl-Bedampfung, Freiberg: TU Freiberg, 2006.
- [85] DECHEMA e.V. d, „Nano-Sicherheitsforschung, Informationen zu Nanomaterialien und Nano-Sicherheitsforschung Wissensbasis: Titandioxid,“ 08 2013. [Online]. Available: <https://www.nanopartikel.info/nanoinfo/wissens-datenbank#material=material/11>. [Zugriff am 27 02 2019].
- [86] S. Mallakpour und M. Madani, „A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles,“ *Progress in Organic Coatings*, Nr. 86, pp. 194 - 207, 2015.

- [87] S. Greßler und A. Gázsó, „Oberflächenmodifizierte Nanopartikel Teil I: Arten der Modifikation, Herstellung, Verwendung,“ *nano trust dossiers*, Nr. Nr. 046, Mai 2016.
- [88] UCT, „Silane Coupling Agent Guide,“ [Online]. Available: http://www.amchro.com/uct/Silane_Coupling_Agents_2014_4101-32-03.pdf. [Zugriff am 22 06 2019].
- [89] I. Gelest, *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, 2006.
- [90] E. P. Plueddenmann, *Silane Coupling Agents*, 2. Auflage Hrsg., New York: Springer Science+Business Media, 1982.
- [91] M. Otto, *Analytische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [92] D. A. Skoog und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Heidelberg: Springer Verlag, 1996.
- [93] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendung, Qualitätssicherung*, Heidelberg; Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 2001.
- [94] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox und H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2016.
- [95] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarbeitete Auflage Hrsg., Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2015.
- [96] „Thieme Römpf,“ Georg Thieme Verlag KG, [Online]. Available: <https://roempp-1thieme-1de-1006a493f066a.shan01.han.tib.eu/roempp4.0/do/data/RD-18-00218>. [Zugriff am 25 05 2019].
- [97] I. Ottleben, „Elemente mit Emissionsspektrometrie (ICP-OES) schnell und sensitiv analysieren,“ 19 02 2009. [Online]. Available: <https://www.laborpraxis.vogel.de/elemente-mit-emissionsspektrometrie-icp-oes-schnell-und-sensitiv-analysieren-a-171345/>. [Zugriff am 22 06 2019].
- [98] J. P. Thieleke, *Entwicklung von Laserablationsstandards für die Analyse von Pflanzenproben (Masterarbeit)*, Leibniz Universität Hannover, 2013.
- [99] B. Fernández, V. Claverie, C. Pécheyran und O. F. X. Donard, „Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS,“ *Trends in Analytical Chemistry*, Bd. 26, Nr. 10, pp. 951 -

966, 2007.

- [100] M. Haschke und J. Flock, Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2017.
- [101] V. Rackwitz, Instrumentelle Fundamentalparameter und ausgewählte Anwendungen der Mikrofokus-Röntgenfluoreszenzanalyse am Rasterelektronenmikroskop (Disseration), B. B. f. M. u. -prüfung, Hrsg., Berlin, 2012.
- [102] B. Beckhoff, B. Kannengießer, N. Langhoff, R. Wedell und H. Wolff, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Heidelberg: Springer Verlag, 2006.
- [103] K. H. Janssens, F. C. V. Adams und A. Rindby, Microscopic X-ray Fluorescence Analysis, Chichester: John Wiley & Sons, LTD, 2000.
- [104] „Thieme Römpp,“ Georg Thieme Verlag KG, [Online]. Available: <https://roempp-1thieme-1de-1006a49v90057.shan01.han.tib.eu/roempp4.0/do/data/RD-15-01675>. [Zugriff am 27 05 2019].
- [105] „Thieme Römpp,“ Georg Thieme Verlag KG, [Online]. Available: <https://roempp-1thieme-1de-1006a49v9005a.shan01.han.tib.eu/roempp4.0/do/data/RD-05-00724>. [Zugriff am 27 05 2019].
- [106] C. Colliex, Elektronenmikroskopie. Eine anwendungsbezogene Einführung, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH Stuttgart, 2008.
- [107] M. Otto, Analytische Chemie, 4., überarbeitet und ergänzte Auflage Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, 2011.
- [108] G. Ehrenstein, G. Riedel und P. Trawiel, Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, München: Carl Hanser Verlag, 2004.
- [109] Freeware Software: ImageJ, „Version 1.8.0_112,“ Mai 2017. [Online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>.
- [110] M. R. Jung, F. D. Horgen, S. V. Orski, V. Rodriguez C., K. L. Beers, G. H. Balazs, T. T. Jones, T. M. Work, K. C. Brignac, S.-J. Royer, K. D. Hyrenbach, B. A. Jensen und J. M. Lynch, „Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms,“ Elsevier, 2017.

- [111] C. Y. Lianc und S. Krimm, „Infrared Spectra of High Polymers - Part IX. Polyethylene Terephthalate,“ *Journal of molecular spectroscopy*, Nr. 3, pp. 554 - 557, 1959.
- [112] H. Tadokoro, K. Tatsuka und S. Mtjrahasho, „Infrared Absorption Spectra and Structure of Polyethylene Terephthalate,“ *Journal of polymer Science* , Nr. 59, pp. 413 - 423, 1962.
- [113] E. Rebollar, S. Pérez, M. Hernández, C. Domingo, M. Martín, T. A. Ezquerra, J. P. García-Ruiz und M. Castillejo, „Physicochemical modifications accompanying UV laser induced surface structures on poly(ethylene terephthalate) and their effect on adhesion of mesenchymal cells,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Nr. 16, pp. 17551--17559, 07 2014.
- [114] Carl Roth, „Carl Roth Chemische Beständigkeit,“ 2015. [Online]. Available: https://www.carlroth.com/downloads/allgemein/en/Uebersichtstabellen_und_allgemeine_Informationen.pdf . [Zugriff am 01 06 2019].
- [115] Reichelt Chemietechnik GmbH + Co, „Reichelt Chemische Beständigkeit,“ 2019. [Online]. Available: <https://www.rct-online.de/de/RctBestaendigkeitsliste/index/page/5>. [Zugriff am 01 06 2019].
- [116] R. Heckener, Analyse von unbehandelten und oberflächenmodifizierten Nanopartikeln in einem Polymer-Lacksystem (Bachelorarbeit), Leibniz Universität Hannover, 2017.
- [117] DIN 38 402 Teil 51, Deutsches Institut für Normung - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren - Lineare Kalibrierfunktion (A 51), Berlin: Beuth, 1986.
- [118] DIN 32645, Deutsches Institut für Normung - Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung, Berlin: Beuth, 2008.
- [119] DIN ISO 9276-1, Deutsches Institut für Normung - Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen - Teil 1: Grafische Darstellung, Berlin: Beuth, 2004.
- [120] Z. Liu, B. Wu, X. Fu, Y. Yan, Y. Yuan, C. Zhou und J. Lei, „Two components based polyethylene glycol/thermosetting solid-solid phase change material composites as novel form stable phase change materials for flexible thermal energy storage

- application," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Nr. 170, p. 197 – 204, 2017.
- [121] BASF, Sicherheitsdatenblatt Lumogen(R) F 305 rot, 1997.
- [122] C. Kohl, Funktionelle Farbstoffe und Pigmente: Rylencarboximide zur optischen Datenspeicherung und Biomarkierung (Disseration), Mainz: Johannes-Gutenberg-Universität, 2003.
- [123] G. Griffini, L. Brambilla, M. Levi, M. Del Zoppo und S. Turri, „Photo-degradation of a perylene-based organic luminescent solar concentrator: Molecular aspects and device implications," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Nr. 111, pp. 41 - 48, 2012.
- [124] C. Reichardt und T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4. Auflage Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010.
- [125] DIN EN ISO 1463, Deutsches Institut für Normierung - Metall- und Oxidschichten - Schichtdickenmessung - Mikroskopisches Verfahren, Berlin: Beuth, 2004.
- [126] F. W. Küster und A. Thiel, *Rechentafeln für die chemische Analytik: Basiswissen für die analytische Chemie*, 107. Auflage Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter, 2011.
- [127] Messtechnik GmbH; EDAX, „EagleImage Gerätesoftware“.
- [128] DIN EN ISO 1524, Deutsches Institut für Normierung - Beschichtungsstoffe und Druckfarben - Bestimmung der Mahlfineinheit (Körnigkeit), Berlin: Beuth, 2013.
- [129] BYK-Gardner e, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-108 der Fa. BYK-GARDNER GMBH," 02 2013. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-108.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [130] BYK-Gardner f, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-111 der Fa. BYK-GARDNER GMBH," 03 2016. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-111.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [131] BYK-Gardner g, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-145 der Fa. BYK-GARDNER GMBH," 02 2013. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-145.php>. [Zugriff am 25 02 2019].

- [132] BYK-Gardner h, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-180 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 11 2012. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-180.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [133] BYK-Gardner, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-192 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 10 2012. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-192.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [134] BYK-Gardner i, „Technisches Datenblatt für das Additive für Tintenstrahldruckfarben BYKJET-9142 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 05 2014. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/bykjet-9142.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [135] BYK-Gardner j, „Technisches Datenblatt für das Additive BYK-9076 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 02 2019. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/byk-9076.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [136] BYK-Gardner k, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-161 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 09 2012. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-161.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [137] BYK-Gardner l, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-167 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 12 2018. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-167.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [138] BYK-Gardner m, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-2009 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 05 2015. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-2009.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [139] BYK-Gardner n, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-2013 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 12 2018. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-2013.php>. [Zugriff am 25 02 2019].

- [140] BYK-Gardner o, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-2118 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 08 2018. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-2118.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [141] BYK-Gardner p, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERPLAST-1150 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 09 2017. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperplast-1150.php>. [Zugriff am 25 02 2019].
- [142] J. Zhao, M. Milanova, M. M. C. Warmoeskerken und V. Dutschk, „Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Nr. 413, pp. 273 - 279, 11 2011.
- [143] Evonik a, „Sicherheitsdatenblatt AEROXIDE® Alu C 805,“ 01 2018. [Online]. Available: <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-Alu-C-805-DE.pdf>. [Zugriff am 20 06 2019].
- [144] Evonik b, „Sicherheitsdatenblatt AEROXIDE® TiO₂ T 805,“ 05 2018. [Online]. Available: [https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO₂-T-805-EN.pdf](https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-T-805-EN.pdf). [Zugriff am 20 06 2019].
- [145] O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai und L. Kavan, „Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18),“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 14657-14572, August 2012.
- [146] „Thieme Römpf,“ [Online]. [Zugriff am 12 06 2019].
- [147] T. Mohamed, Polymere Schichtsysteme mit definierten Magnesium-, Aluminium- und Eisengehalten (Masterarbeit), Leibniz Universität Hannover, 2013.
- [148] Scheeklin, Sicherheitsdatenblatte Hochviskoser Glanzlack, Lichtenstein, 2011.
- [149] Schekolin, Sicherheitsdatenblatte Niederviskoser Glanzlack, Lichtenstein, 2011.
- [150] DIN 51562-1, Deutsches Institut für Normung - Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter-Teil 1: Bauform und Durchführung der Messung, Berlin: Beuth, 1999.

- [151] DIN 51562 Teil 2, Deutsches Institut für Normung - Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter-Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter, Berlin: Beuth, 1988.
- [152] BYK-Gardner q, „Technisches Datenblatt für das Oberflächenadditivs BYK 361N der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 12 2012. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/byk-361-n.php>. [Zugriff am 23 05 2019].
- [153] BYK-Gardner r, „Technisches Datenblatt für das Oberflächenadditivs BYK 410 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 08 2017. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/byk-410.php>. [Zugriff am 23 05 2019].
- [154] BYK-Gardner s, „Technisches Datenblatt für das Oberflächenadditivs BYK UV 3500 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 06 2013. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/byk-uv-3500.php>. [Zugriff am 23 05 2019].
- [155] BYK-Gardner t, „Technisches Datenblatt für das Oberflächenadditivs BYK UV 3535 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 01 2013. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/byk-uv-3535.php>. [Zugriff am 23 05 2019].
- [156] BYK-Gardner u, „Technisches Datenblatt für das Oberflächenadditivs BYK UV 3570 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 11 2012. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/byk-350.php>. [Zugriff am 23 05 2019].
- [157] BYK-Gardner v, „Technisches Datenblatt für das Oberflächenadditivs BYK UV 3570 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 07 2017. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/byk-uv-3570.php>. [Zugriff am 23 05 2019].
- [158] BYK-Gardener w, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-161 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 09 2012. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-163.php>. [Zugriff am 23 05 2019].

- [159] BYK-Gardner x, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-168 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 10 2012. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-168.php>. [Zugriff am 23 05 2019].
- [160] BYK-Gardner y, „Technisches Datenblatt für das Netz- und Dispergieradditiv DISPERBYK-2155 der Fa. BYK-GARDNER GMBH,“ 2014, 11 2019. [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/additive/additive-nach-namen/disperbyk-2155.php>. [Zugriff am 23 05 2019].
- [161] M. J. Palimi, M. Rostami und M. Mahdavian, „Surface modification of Fe₂O₃ nanoparticles with 3-aminSurface modification of Fe₂O₃ nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃ nanocompositesd mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃ nanocomposites,“ *Applied Surface Science*, Nr. 320, pp. 60 - 72, 30 11 2014.
- [162] M. Aliahmad und N. Nasiri Moghaddam, „Synthesis of maghemite (γ-Fe₂O₃) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles,“ *Materials Science-Poland*, Bd. 31, Nr. 2, p. 264–268, 20 04 2013.
- [163] C. Păcurariu, E. -. A. Tăculescu und R. Ianoș , „Synthesis and characterization of γ-Fe₂O₃/SiO₂ composites as possible candidates for magnetic paper manufacture,“ *Ceramics International*, Bd. 41, Nr. 2, p. 1079–1085, 2015.
- [164] H. Günzler und H. Böck, IR-Spektroskopie - Eine Einführung, Weinheim: Verlag Chemie, 1975.
- [165] J. Wellmitz und M. Gluschke, „Leitlinien zur Methodvalidierung,“ 01 2005. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2832.pdf>. [Zugriff am 18 06 2019].
- [166] DAkks, „Validierung und Verifizierung von Prüfverfahren nach den Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025 für Prüflaboratorien auf dem Gebiet der chemischen und chemisch-physikalischen Analytik im Bereich der Abteilung 4 (Gesundheitlicher Verbraucherschutz/Agrarsektor/Chemie/Umwelt),“ 14 01 2015. [Online]. Available: https://www.dakks.de/sites/default/files/71_sd_4_019_validierung_20150114_v1.1_0.pdf. [Zugriff am 18 06 2019].

- [167] DIN 32633:2013-05, Chemische Analytik - Verfahren der Standardaddition - Verfahren und Auswertung, Berlin: Beuth, 2013.
- [168] B. Brinkmann, Internationales Wörterbuch der Metrologie Grundlegende und allgemeine Begriffe und zugeordnete Benennungen (VIM) - Duetsch - englische Fassung ISO/ICE-Leitfaden 99:2007, 4., überarbeitete Auflage Hrsg., D. D. I. f. N. e.V., Hrsg., Berlin: Beuth, 2012.
- [169] S. L. R. Ellison und A. Williams, Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3 Auflage Hrsg., Eurachem, 2012.
- [170] B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell und E. Sahlin, „Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories,“ 2017. [Online]. Available: www.nordtest.info. [Zugriff am 20 06 2019].
- [171] Keyence Corporation, „4K-Mikroskopie - Einfach. Schnell. Hochauflösende - Digitale Lichtmikroskopie Modellreihe VHX-7000,“ 2019. [Online]. Available: https://www.keyence.de/products/microscope/digital-microscope/vhx-7000/index_pr.jsp. [Zugriff am 25 06 2019].
- [172] S. Stein, Validierung einer ICP-OES- Methode zur Quantifizierung von Eisen und Aluminium in einem polymeren System, Leibniz Universität Hannover, 2017.
- [173] Universität Münster, „Aufbau eines Quadropol-Massenspektrometers,“ 2013. [Online]. Available: https://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/service/mass/Methoden/Quadrupol/Quadrupol_Zeichnung_opt.jpg. [Zugriff am 22 06 2019].
- [174] BYK-Gardner, „Spiral Raketel,“ [Online]. Available: <https://www.byk.com/de/instrumente/produkte/?a=9&b=30&f=0&faction=>. [Zugriff am 21 06 2019].

12 Anhang I

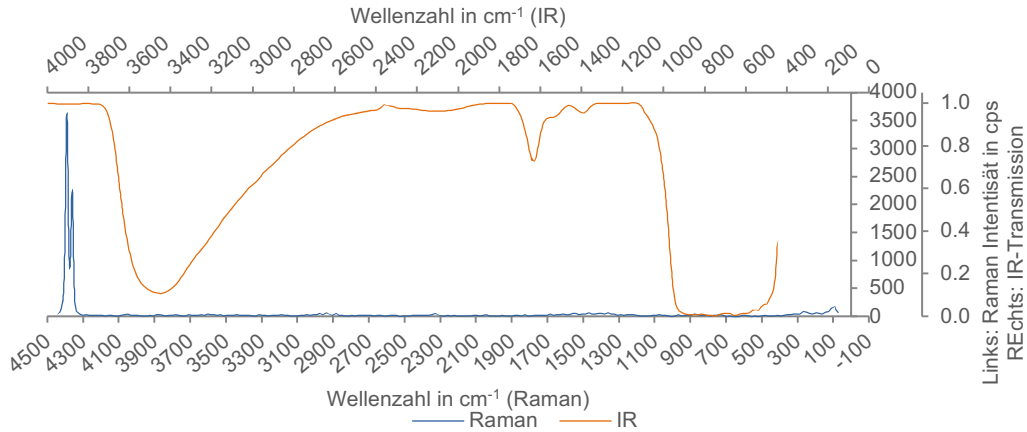


Abbildung 12.1: Vergleich der ermittelten KBr-IR- und Raman Spektren des Al_2O_3
 Orange: KBr-IR-Spektrum: Die Schwingungen sind vergleichbar mit den von HESSE [95] ermittelten Schwingungen für diesen Füllstoff. Blau: Raman-Spektrum des Al_2O_3 -Nanopulvers. Identifizierung der Banden nach HESSE [95]. (IR: 16 Scans bei 14 cm^{-1} Raman: Auflösung: $9\text{-}15\text{ cm}^{-1}$, Leistung: 2 mW , Messzeit: 2 s , Wdh: 50).

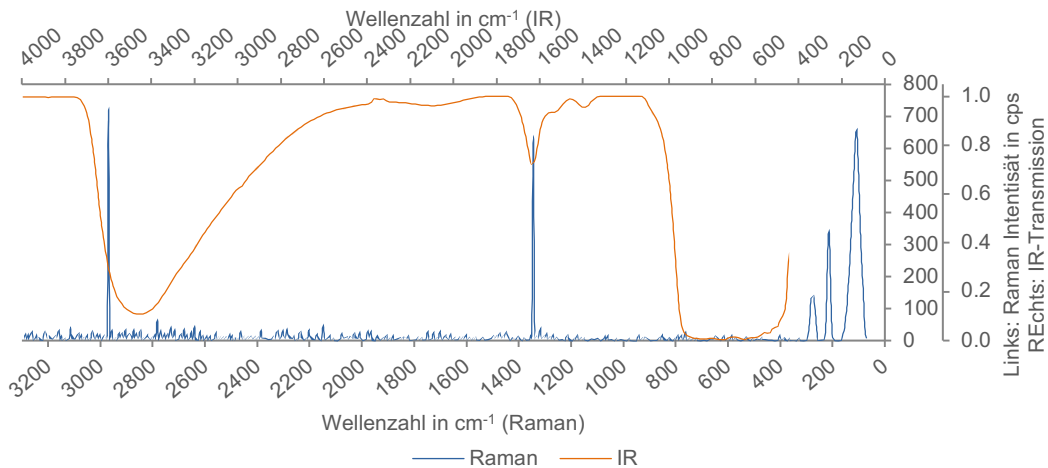


Abbildung 12.2: Vergleich der ermittelten KBr-IR- und Raman Spektren des Fe_2O_3 .
 Orange: KBr-IR-Spektrum: Die Schwingungen sind durch den Abgleich mit HESSE [95] identifiziert worden. Raman-Spektrum blau. (IR: 16 Scans bei 14 cm^{-1} Raman: Auflösung: $9\text{-}15\text{ cm}^{-1}$, Leistung: 2 mW , Messzeit: 2 s , Wdh: 50).

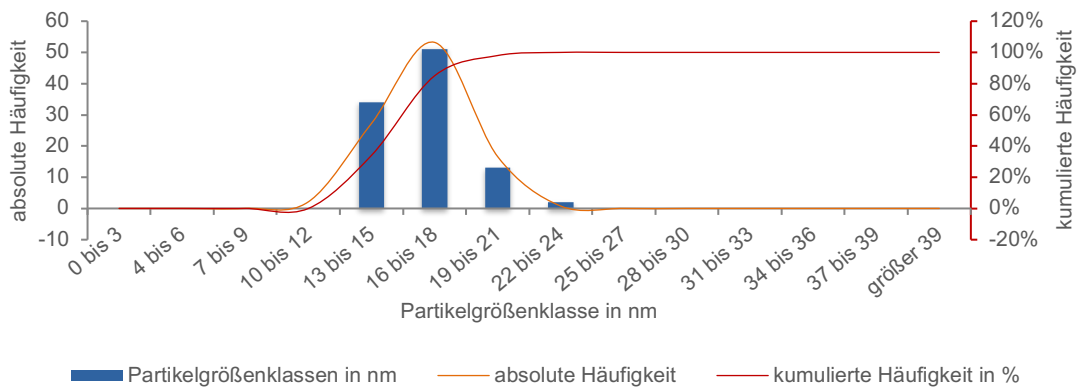


Abbildung 12.3: Darstellung der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit der mittels TEM bestimmten Größenverteilung des Al_2O_3 -Nanopulvers. (Grundgesamtheit: 100)

Anhang I

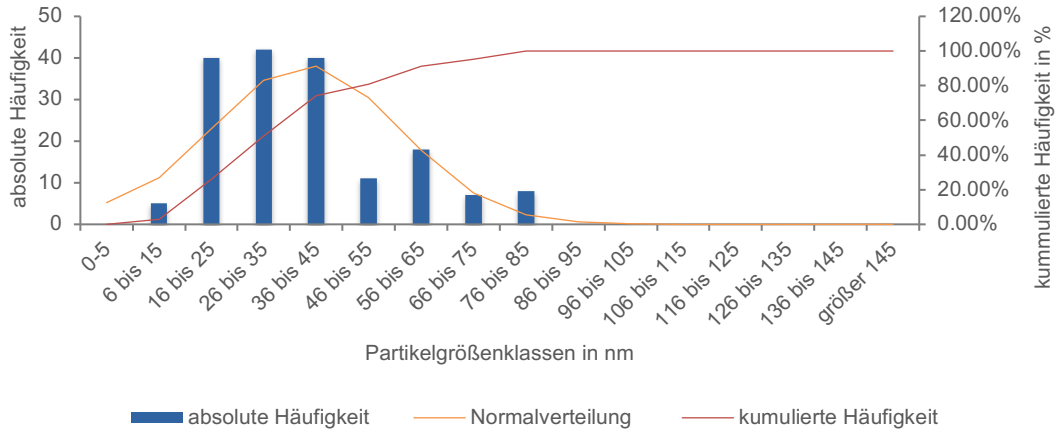


Abbildung 12.4: Darstellung der Größenverteilung und der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit des mittels TEM bestimmten Fe_2O_3 -Nanopulvers. (Grundgesamtheit: 149)

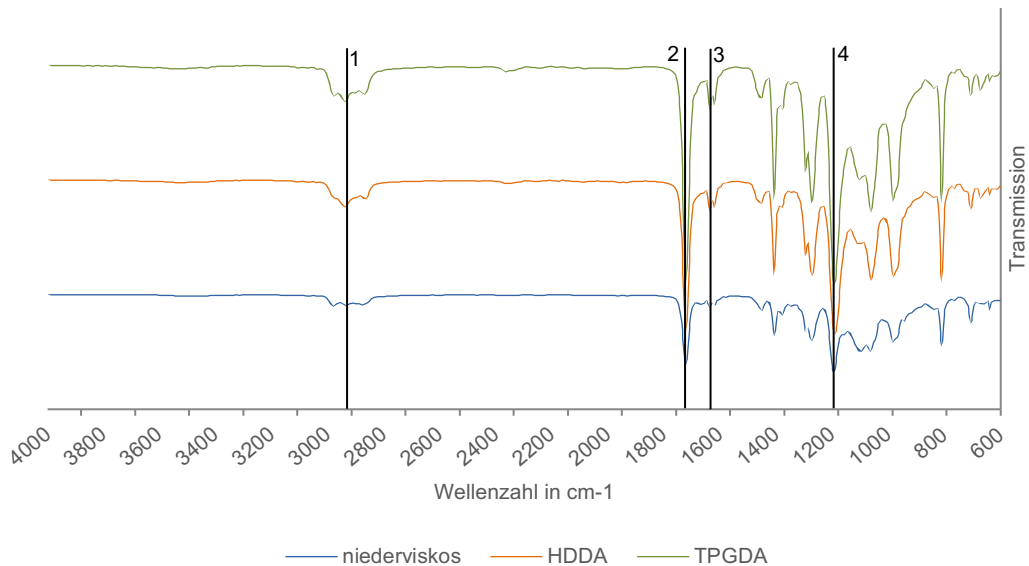


Abbildung 12.5: IR-Spektren des niederviskosen Glanzlacks (blau), HDDA (orange) und TPGDA (grün). Angaben zu den identifizierten Banden 1 – 4 in Tabelle 4.5. (16 Scans, Auflösung 4 cm^{-1})

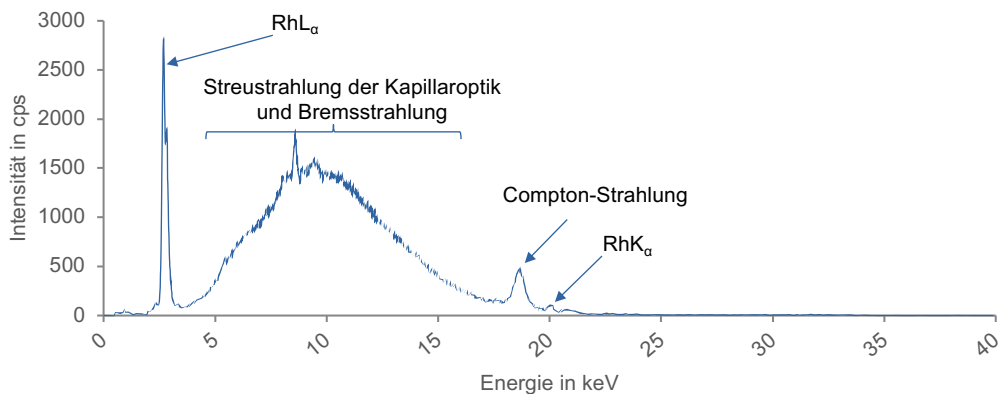


Abbildung 12.6: RFA-Spektrum einer Punktmessung des ausgehärteten hochviskosen Glanzlacks. Angegeben sind die identifizierten Signale der Röntgenröhre sowie der Kapillarroptik und der Bremsstrahlung.

Anhang I

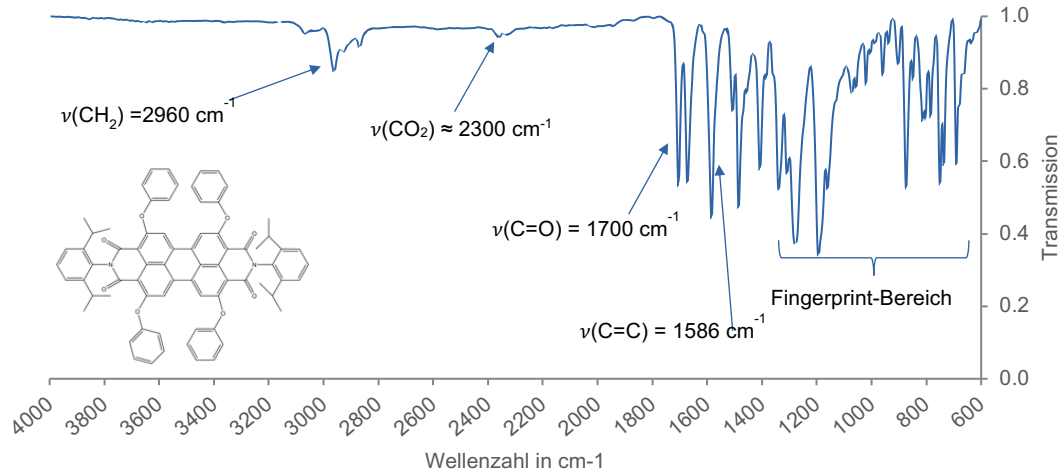


Abbildung 12.7: KBr-IR-Spektrum des Farbstoffes der Fa. TCI mit Angaben zu den identifizierten Schwingungen nach GRIFFINI ET AL. [123].

Links: Strukturformel von *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxy-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic Diimid. (16 Scans, 4 cm⁻¹)

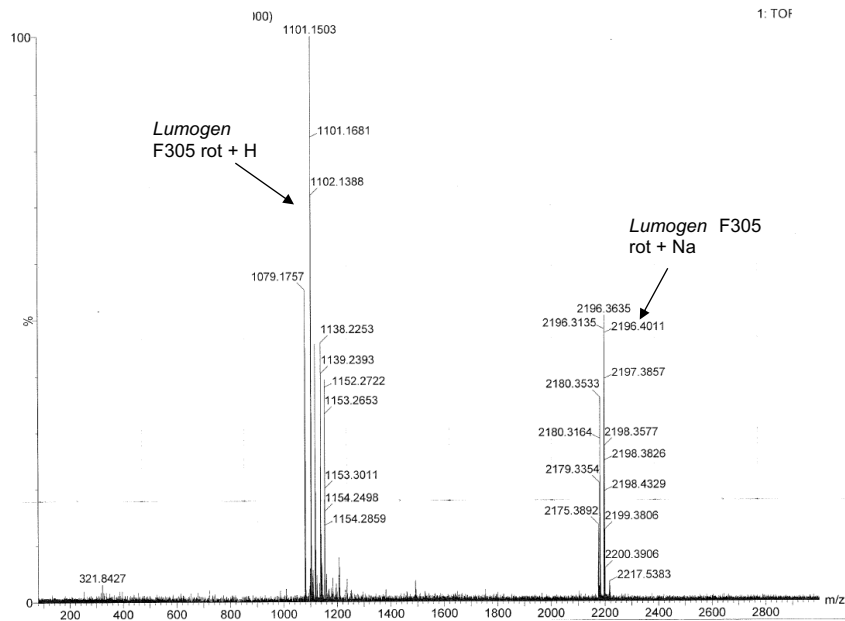


Abbildung 12.8: LC-MS-Spektrum des Lumogen® F305 rot mit Identifikation der Signale +H und +Na.

Tabelle 12.1: Übersicht der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten der Schichten 1 – 5 einer jeden Raketelgröße für das transparente Polymer mit der lichtmikroskopischen Analyse. (n = 100)

Schicht	10 µm VK in % (ungefärbt)	15 µm VK in % (ungefärbt)	30 µm VK in % (ungefärbt)
1	3.7	3.8	2.1
2	2.3	n.a.	n.a.
3	2.8	2.5	3.1
4	3.0	2.0	3.4
5	4.3	3.3	2.3

Tabelle 12.2: Übersicht der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten der Schichten 1 – 5 einer jeden Raketgröße für das rot eingefärbte Polymer mit der lichtmikroskopischen Analyse. (n = 100)

Schicht	10 µm VK in %	15 µm VK in %	30 µm VK in %
1	1.0	0.6	0.2
2	0.9	n.b.	0.2
3	2.3	0.5	0.2
4	0.7	0.4	0.3
5	1.0	0.3	0.4

Tabelle 12.3: Übersicht der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten der Schichten 1 – 5 einer jeden Raketgröße der REM-Analyse des transparenten Polymers. (n = 100)

Schicht	10 µm VK in %	15 µm VK in %	30 µm VK in %
1	2.6	3.8	1.7
2	0.7	2.8	2.8
3	4.2	3.0	2.7
4	0.5	3.1	2.5
5	3.5	0.8	1.2

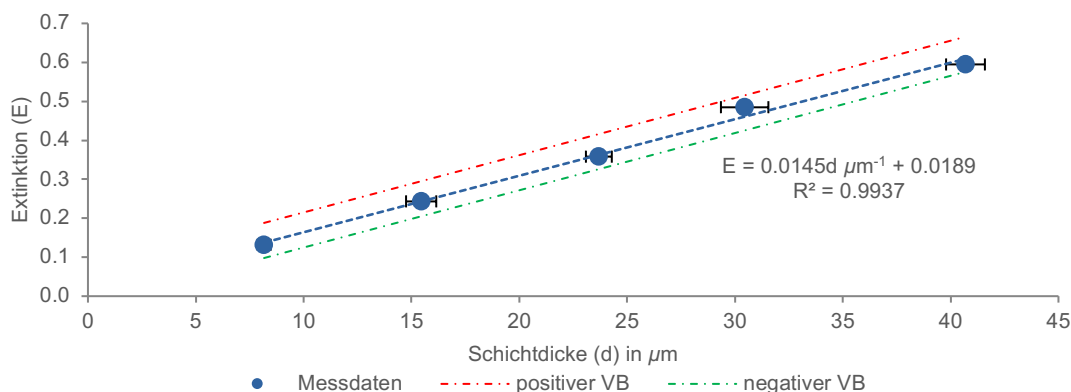


Abbildung 12.9: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 15 µm-Raket ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von $E = 581.2 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der lichtmikroskopischen Analyse aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen und unteren Vertrauensbereiche (oben rot, unten grün) eingezeichnet. (n = 3)

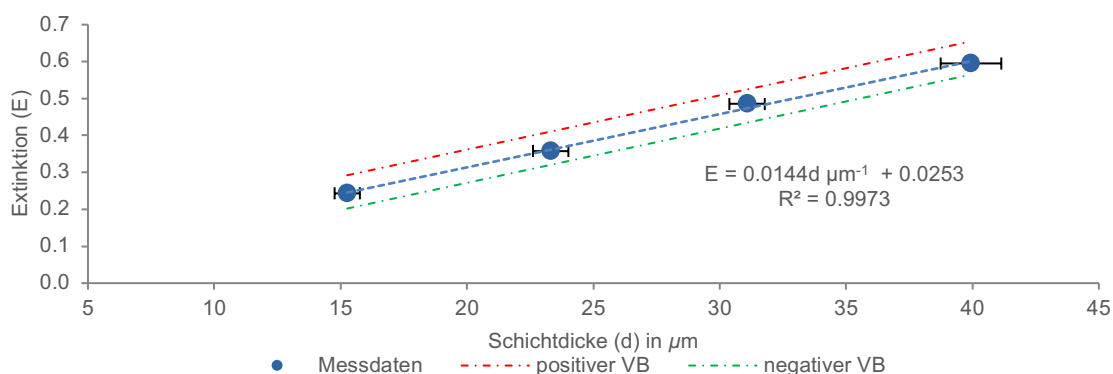


Abbildung 12.10: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 15 µm-Raket ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von $E = 581.2 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der lichtmikroskopischen Analyse (UV-Licht) aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen (rot) und unteren (grün) Vertrauensbereiche angegebene. (n = 3)

Anhang I

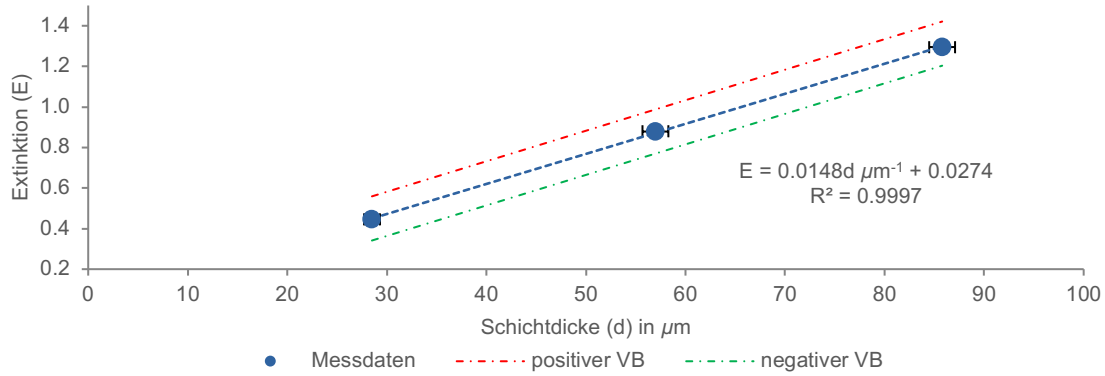


Abbildung 12.11: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 50 μm -Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von $E = 581.2 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der lichtmikroskopischen Analyse aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen (rot) und unteren (grün) Vertrauensbereiche eingezeichnet. ($n = 3$)

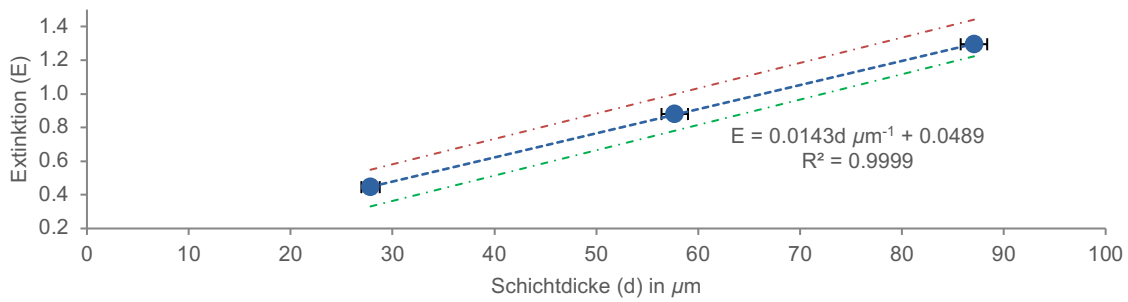


Abbildung 12.12: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 50 μm -Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von $E = 581.2 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der lichtmikroskopischen Analyse (UV-Licht) aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen (rot) und unteren (grün) eingezeichnet. ($n = 3$)

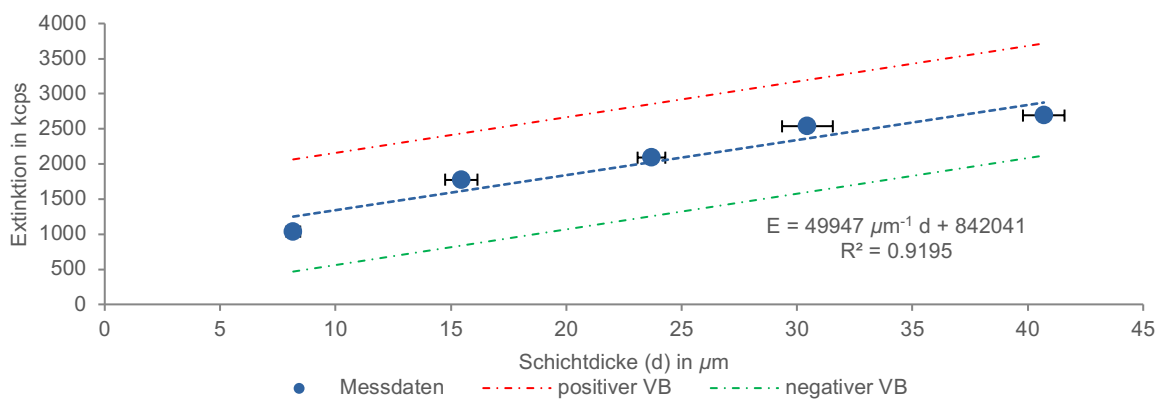


Abbildung 12.13: Kalibrationsgerade der Fluoreszenz-Analyse des Multischichtsystems der 15 μm -Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Emission von $E = 613 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der lichtmikroskopischen Analyse aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen (rot) und unteren (grün) Vertrauensbereiche angegeben. ($n = 1$)

Anhang I

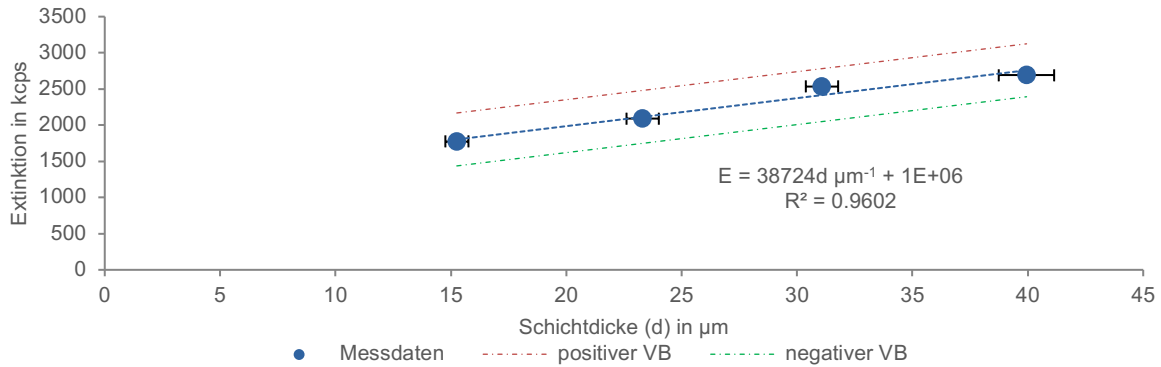


Abbildung 12.14: Kalibrationsgerade der Fluoreszenz-Analyse des Multischichtsystems der 15 μm -Rakel β (Lumogen® F305 rot) = $3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Emission von $E = 613 \text{ nm}$.

Auf der x-Ordinate sind die Schichtdicken der lichtmikroskopischen Analyse (UV-Licht) aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion wurde nach DIN 38 402 TEIL 51 [117] erstellt und ist in dem Diagramm zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß angegeben. Des Weiteren sind die oberen (rot) und unteren (grün) Vertrauensbereiche angegeben. ($n = 1$)

Tabelle 12.4: Bestimmung der RSD-Werte für die Ermittlung der Messunsicherheit der μRFA -Elementverteilungsbilder für $\omega(\text{Ti}) = 2 \%$

40 kV, 50 μm Spot, Dwell-Zeit 1000 LS, Matrix 128x100.

	Tag/Probe1	Tag/Probe 2	Tag/Probe 3
Messfehler RSD in %	10.9	11.7	11.0
Präparationsfehler RSD in %	8.0	7.9	7.7
Gesamtfehler in %	4.5		

Tabelle 12.5: Bestimmung der RSD-Werte für die Ermittlung der Messunsicherheit der μRFA -Elementverteilungsbilder für $\omega(\text{Al}) = 1 \%$

40 kV, 50 μm Spot, Dwell-Zeit 4000 LS, Matrix 128x100.

	Tag/Probe1	Tag/Probe 2	Tag/Probe 3
Messfehler RSD in %	12.8	12.9	14.1
Präparationsfehler RSD in %	12.6	12.7	13.5
Gesamtfehler in %	4.1		

Tabelle 12.6: Bestimmung der RSD-Werte für die Ermittlung der Messunsicherheit der μRFA -Elementverteilungsbilder für $\omega(\text{Fe}) = 2 \%$

40 kV, 50 μm Spot, Dwell-Zeit 2000, Matrix 128x100.

	Tag/Probe1	Tag/Probe 2	Tag/Probe 3
Messfehler RSD in %	8.0	7.6	7.8
Präparationsfehler RSD in %	8.0	7.5	7.6
Gesamtfehler in %	4.5		

Anhang I

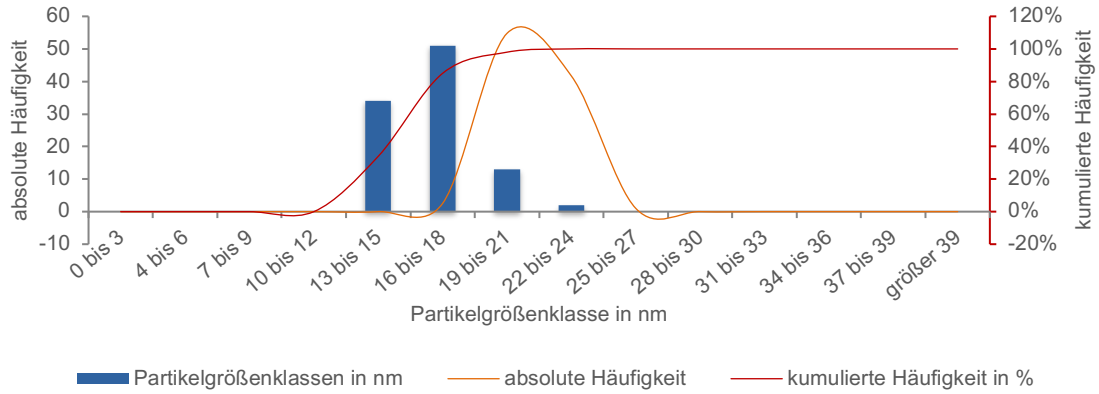


Abbildung 12.15: Darstellung der Größenverteilung und der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit der mittels TEM bestimmten TiO_2 P25 Nanopartikel (Evonik) (Grundgesamtheit: 100).

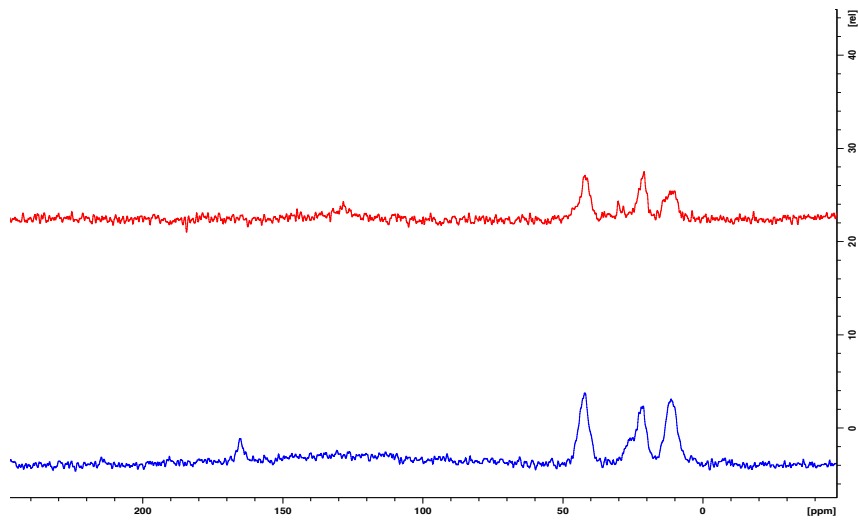


Abbildung 12.16: Festkörper-NMR Spektren der APTMS oberflächenmodifizierten Nanopartikel. Oben (rot) ^{13}C Spektrum des modifizierten Titandioxids. Blau (unten) ^{13}C Spektrum des modifizierten Aluminiumoxids (25 kHz).

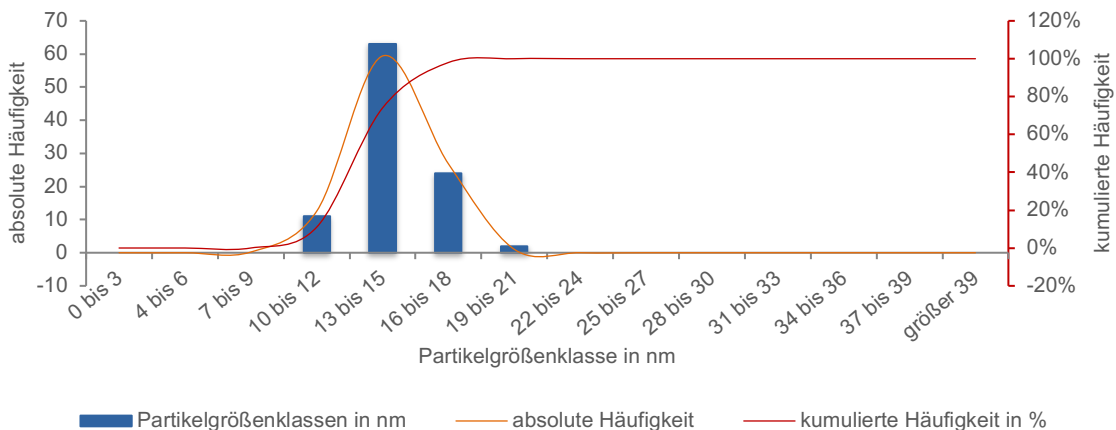
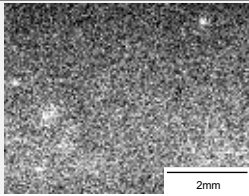
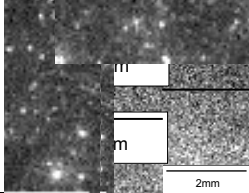
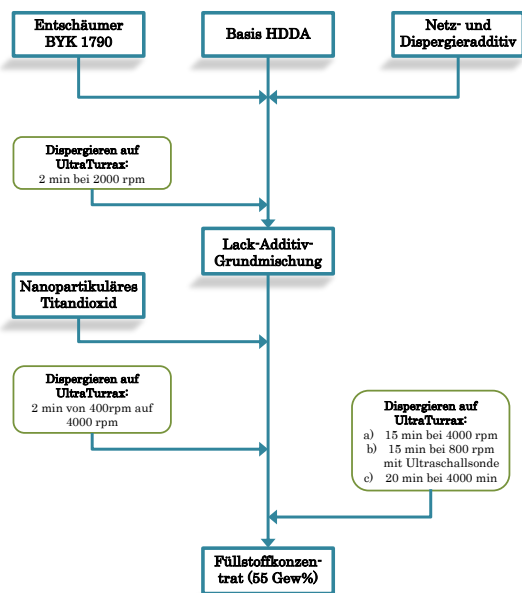


Abbildung 12.17: Darstellung der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit der mittels TEM bestimmten Größenverteilung des AEROXIDE® AluC805 (Evonik) (Grundgesamtheit: 100).

Tabelle 12.7: Ermittelten relativen Standardabweichungen der $\omega(\text{Ti}) = 2\%$ und $\omega(\text{Ti}) = 4\%$ mit dem $10\ \mu\text{m}$ -Rakel mit Angabe der Flokkulanzzahl und -größe.
Die Messparameter sind unten aufgeführt.

Probe (Rakel)	Elementverteilungsbild	Homogenität (RSD in %) \pm MU	Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)
2 Gew % ($10\ \mu\text{m}$)		15.7 ± 0.7	19 (194 ± 58)
4 Gew% ($10\ \mu\text{m}$)		19.3 ± 0.9	19 (178 ± 27)

Herstellung des Konzentrats



Herstellung der Verdünnung

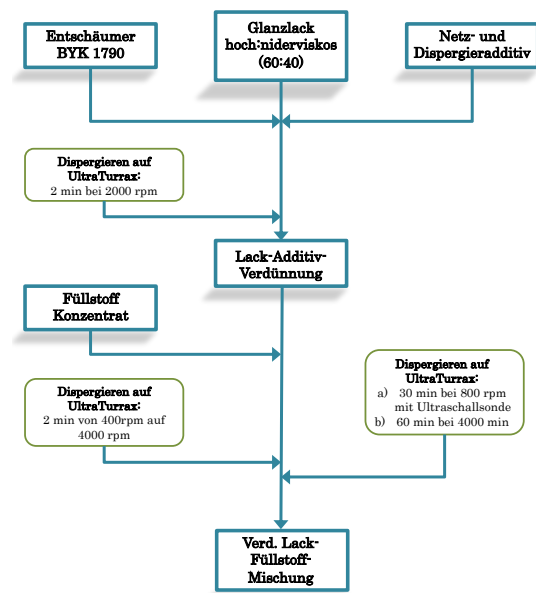


Abbildung 12.18: Modifizierter Herstellungsprozess für Lackformulierungen mit nanopartikulären Titandioxid.

Links ist der Ansatz sowie die Dispersion für die Herstellung des Lackkonzentrats auf HDDA-Basis dargestellt. Rechts ist die Herstellung der später zu applizierenden finalen Lackformulierung abgebildet.

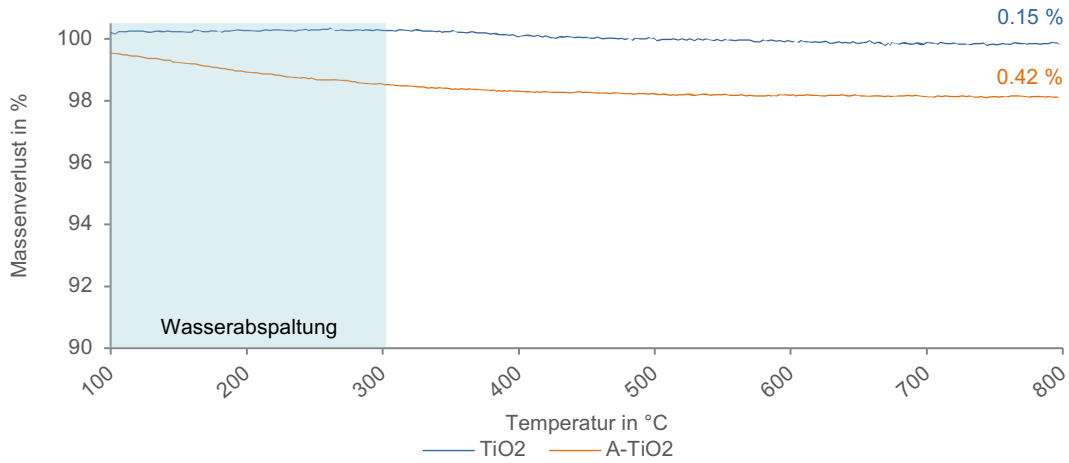


Abbildung 12.19: Thermogramme des oberflächenmodifizierten TiO₂-Nanopulvers. (Kapitel 8)

Analyse bei einer Heizrate von $10^{\circ}\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ im Temperaturbereich von 100 – 800°C für das unmodifizierte (blau), und mit APTMS (orange) oberflächenmodifizierte TiO₂-Nanopulver. Zwischen 100 °C – 300 °C wird das inter- und intramolekulare Wasser (blauer Kasten) abgespalten. Die angegebenen Pfeile und Werte geben den prozentualen Massenverlust ab 300 °C wieder. (unter Ar-O-Atmosphäre (80 % : 20 %)) ($n = 1$).

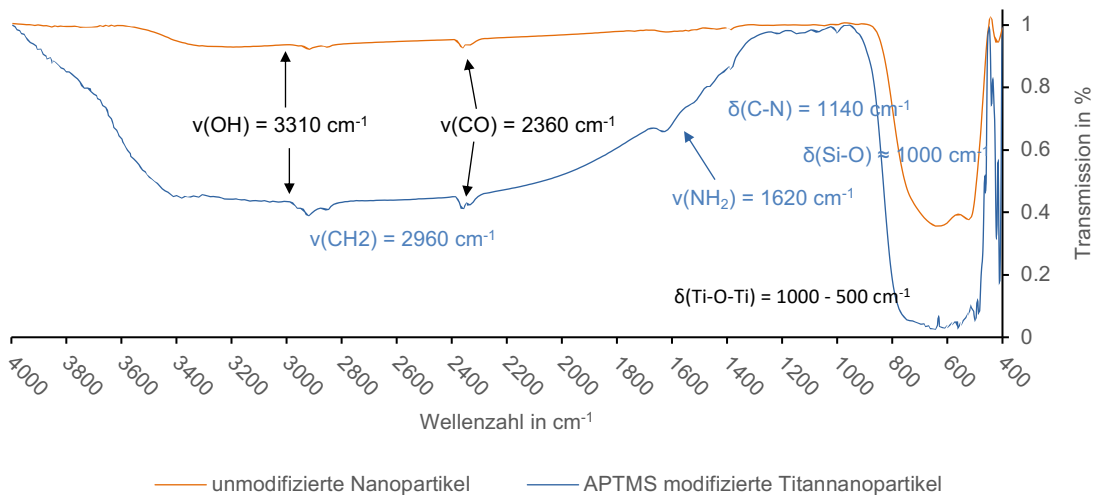


Abbildung 12.20: IR-Spektren von KBr-Presslingen des TiO₂-Nanopulvers vor und nach der Modifizierung.

Unmodifiziertes (blau) und mit APTMS. (orange) oberflächenmodifiziertes TiO₂-Nanopulver, sowie die Zuordnung der charakteristischen IR-Valenz- (ν) und der Deformationsschwingungen (δ). Die erhaltenen Banden wurden mit den Ergebnissen von Zhao et al. [142] und Bienz [94] abgeglichen. (Kapitel 8) (14 Scans, Auflösung 4 cm^{-1})

Tabelle 12.8: Partikelgrößenbestimmung der unmodifizierten und der APTMS oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikel mittels TEM und XRD.

	TEM (Partikelgröße) in nm	XRD (Partikelgröße) in nm
TiO ₂	58.8 ± 17.5	50.4 ± 5.1
A-TiO ₂	53.5 ± 17.8	49.6 ± 7.6

Tabelle 12.9: Übersicht der mittels RFA ermittelten Elementkonzentrationen des unmodifizierten und oberflächenmodifizierten TiO₂-Nanopulvers. (Kapitel 8)

Die Quantifizierung erfolgte über das hinterlegte Fundamentalparametermodell. Die verwendeten Messparameter sind im Anhang aufgeführt. ($n = 3$)

	Titan in Gew% ± σ	Silizium in Gew% ± σ
TiO ₂	99.9 ± 0.1	0.1 ± 0.1
A-TiO ₂	99.3 ± 0.1	0.7 ± 0.1

Anhang I

Tabelle 12.10: Ermittelte relative Standardabweichungen der $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ und $\omega(\text{Fe}) = 5\%$ mit dem $10\ \mu\text{m}$ - und $15\ \mu\text{m}$ -Rakel applizierten Schichten mit Angabe der Flokkulanzahl und -größe.

Die Messparameter sind unter Messparameter aufgeführt.

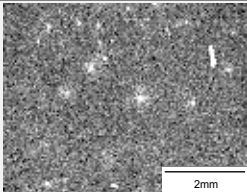
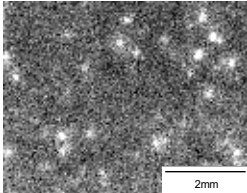
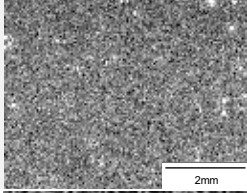
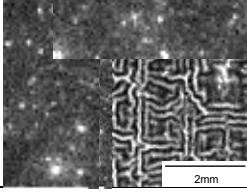
Probe (Rakel)	Elementverteilungsbild	Homogenität (RSD in %) \pm MU	Anzahl der detektierten Flokkulate (mittlerer Feret-Durchmesser \pm σ in μm)
2 Gew% ($10\ \mu\text{m}$)		28.5 ± 1.2	20 (238 ± 116)
5 Gew% ($10\ \mu\text{m}$)		18.0 ± 0.8	28 (223 ± 171)
2 Gew% ($15\ \mu\text{m}$)		27.1 ± 1.1	20 (179 ± 54)
5 Gew% ($15\ \mu\text{m}$)		15.2 ± 0.6	31 (315 ± 141)

Tabelle 12.11: Darstellung der Messwerte für Al 394.401 nm zur Überprüfung der Normalverteilung und der Ausreißerfreiheit.

Al bei 394.401 nm	Massen- anteil in $\mu\text{g/g}$	Messwert 1 in cps	Messwert 2 in cps	Messwert 3 in cps	Mittelwert in cps	Standard- abweichung in cps	Spannweite in cps
Externe Kalibration I	3.01	121309	121720	122511	121847	611	1202
	6.04	245750	247674	244601	246008	1553	3073
	8.08	327522	328810	328424	328252	661	1288
	10.11	407490	412287	407234	409004	2846	5053
	13.26	538688	541479	535758	538642	2861	5721
Externe Kalibration II	3.06	122899	122776	121902	122526	544	997
	6.07	244839	245727	246072	245546	636	1233
	8.12	326393	324130	327680	326068	1797	3550
	10.05	405520	405888	407987	406465	1331	2467
Externe Kalibration III	13.20	528412	531514	528253	529393	1839	3261
	3.03	118846	120370	118703	119306	924	1667
	6.04	242620	241835	244486	242980	1362	2651
	8.11	322238	322350	326796	323795	2600	4558
	10.08	401010	403992	404313	403105	1821	3303
13.20	524262	526688	528336	526429	2049	4074	

Tabelle 12.12: Berechnete und tabellierte Prüfgrößen der Normalverteilung und der Ausreißerfreiheit für Al bei 394.401 nm.

Al bei 394.401 nm	Massen- anteil in $\mu\text{g/g}$	Normalverteilung nach David		Ausreißertest nach Dixon		
		Prüfgröße	tabellierte Prüfgröße	obere Prüfgröße	untere Prüfgröße	tabellierte Prüfgröße
Externe Kalibration I	3.01	1.97		0.66	0.342	
	6.04	1.98		0.63	0.374	
	8.08	1.95		0.30	0.700	
	10.11	1.78		0.95	0.051	
	13.26	2.00	obere Schran- ke: 1.75 ¹⁶	0.49	0.512	
Externe Kalibration II	3.06	1.83		0.12	0.877	
	6.07	1.94		0.28	0.720	
	8.12	1.98	unter Schran- ke: 2.00 ¹⁶	0.36	0.637	0.988 ⁴ bei n = 3, $\alpha = 99\%$
	10.05	1.85		0.85	0.149	
	13.20	1.77		0.95	0.049	
Externe Kalibration III	3.03	1.80	bei n = 3, $\alpha = 95\%$	0.91	0.086	
	6.04	1.95		0.70	0.296	
	8.11	1.75		0.98	0.025	
	10.08	1.81		0.10	0.903	
	13.20	1.99		0.40	0.595	

Tabelle 12.13: Messwerte der Emissionslinie Fe 261.187 nm zur Überprüfung der Normalverteilung und Ausreißerfreiheit.

Fe bei 261.187 nm	Massen- anteil in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Mess- wert 1	Mess- wert 2	Mess- wert 3	Mittel- wert	Standardabwei- chung in cps	Spannweite
Externe Kalibration I	3.06	163754	162387	162242	162794	834	1512
	6.00	316393	318708	320239	318447	1936	3846
	8.08	428306	437490	424407	430068	6717	13083
	10.10	534937	538847	538096	537293	2075	3910
	13.05	696570	690331	699227	695376	4567	8896
Externe Kalibration II	3.02	162265	162298	162934	162499	377	669
	6.13	331635	330048	326857	329513	2433	4778
	8.07	433003	435167	433787	433986	1096	2164
	9.91	531025	214276	525251	529543	3776	7103
	13.13	687633	704761	706404	699599	10396	18771
Externe Kalibration III	3.04	165220	164231	164157	164536	594	1063
	6.06	322757	326505	325666	324976	1967	3748
	8.05	430906	432347	435063	432772	2111	4157
	10.24	549258	553340	556443	553014	3604	7185
	13.04	698817	700616	703396	700943	2307	4579

Tabelle 12.14: Berechnete und tabellierte Prüfgrößen der Normalverteilung und des Ausreißertests für Fe 261.187 nm.

Fe bei 261.187 nm	Massenanteil in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Normalverteilung nach David		Ausreißertest nach Dixon		
		Prüfgröße	tabellierte Prüfgröße	obere Prüfgröße	untere Prüfgröße	tabellierte Prüfgröße
Externe Kalibration I	3.06	1.81		0.90	0.096	0.99 bei n = 3, $\alpha = 99\%$
	6.00	1.99		0.40	0.602	
	8.08	1.95		0.70	0.298	
	10.10	1.88	obere Schranke: 1.75	0.19	0.808	
	13.05	1.95		0.30	0.701	
Externe Kalibration II	3.02	1.77	unter Schranke: 2	0.95	0.049	
	6.13	1.96		0.33	0.668	
	8.07	1.98		0.64	0.362	
	9.91	1.88	bei n = 3, $\alpha = 95\%$	0.19	0.813	
Externe Kalibration III	13.13	1.81		0.09	0.912	
	3.04	1.79		0.93	0.070	
	6.06	1.91		0.22	0.776	
	8.05	1.97		0.65	0.347	
	10.24	1.99		0.43	0.568	
	13.04	1.98		0.61	0.393	

Tabelle 12.15: Messdaten zur Überprüfung der Normalverteilung, Ausreißer- und Trendfreiheit.

Nr	Fe 261.187	Fe 275.573
1	442757	243076
2	439967	240054
3	442363	242093
4	446887	245263
5	440637	241338
6	443364	242985
7	440352	240104
8	439455	240191
9	440410	240855
Mittelwert in cps		
	441799	241773
Standardabweichung in cps		
	2340	1758
Varianz in cps ²		
	5474595	3090556
Variationskoeffizient in %		
	0.53	0.73
Maximalwert in cps		
	446887	245263
Minimalwert in cps		
	439455	240054
Normalverteilt	PG	3.18 2.96
	tabellierte PG	obere Schranke = 3.720 untere Schranke = 2.59 bei n=9, $\alpha = 95\%$
Trendtest	PG	2.08 2.03
	tabellierte PG	1.2044 bei n=9, $\alpha = 95\%$
Ausreißertest nach Grubbs	PG des Maximalwertes	2.17 1.99

Anhang I

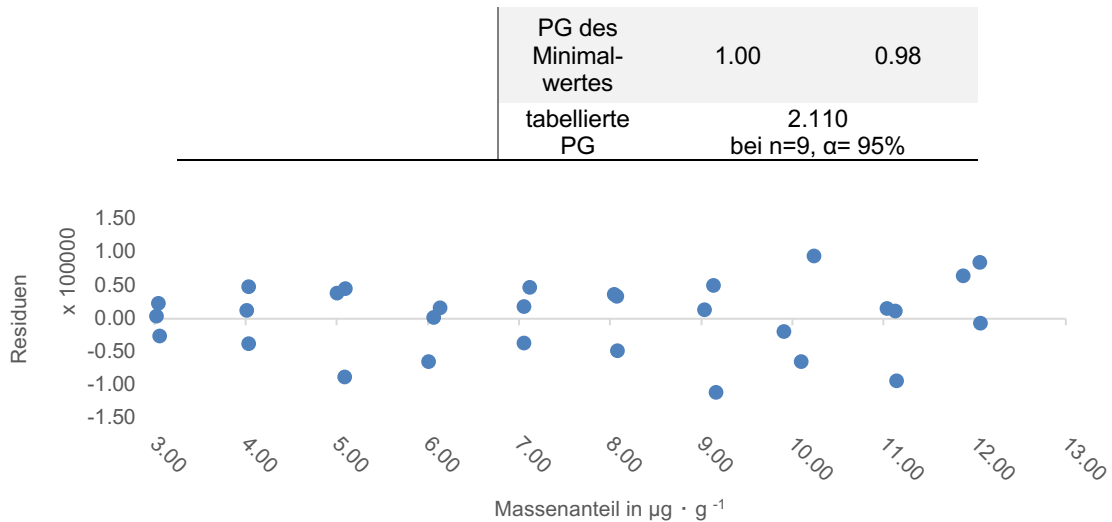


Abbildung 12.21: Residuen-Plot für die Emissionslinie Fe 261.187 nm.

Tabelle 12.16: Kenndaten zur Überprüfung der Varianzhomogenität des Standardadditionsverfahrens für Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.

	Al 394.401		Fe 261.187		
	größter	kleinster	größter	kleinster	
<i>StdAd. III</i> (von $0\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bis $13\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Messwert 1	746620	259388	1112980	537819
	Messwert 2	744491	256118	1117600	540883
	Messwert 3	749687	256762	1110700	543421
	Mittelwert	746933	257423	1113760	540708
	Standardabweichung	2612	1732	3516	2805
	Varianz	6822924	3000585	12358800	7868657
Prüfgröße	2		1.57		
<i>StdAd. IV</i> (von $0\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bis $13\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Messwert 1	708819	237333	1015530	353246
	Messwert 2	722147	242477	1023540	351109
	Messwert 3	716799	240213	1022810	350369
	Mittelwert	715922	240008	1020627	351575
	Standardabweichung	6707	2578	4429	1494
	Varianz	44986181	6646805	19615233	2231916
Prüfgröße	7		8.79		
<i>StdAd. V</i> (von $0\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bis $13\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Messwert 1	708192	235762	1073150	573213
	Messwert 2	707043	234893	1076510	572618
	Messwert 3	705410	237364	1074880	576050
	Mittelwert	706882	236006	1074847	573960
	Standardabweichung	1398	1253	1680	1834
	Varianz	1954402	1571234	2823233	3363536
Prüfgröße	1		0.84		
Tabellierte Prüfgröße der F-Verteilung bei $f_1 = f_2 = n - 1 = 2$, $\alpha = 95\%$	19.00 ¹⁶				

Tabelle 12.17: Kenndaten der linearen und quadratischen Regression für die Emissionslinie für Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.

	Al 394.401 nm	Fe 261.187 nm
Lineare Regression $y = ax \cdot b$		
Steigung	37205	56096
Achsenabschnitt	259949	372853
Reststreuung	16896	2901
Verfahrensstandardabweichung	0.454	0.052
Verfahrensvariationskoeffizient	6.27	0.75
Bestimmtheitsmaß	0.988	0.9998
Korrelationskoeffizient	0.994	56096
Quadratischer Regression $y = a+bx+cx^2$		
a	260433	374949
b	36997	55146
c	15	74
Empfindlichkeit	37220	56171
Reststreuung	17808	2848
Verfahrensstandardabweichung	0.478	0.051
Verfahrensvariationskoeffizient	6.61	0.73

Tabelle 12.18: Prüfwerte für die Normalverteilung, Trend- und Ausreißertest für die Aufschlussblindwerte mit und ohne Polymergemisch.

		Al 394.401 nm		Fe 261.187 nm	
		Messwert ohne Polymergemisch in cps	Messwert mit Polymergemisch in cps	Messwert ohne Polymergemisch in cps	Messwert mit Polymergemisch in cps
Nr.	1	35059	35704	4257	4480
	2	35453	35370	4257	4335
	3	35512	35319	4281	4328
Mittelwert in cps		35341	35464	38084	4265
Standardabweichung in cps		247	209	253	14
Varianz in cps ²		60816	43661	64113	185
Variationskoeffizient in %		0.70	0.59	0.66	0.32

Tabelle 12.19: Prüfwerte zum Vergleich der Varianzen zwischen den Aufschlussblindwerten mit und ohne Polymergemisch.

	Al 394.401	Fe 275.573
Prüfwert	1.39	0.04
tabellierter Prüfgröße	2.4.30 ¹⁶ bei $f_1 = f_2 = 3 - 1 = 2$, $\alpha = 95\%$	

Tabelle 12.20: Messunsicherheiten der ermittelten Al-Massenanteile der aufgeschlossenen 1%igen und 2%igen Al-Polymergemische.

Nr	1% Al bzw. Fe			2% Al bzw. Fe		
	Gehalt im Lack in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Kombinierte Messunsicherheit in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	erweiterte Messunsicherheit in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (Fehler in %)	Gehalt im Lack in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Kombinierte Messunsicherheit in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	erweiterte Messunsicherheit in $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (Fehler in %)
Al bei 394.401 nm	1	9928	47	19601	161	322 (1.64)
	2	10026	64	19428	133	267 (1.37)
	3	10009	54	18928	102	204 (1.08)
	4	10015	60	19725	100	200 (1.01)
	5	9957	60	19653	107	213 (1.09)
	6	10001	60	19655	121	242 (1.23)
	7	9995	65	19599	119	237 (1.21)
	8	9980	57	19588	120	241 (1.23)
	9	9951	59	19665	119	238 (1.21)
	10	9962	55	19553	90	180 (0.92)
Fe bei 261.187 nm	1	10939	37	21871	77	154 (0.70)
	2	10951	41	21615	79	157 (0.73)
	3	10953	46	21413	85	171 (0.80)
	4	10857	37	21506	82	164 (0.76)
	5	10967	40	21353	81	162 (0.76)
	6	10954	41	21583	77	154 (0.71)
	7	11046	36	21672	82	165 (0.76)
	8	10919	41	21623	79	157 (0.73)
	9	10939	39	21373	79	158 (0.74)
	10	10973	39	21562	78	155 (0.72)

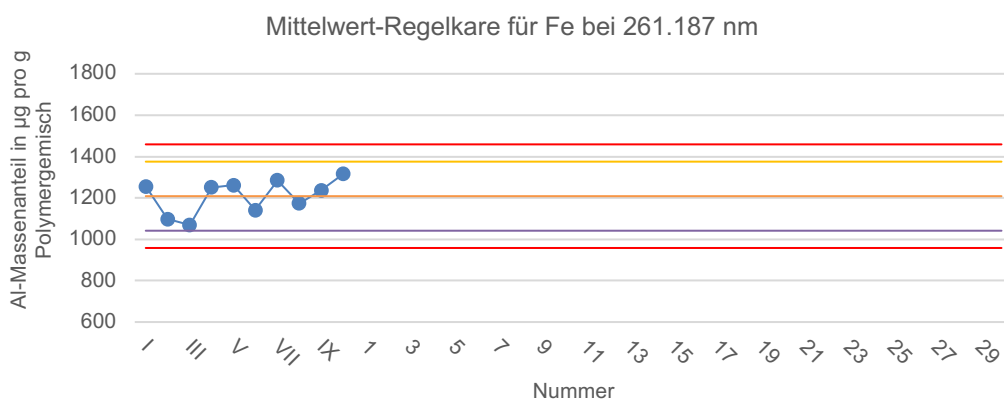


Abbildung 12.22: Mittelwert Regelkarte für die Emissionslinie Fe 261.187 nm.

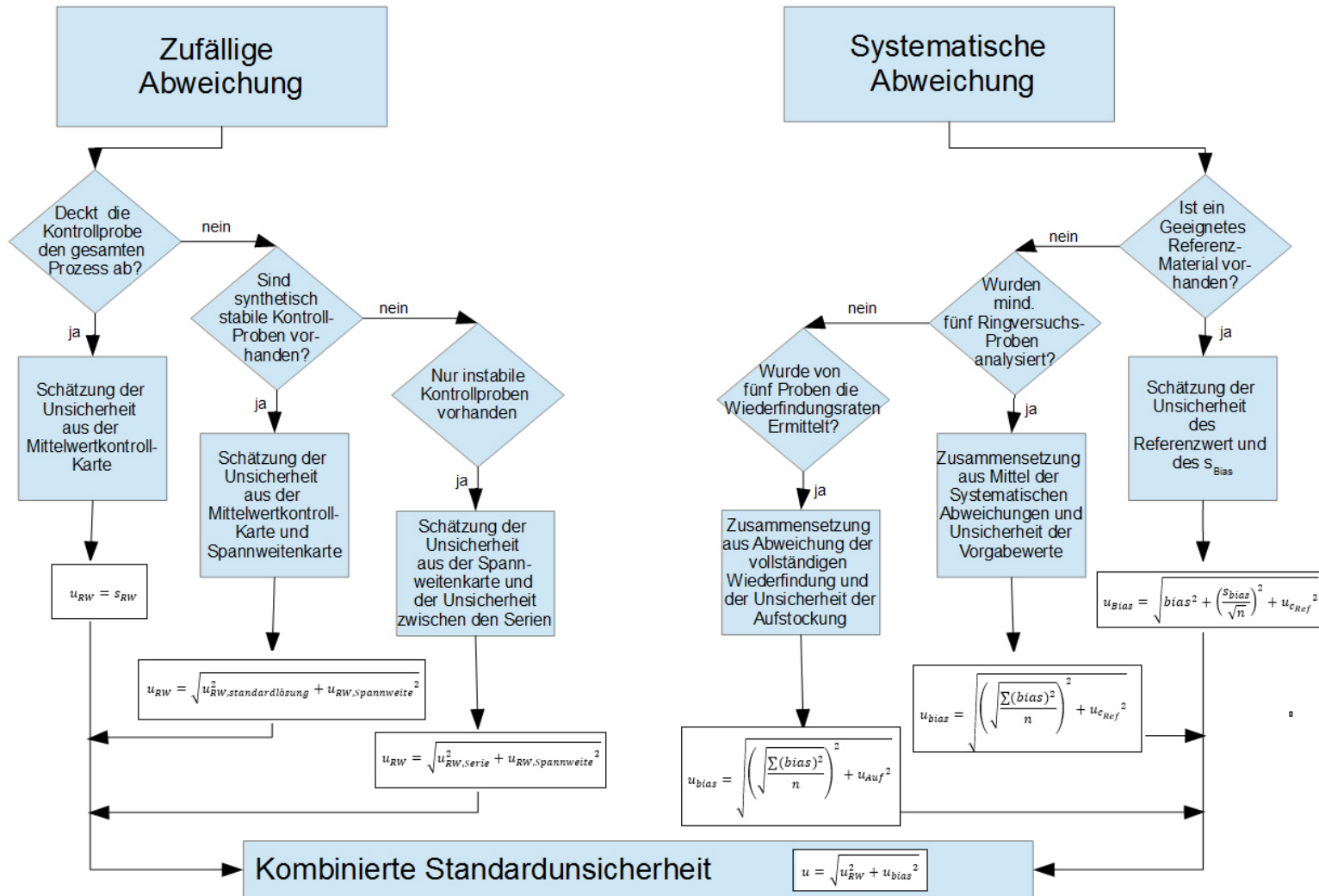


Abbildung 12.23: Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Messunsicherheit nach dem Nordtest- Report. (vgl. STEIN [172])

Tabelle 12.21: Übersicht über die verwendeten Netz- und Dispergieradditive mit ihren Eigenschaften.

Name	Eigenschaften	Name	Eigenschaften
DISPERBYK-108 [129]	Deflockulation durch sterische Stabilisation, wird empfohlen für die Herstellung von lösemittelhaltige Pigmentkonzentraten in Industrie-, Lederlacken und Druckfarben; Hydroxyfunktioneller Carbonsäureester mit pigmentaffinen Gruppen	DISPERBYK-2013 [139]	Für 100%ige UV-Systeme, Druckfarben und Lacke, Reduktion der Viskosität, strukturiertes Copolymer mit pigmentaffinen Gruppen
DISPERBYK-111 [130]	Deflockulation durch sterische Stabilisation, empfohlen für die Stabilisierung von anorganischen Pigmenten, speziell Titandioxid; Copolymer mit sauren Gruppen	DISPERBYK-2118 [140]	Für lösmittelhaltige und –freie Pigmentkonzentrate und Druckfarben, Hauptanwendung für Ruße und Phtalocyanin-Pigmenten, Deflockulation und Stabilisiert durch sterische Hinderung; Block-Copolymer mit pigmentaffinen Gruppen
DISPERBYK-145 [131]	Deflockulation durch sterische Stabilisation, besonders empfohlen für unpolare Systeme; Phosphorestersalz eines hochmolekularen Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen	DISPERBYK-2155 [160]	Für Pigmentkonzentrate in lösemittelhaltigen – und freien Lacksystemen, durch 100%igen Wirksubstanz auch für High-Solld-Systeme; Deflockuliert Pigmente und Stabilisierung über sterische Hinderung, reduziert die Viskosität des Mahlgutes, Block-Copolymer mit basischen pigmentaffinen Gruppen
DISPERBYK-161 [136]	Deflockuliert die Pigmente und stabilisiert sie über sterische Hinderung, erzeugt gleichnamig Ladungen der Pigmentteilchen, sowohl Abstoßungseffekt als auch sterische Hinderung vermeiden Co-Flockulation besonders geeignet für organische Pigmente und Ruße; hochmolekularen Block-Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen	BYK-9076 [135]	Für lösemittelhaltige und –freie Lacke, Stabilisierung von Pigmenten aller Art in Pigmentkonzentraten, Deflockuliert die Pigmente und stabilisiert sie über sterische Hinderung, erzeugt gleichnamig Ladungen der Pigmentteilchen, sowohl Abstoßungseffekt als auch sterische Hinderung vermeiden Co-Flockulation; Alkylammoniumsalz eines hochmolekularen Copolymeren
DISPERBYK-167	Stabilisierung von Pigmenten aller Art in Pigmentkonzentraten, Deflockuliert die Pigmente und stabilisiert sie über sterische Hinderung, erzeugt gleichnamig Ladungen der Pigmentteilchen, sowohl Abstoßungseffekt als auch sterische Hinderung vermeiden Co-Flockulation; hochmolekularen Block-Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen	BYKJET-9142 [134]	Für Injekt-Tinten stark,, deflockulierender Wirkung durch sterische Hinderung; die Reflockulation von Pigmenten wird unterbindet. starken Viskositätsreduzierung und newtonschem Fließverhalten, ermöglicht einen höheren Pigmentgehalt der Tinte. Hat Einfluss auf die Partikelgröße und bewirkt eine gleichmäßige Partikelgrößenverteilung in Pigmentdispersionen und kann so die Filtrationszeit stark verkürzen.
DISPERBYK-180 [132]	Deflockulation und Stabilisiert durch sterische Hinderung, empfohlen für die Stabilisierung von anorganischen Pigmenten, speziell Titandioxid; Alkylolammoniumsalz eines Copolymeren mit sauren Gruppen		Lösemittelfreies Netz- und Dispergieradditiv für PVC- und Thermoplastanwendungen; senkt die Viskosität von pigmentierten und gefüllten PVC-Plastisolen; besonders es für anorganische Pigmente, Zinkoxid und Treibmittel (Azodicarbonamid) einsetzbar. Ermöglicht einen höheren Feststoffgehalte, verbesserte die Farbstärke der Pigmente und verkürzt die Dispergierzeit
DISPERBYK-2009 [138]	Pigementstabilisierung in lösemittelfreien, strahlenhärtenden Druckfarben und Pigmentkonzentraten, Lösung eines strukturierten Acrylatcopolymeren	DisperPLAST-1150 [141]	

13 Anhang II

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

°C	Grad Celsius
°F	Grad Fahrenheit
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
APTMS	(3-Aminopropyl) trimethoxysilane
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion - attenuated total reflection
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BET	Brunauer, Emmett und Teller-Messung
bspw.	beispielsweis
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
C	Coulomb
CCD	<i>charge-coupled device</i>
CI	chemische Ionisation
CID	<i>charge Injection Device</i>
DIAS	Dispersion Index Analysis System
DIN	Deutsches Institut für Normierung
ED-RFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EI	Elektronenstoßionisation
EN	Europäische Norm
EPA	United States Environmental Protection Agency
ESI	Elektrosprayionisation
et al.	et alii
etc.	et cetera
Fa.	Firma
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektromete
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
GmbH	Gemeinschaft mit beschränkter Haftung
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
h	Stunde
HDDA	1,6-Hexandioldiacrylat
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IPTES	3-Isocyanatopropyltriethoxysilane
IRMM	Institut für Referenzmaterialien und Messungen
ISO	International Organization for Standardization
K	Kelvin
keV	Kiloelektronenvolt
kg	Kilogramm
KPVK	kritische Pigment-Volumen-Konzentration

kV	Kilovolt
L	Liter
Lab-XANS	Labor-X-ray absorption near-edge structure spectroscopy
LM	Lichtmikroskopie
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
max.	maximal
mg	Milligramm
min.	minimal
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mPas	Millipascalsekunde
MRT	Magnetresonanztomographie
MS	Massenspektrometer
ms	Millisekunde
MU	Messunsicherheit
nfA	nicht-flüchtige Anteile
NIST	National Institute of Standards and Technology
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie - nuclear magnetic resonance
ns	Nanosekunden
ns-LA.ICP-MS	ns-Laserablation-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ÖZ	Ölzahl
PET	Polyethylenterephthalat Partikel induzierte Röntgenemission (Particle-Induced X-ray Emission)
PIXE	
PK	Prüfkarte
Poly	Polyesterfolie
ppb	parts per billion
ppm	parts per Million
ppt	parts per trillion
PVK	Pigment-Volumen-Konzentration
QP	Quadrupol
REM	Rasterelektronenmikroskop
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskop mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie
RM	Referenzmaterial
rpm	revolutions per minute
RSD	relative Standardabweichung
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
SCA	Silane Coupling Agents/ Silanhaftvermittler
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
Si(Li)-Detektor	Silizium-Lithium Detektor

sog.	sogenannt
SPE	Festphasenextraktion – engl. <i>solid phase extraction</i>
tech.	technisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOF	Time-of-Flight
TPGDA	Tripropylene Glycol Diacrylate
u	Messunsicherheit
u.a.	unter anderem
USFDA	U. S. Food and Drug Administration
usw.	und so weiter
UV-Vis	engl. <i>Ultraviolett-Visible</i>
VB	Vertrauensbereich
vgl.	vergleich
VK	Verfahrensvariationskoeffizient
WD	Arbeitsabstand (engl. <i>Work Distanz</i>)
WDH.	Wiederholung
XANS	X-ray absorption near-edge structure spectroscopy
z.B.	zum Beispiel
ZRM	zertifiziertes Referenzmaterial
δ	Deformationsschwingung
η	Brechungsindex
μA	Mikro-Ampere
μg	Mikrogramm
μm	Mikrometer
μRFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
ν	Valenzschwingung
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
ω	Massenanteil

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Probenkörper des zertifizierten Referenzmaterials BAM-H010.	7
Abbildung 3.1: Überblick über die Anwendbarkeit von Referenzmaterialien nach den Richtlinien der BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG. [30].....	13
Abbildung 3.2: Darstellung der gängigen Systematiken bei der Filmbildung von Beschichtungsstoffen. [45].....	17
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Entwicklungsprozesses für die Herstellung einer Lackrezeptur. [46]	19
Abbildung 3.4: Strukturformeln von Reaktivverdünnern.....	21
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Mechanismus' der radikalischen Polymerisation.....	22
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung und Strukturbeispiel eines strahlenhärtenden Acrylatharzes. [24]	23
Abbildung 3.7: Übersicht über die meist eingesetzten Additivklassen. [52]	23
Abbildung 3.8: Darstellung der Schaumbildung und des Wirkmechanismus von einem Entschäumer.....	25
Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Pigment- bzw. Füllstoff- Stabilisierungen in einem Polymer.....	27
Abbildung 3.10: Unterschiedliche Morphologie von Primärteilchen, Agglomeraten und Aggregaten nach DIN EN ISO 18451-1. [57].....	28
Abbildung 3.11: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper, mit Darstellung der Oberflächenspannungen. [1]	30
Abbildung 3.12: Dispersionsgefäße von IKA für den Einsatz auf einem UltraTurrax® mit einem Roter-Stator-Einsatz; In dem Gefäß wird ein Partikel (rot) zerkleinert. [60].....	31
Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau einer Spiralrake (oben). Verteilung des Lackes in den Zwischenräumen des Rakeldrahts (unten). [174]	32
Abbildung 3.14: Übersicht über unterschiedliche Herstellungsverfahren von Nanomaterialien.	33
Abbildung 3.15: Übersicht über häufige Einsatzgebiete von Nanopartikeln sowie den eingesetzten Materialien. Zusammengestellt aus der Wissensbasis von DANA 2.0. [69]	34
Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau eines <i>silane coupling agents</i> (vgl. [89]).	38
Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Reaktion bei einer Oberflächenmodifikation mit einem <i>silane coupling agent</i> unterteilt in vier Schritte. (vgl. UCT) [88].....	39
Abbildung 3.18: Effizienz der Oberflächenmodifikation mit <i>silan coupling agents</i> . (vgl. [89])	39
Abbildung 3.19: Schematischer Aufbau einer optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma. [93].....	42

Abbildung 3.20: Schematisch Darstellung des Aufbaues eines induktiv gekoppelten Plasmas. [44]	43
Abbildung 3.21: Schematischer Aufbau einer Laserablation mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. (vgl. Thieleke [43]).....	44
Abbildung 3.22: Schematischer Aufbau einer Quadrupol Ionenanalysators mit dargestellt Flugbahnen der Ionen. [173]	45
Abbildung 3.23: Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit dem Material.	47
Abbildung 3.24: Schematischer Aufbau einer ED-RFA mit einer polykapillaren Optik. [101]	49
Abbildung 3.25: Schematische Darstellung einer Polykapillare, wie sie beispielsweise in einer μ RFA verbaut werden kann. [102]	50
Abbildung 3.26: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Raster- und eines Transmissionselektronenmikroskops. [105].....	51
Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der zu erwarteten Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe. (vgl. [37] [105]).....	52
Abbildung 3.28: Schematischer Aufbau einer thermogravimetrischen Analyse. [82].....	53
Abbildung 4.1: Vergleichende Darstellung der ATR-IR- und Raman Spektren des Substrates (Polyesterfolie) unter Angabe der identifizierten Schwingungen.	57
Abbildung 4.2: Vergleich der ermittelten KBr-IR- und Raman Spektren des TiO ₂ unter Angabe der identifizierten Schwingungen.....	59
Abbildung 4.3: TEM-Aufnahmen der TiO ₂ -Nanopartikel.	61
Abbildung 4.4: Darstellung der Partikelgrößenbestimmung der TiO ₂ -Nanopartikel.	62
Abbildung 4.5: ATR-IR-Spektren des hochviskosen Glanzlackes (blau), HDDA (orange) und TPGDA (grün).	63
Abbildung 4.6: RFA-Spektrum einer Punktmessung des ausgehärteten hochviskosen Glanzlackes unter Angaben der identifizierten Signale.	64
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Herstellung des Farbstoffes Lumogen® F305 rot.	69
Abbildung 5.2: Photographie der durchgeführten Löslichkeitsversuche des Farbstoffes Lumogen® F305 rot in unterschiedlichen Lösemitteln.....	71
Abbildung 5.3: Photographie der Löslichkeit des Farbstoffes in dem polymeren System.	71
Abbildung 5.4: Photographie der Löslichkeitsversuche des Farbstoffes Lumogen® F305 rot in den bekannten Bestandteilen der Glanzlacke.	72
Abbildung 5.5: UV-VIS-Spektren des Farbstoffes Lumogen® F305 rot in unterschiedlichen Lösemitteln.....	73
Abbildung 5.6: Hypso- und bathochrome Verschiebungen des Extinktionsmaximums in unterschiedlichen Lösemitteln.....	74

Abbildung 5.7: UV-VIS-Spektren des Farbstoffes in unterschiedlichen Konzentrationen in der polymeren Matrix im Vergleich zu einer Blindprobe ohne Farbstoff.	75
Abbildung 5.8: Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs in Aceton. Anregungswellenlänge 560 nm, OD2-Filter, SchlitzEinstellung 2 nm.....	76
Abbildung 5.9: Photographie zur Verdeutlichung der Problematik bei der Herstellung eines geeigneten <i>KBr</i> -Presslings (Intensive Einfärbung trotz starker Verdünnung mit <i>KBr</i>)....	77
Abbildung 5.10: <i>KBr</i> -IR-Spektrum des Farbstoffs <i>Lumogen</i> [®] <i>F305 rot</i> mit Angaben zu den identifizierten Schwingungen nach GRIFFINI ET AL. [123].	78
Abbildung 5.11: ATR-IR-Spektrum von <i>Lumogen</i> [®] <i>F305 rot</i> ($c = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) in der polymeren Matrix.....	79
Abbildung 5.12: ¹ H-NMR-Spektrum von <i>Lumogen</i> [®] <i>F305 rot</i>	80
Abbildung 5.13: Herstellungsschema der polymeren Systeme mit <i>Lumogen</i> [®] <i>F305 rot</i> zur Herstellung der monolagigen Schichtsysteme.....	81
Abbildung 5.14: Herstellung einer Lackformulierung mit dem Farbstoff <i>Lumogen</i> [®] <i>F305 rot</i>	82
Abbildung 5.15: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer transparenten und einer eingefärbten Lackschicht	85
Abbildung 5.16: Lichtmikroskopische Aufnahme einer 15 μm -Rakel Schicht mit 2000 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ <i>Lumogen</i> [®] <i>F305 rot</i> zur Verdeutlichung der Schattenbildung aufgrund der Ablösung der Schicht von dem Substrat.	87
Abbildung 5.17: REM-Aufnahmen der verwendeten Vergrößerungen der 10 μm -Rakel Schicht.	91
Abbildung 5.18: Schicht 1 der 30 μm -Rakel Schicht mit und ohne Farbstoff sowie eine REM-Aufnahme.....	93
Abbildung 5.19: REM-Aufnahme der Schicht 2 des 15 μm -Rakel Systems.....	94
Abbildung 5.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen der eingebetteten Schichten unter UV-Licht Einwirkung bei einer 1000fachen Vergrößerung bei unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen.	97
Abbildung 5.21: Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen der Kalibrationsreihe des Multischichtsystems der 50 μm -Rakel bei einer 1000fachen Vergrößerung.....	99
Abbildung 5.22: Lichtmikroskopische Aufnahme einer 3 x 50 μm Rakel Schicht unter UV-Licht bei einer 1000fachen Vergrößerung.....	101
Abbildung 5.23: REM-Aufnahme der Einlagerung von Diamanten der verwendeten Politursuspension.....	103
Abbildung 5.24: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie des schichtdickenabhängigen Multischichtsystems des 50 μm -Rakel bei unterschiedlichen Vergrößerungen.....	104

Abbildung 5.25: Photographie des Aufbaus zur Schichtdickenbestimmung mittels UV-VIS-Spektroskopie.	106
Abbildung 5.26: UV-VIS Spektren des konzentrationsabhängigen Polymersystems zur Erprobung des linearen Bereichs der Methode.	107
Abbildung 5.27: Kalibrationsgerade des konzentrationsabhängigen Schichtsystems bei einer Extinktion von $E = 581.1 \text{ nm}$	108
Abbildung 5.28: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der $15 \mu\text{m}$ -Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von $E = 581.2 \text{ nm}$. ..	109
Abbildung 5.29: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der $50 \mu\text{m}$ -Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von $E = 581.2 \text{ nm}$. ..	110
Abbildung 5.30: Schema zur Herstellung polymere Systeme mit einem flüssigen Füllstoff (Öl-Standard) und dem Farbstoff <i>Lumogen[®] F305 rot</i>	112
Abbildung 5.31: Ausschnitte der UV-VIS-Spektren der Füllstoffhaltigen Proben ($20 \mu\text{m}$ -Rakel, $\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ von $400 \text{ nm} - 700 \text{ nm}$ in 0.1 nm Schritten.	113
Abbildung 5.32: Photographie des verwendeten Folienprobenhalters für die Fluoreszenz-Spektroskopie.	115
Abbildung 5.33: Fluoreszenzspektren des $15 \mu\text{m}$ -Rakel Multischichtverfahrens in einem Wellenlängenbereich von $590 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$	116
Abbildung 5.34: Kalibrationsgerade der Fluoreszenz-Analyse des Multischichtsystems der $15 \mu\text{m}$ -Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\text{®}} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Emission von $E = 613 \text{ nm}$	116
Abbildung 6.1: Allgemeine schematische Darstellung des Ansatzprozesses für die Herstellung eines Lackkonzentrats mit einem festen (nanopartikulären) Füllstoff.	121
Abbildung 6.2: Darstellung der ablaufenden Dispersionsschritte zur Herstellung eines Lackkonzentrates mit dem nanopartikulären Füllstoff Titandioxid.	121
Abbildung 6.3: Darstellung der ablaufenden Dispersionsschritte zur Herstellung einer Lackverdünnung mit dem nanopartikulären Füllstoff Titandioxid.	123
Abbildung 6.4: Herstellungsprozess für Lackformulierungen mit nanopartikulären Titandioxid.	124
Abbildung 6.5: Ablaufschema der Präparation sowie der Homogenitätsüberprüfung mittels μRFA	126
Abbildung 6.6: Schematischer Ablauf der Bestimmung der Flokkulatanzahl und -größe mittels digitaler Bildbearbeitung.	127
Abbildung 6.7: Aufnahme von Pyrit (FeS_2) zur Überprüfung der Bestimmungsmethode der Flokkulatgröße.	127
Abbildung 6.8: Vergleichende Darstellung der <i>Feret</i> -Durchmesser der 17 in Abbildung 6.7 c) dargestellten Partikel.	128

Abbildung 6.9: RFA-Spektrum eines Aufschlussrückstands nach dem trocken.	134
Abbildung 6.10: Darstellung der Erprobung unterschiedlicher Heizraten und Endtemperaturen der TGA-Rückstandsanalyse titanhaltiger Polymerproben und Blindproben.....	135
Abbildung 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Lackschicht mit nanopartikulärem Titandioxid ($\omega(\text{Ti}) = 2 \text{ Gew}\%$) und <i>DISPERBYK-2009</i> bei einer 1000fachen Vergrößerung.....	138
Abbildung 6.12: Gegenüberstellung der relativen Standardabweichungen sowie der Flokkulanzahl der unterschiedlichen getesteten Additivgruppen titanhaltiger Lackformulierungen.....	139
Abbildung 7.1: Strukturformeln der verwendeten <i>silane coupling agents</i> a) 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) und b) Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES).	142
Abbildung 7.2: Darstellung der Anknüpfungsmöglichkeiten beider <i>silan coupling agents</i> . a) Oberflächenmodifikation mit APTMS und b) Oberflächenmodifikation mit IPTES. (vgl. ZHAO ET AL. [142])	142
Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der notwendigen Schritte der Oberflächenmodifikation.	143
Abbildung 7.4: Aufbau der Rückflussapparatur.....	143
Abbildung 7.5: Thermogramme des oberflächenmodifizierten TiO_2 -Nanopulvers.	146
Abbildung 7.6: Thermogramme des oberflächenmodifizierten Al_2O_3 -Nanopulvers.....	148
Abbildung 7.7: Thermogramme der oberflächenmodifizierten T21 Nanopartikel (< 21 nm). 150	
Abbildung 7.8: IR-Spektren von <i>KBr</i> -Presslingen des TiO_2 -Nanopulvers vor und nach der Modifizierung.....	151
Abbildung 7.9: IR-Spektren von <i>KBr</i> -Presslingen des Al_2O_3 -Nanopulvers.....	152
Abbildung 7.10: Ramanspektren des TiO_2 -Nanopulvers mit und ohne Oberflächenmodifizierung.	154
Abbildung 7.11: Ramanspektren des Al_2O_3 -Nanopulvers mit und ohne Oberflächenmodifizierung.	155
Abbildung 7.12: Festkörper-NMR Spektren der IPTES oberflächenmodifizierten Nanopartikel.	157
Abbildung 7.13: Gegenüberstellung der erhaltenen RFA-Spektren des Al_2O_3 -Nanopulvers mit und ohne Oberflächenmodifizierung.	159
Abbildung 7.14: Darstellung der Thermogramme von Titandioxid und TiO_2 T805.....	162
Abbildung 7.15: Darstellung der Thermogramme von Aluminiumoxid und AluC805.	163
Abbildung 7.16: IR-Spektren von <i>KBr</i> -Presslingen des TiO_2 -Nanopulvers und des TiO_2 T805.	164

Abbildung 7.17: IR-Spektren von <i>KBr</i> -Presslingen des Al_2O_3 -Nanopulvers und des AluC805.	165
Abbildung 7.18: Ramanspektren des TiO_2 -Nanopulvers und des TiO_2 T805.....	166
Abbildung 7.19: Ramanspektren des unmodifizierten Al_2O_3 -Nanopulvers und des AluC805.	167
Abbildung 7.20: Festkörper-NMR Spektren von TiO_2 T805 und AluC805.	168
Abbildung 7.21: Größenbestimmung der Nanopartikel des TiO_2 T805.	171
Abbildung 7.22: Präparationsschema für Lackformulierungen mit nanopartikulärem Aluminiumoxid.....	173
Abbildung 7.23: Graphische Darstellung der verwendeten Mikrowellenaufschlussprogramme für die Bestimmung der Elementkonzentration in den titan- und aluminiumhaltigen Lackformulierungen.....	179
Abbildung 7.24: Lichtmikroskopische Aufnahmen der eingebetteten Schichten auf der Polyesterfolie.....	181
Abbildung 7.25: Zusammenfassende Darstellung der ermittelten RSD-Werte sowie der detektierten Flokkulatanzahl der oberflächenmodifizierten und unmodifizierten TiO_2 - und Al_2O_3 -Nanopulver.	184
Abbildung 8.1: Darstellung der unterschiedlichen Herangehensweisen für die Herstellung polymerer Referenzmaterialien mit einem hohen nanopartikulären Füllstoffanteil.	185
Abbildung 8.2: Darstellung der relativen Standardabweichung und der Flokkulatanzahl des Up-Scaling-Verfahrens.....	186
Abbildung 8.3: Darstellung der gemessenen Dichten unterschiedlicher Lackformulierungen	189
Abbildung 8.4: Darstellung der relativen Standardabweichungen der μRFA - Elementverteilungsbilder für titanhaltige Schichten mit $\omega(\text{Ti}) = 2\%$	190
Abbildung 8.5: Darstellung der relativen Standardabweichungen der $\text{Ti-}\mu\text{RFA}$ - Elementverteilungsbilder zur Optimierung des Dispersionsprozesses.	192
Abbildung 8.6: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht mit $\omega(\text{Ti}) = 10\%$ mit einem $30\ \mu\text{m}$ -Rakel appliziert.	193
Abbildung 8.7: Darstellung des Präparationsschemas für die Herstellung von eisenhaltigen Lackformulierungen mit dem nanopartikulären Füllstoff Eisen(III)-oxid.	199
Abbildung 8.8: Darstellung der relativen Standardabweichung in % (weiße Zahlen) der μRFA Fe-Elementverteilungsbilder der applizierten 2 Gew% und 4 Gew% Eisenlackschichten.	200
Abbildung 8.9: Übersicht über weitere Möglichkeiten zu Identifizierung von Flokkulaten in einer applizierten Lackschicht.	201

Abbildung 8.10: Lichtmikroskopische Aufnahme der 10 μm -Rakel Schicht mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ bei einer 30fachen Vergrößerung	202
Abbildung 8.11: Durchlichtmikroskopie Aufnahmen der 10 μm -Rakel Lackschichten auf HDDA-Basis bei einer 50fachen Vergrößerung.	203
Abbildung 8.12: Lichtmikroskopische Aufnahme der 15 μm -Rakel Schicht mit $\omega(\text{Fe}) = 2\%$ bei einer 30fachen Vergrößerung.	203
Abbildung 8.13: Darstellung der ermittelten Viskositäten für eisenhaltige Lackformulierungen.	204
Abbildung 8.14: Darstellung der ermittelten Viskositäten unterschiedlicher Mischungsverhältnisse des niederviskosem zum hochviskosen Glanzlack ($n = 3$) unter Angabe der zweifachen Standardabweichung.....	205
Abbildung 8.15: Photographie der modifizierten UV-Kammer zur verbesserten Aushärtung farbiger Schichten mit einer Schichtdicke $> 10 \mu\text{m}$	206
Abbildung 8.16: Vergleichende Darstellung der RSD-Werte und der Flokkulatanzahl einer 2 Gew%igen Eisenschicht nach dem Standardverfahren und dem Direktverfahren (Variante III).	210
Abbildung 8.17: Darstellung des farblichen Unterschied des un- und des modifizierten Eisen(III)-oxids (v.l.n.r.).....	211
Abbildung 8.18: Darstellung der Thermogramme des Fe_2O_3 -Nanopulvers vor und nach der Modifizierung.....	212
Abbildung 8.19: IR-Spektren von <i>KBr</i> -Presslingen des Fe_2O_3 -Nanopulvers vor und nach der Modifizierung.....	213
Abbildung 8.20: Absorptionsspektren der XANES-Testmessung von Multilackschichten. ..	221
Abbildung 9.1: Schematische Darstellung des Ablaufs einer Validierung. [166].....	225
Abbildung 9.2: Darstellung der Anforderungen an die Prüfmethode, die während der Validierung zu berücksichtigen sind.....	225
Abbildung 9.3: Kalibrationsgeraden für die Emissionslinien Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.	229
Abbildung 9.4: Residuen-Plot für die Emissionslinie Al 394.401 nm.....	230
Abbildung 9.5: Darstellung der ermittelten Kalibrationsgeraden des Standardadditionsverfahrens.	231
Abbildung 9.6: Darstellung des ermittelten und eingesetzten Aluminium- bzw. Eisen-Gehaltes für die 1 %igen Polymerproben mittels einer externen Kalibration.	232
Abbildung 9.7: Darstellung des ermittelten und eingesetzten Aluminium bzw. Eisen-Gehalts für die 2 %igen Polymerproben mittels einer externen Kalibration.	232
Abbildung 9.8: Darstellung der ermittelten und eingesetzten Aluminium- bzw. Eisen-Menge für die 2 %igen Polymerproben mittels des Standardadditionsverfahrens.	233

Abbildung 9.9: Graphische Darstellung der Wiederfindungsfunktion für Al 394.401 nm.	235
Abbildung 9.10: Graphische Darstellung der Wiederfindungsfunktion für Fe 261.187 nm. .	235
Abbildung 9.11: Detaillierte Darstellung der Einflüsse auf die Eingangsgrößen für die Bestimmung einer Modellgleichung zur Bestimmung der Messunsicherheit nach dem GUM-Verfahren. (vgl. Stein [171]).....	236
Abbildung 9.12: Graphische Darstellung einer Mittelwertregelkarte.	238
Abbildung 12.1: Vergleich der ermittelten <i>KBr</i> -IR- und Raman Spektren des Al ₂ O ₃	I
Abbildung 12.2: Vergleich der ermittelten <i>KBr</i> -IR- und Raman Spektren des Fe ₂ O ₃	I
Abbildung 12.3: Darstellung der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit der mittels TEM bestimmten Größenverteilung des Al ₂ O ₃ -Nanopulvers. (Grundgesamtheit: 100).....	I
Abbildung 12.4: Darstellung der Größenverteilung und der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit des mittels TEM bestimmten Fe ₂ O ₃ -Nanopulvers. (Grundgesamtheit: 149).....	II
Abbildung 12.5: IR-Spektren des niederviskosen Glanzlackes (blau), HDDA (orange) und TPGDA (grün).	II
Abbildung 12.6: RFA-Spektrum einer Punktmessung des ausgehärteten hochviskosen Glanzlackes.....	II
Abbildung 12.7: <i>KBr</i> -IR-Spektrum des Farbstoffes der Fa. TCI mit Angaben zu den identifizierten Schwingungen nach GRIFFINI ET AL. [123].	III
Abbildung 12.8: LC-MS-Spektrum des Lumogen® F305 rot mit Identifikation der Signale +H und +Na.	III
Abbildung 12.9: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 15 µm-Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\circledR} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von E= 581.2 nm.	IV
Abbildung 12.10: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 15 µm-Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\circledR} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von E= 581.2 nm.	IV
Abbildung 12.11: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 50µm-Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\circledR} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von E= 581.2 nm.	V
Abbildung 12.12: Kalibrationsgerade der UV-VIS-Analyse des Multischichtsystems der 50µm-Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\circledR} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Extinktion von E= 581.2 nm.	V
Abbildung 12.13: Kalibrationsgerade der Fluoreszenz-Analyse des Multischichtsystems der 15 µm-Rakel ($\beta(\text{Lumogen}^{\circledR} \text{ F305 rot}) = 3000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Emission von E = 613 nm.	V

Abbildung 12.14: Kalibrationsgerade der Fluoreszenz-Analyse des Multischichtsystems der 15 μm -Rakel β (Lumogen[®] F305 rot) = 3000 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) bei einer Emission von $E = 613 \text{ nm}$VI

Abbildung 12.15: Darstellung der Größenverteilung und der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit der mittels TEM bestimmten TiO_2 P25 Nanopartikel (Evonik) (Grundgesamtheit: 100).VII

Abbildung 12.16: Festkörper-NMR Spektren der APTMS oberflächenmodifizierten Nanopartikel.VII

Abbildung 12.17: Darstellung der Normalverteilung, der absoluten und kumulierten Häufigkeit der mittels TEM bestimmten Größenverteilung des AEROXIDE[®] AluC805 (Evonik) (Grundgesamtheit: 100).VII

Abbildung 12.18: Modifizierter Herstellungsprozess für Lackformulierungen mit nanopartikulären Titandioxid.VIII

Abbildung 12.19: Thermogramme des oberflächenmodifizierten TiO_2 -Nanopulvers. (Kapitel 8).....IX

Abbildung 12.20: IR-Spektren von *KBr*-Presslingen des TiO_2 -Nanopulvers vor und nach der Modifizierung.....IX

Abbildung 12.21: Residuen-Plot für die Emissionslinie Fe 261.187 nm.....XIII

Abbildung 12.22: Mittelwert Regelkarte für die Emissionslinie Fe 261.187 nm. XV

Abbildung 12.23: Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Messunsicherheit nach dem Nordtest- Report. (vgl. STEIN [172]) XVI

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Übersicht über ausgewählte Referenzmaterialien (zertifiziert, matrixangepasst und <i>inhouse</i>)	15
Tabelle 3.2: Übersicht über Referenzmaterialien auf Basis des UV-strahlenhärtenden Acryatlacks (vgl. Stein [32]).....	16
Tabelle 3.3: Übersicht über die allgemeinen und physikalischen Eigenschaften von α - und γ - Al_2O_3 . [72] [73] [74] [75] [76].....	35
Tabelle 3.4: Übersicht über die allgemeinen und physikalischen Eigenschaften von α - und γ - Fe_2O_3 . [72] [73] [79] [80] [81].....	36
Tabelle 3.5: Übersicht über die allgemeinen und physikalischen Eigenschaften der drei Kristallmodifikationen von TiO_2 . [32] [72] [83]	37
Tabelle 4.1: Überblick über die zu charakterisierenden Ausgangsstoffe mit Angaben des jeweiligen Anwendungsgebietes und den genutzten Analysemethoden.	54
Tabelle 4.2: Bestimmung der Elementzusammensetzung der verwendeten nanopartikulären Füllstoffe mittels RFA, REM-EDX und ICP-OES.....	60
Tabelle 4.3: Übersicht über die theoretische Stöchiometrie der analysierten oxidischen Füllstoffe.....	60
Tabelle 4.4: Bestimmte Partikelgröße der verwendeten nanopartikulären Füllstoffe mittels TEM-Analyse.....	62
Tabelle 4.5: Zuordnung der in Abbildung 4.5 identifizierten Schwingungen von HDDA und TPGDA nach LIU ET AL. [120].	63
Tabelle 4.6: Quantifizierung der REM-EDX-Analysen, nach dem Fundamentalparametermodell, des hochviskosen Glanzlacks.	65
Tabelle 5.1: Allgemeine Eigenschaften des verwendeten organischen Farbstoffs <i>Lumogen</i> [®] <i>F305 rot</i> . [121].....	70
Tabelle 5.2: Ermittelten Wellenlängenmaxima des Farbstoffs in unterschiedlichen Lösemitteln.....	74
Tabelle 5.3: Zuordnung der in der ¹ H-NMR gefundenen Peaks mit Angaben der Protonen sowie der Kopplungskonstanten.	81
Tabelle 5.4: Ermittelte Schichtdicken der 10 μm -Rakel Schichten bei einer 1000fachen Vergrößerung mittels digitaler Lichtmikroskopie.	86
Tabelle 5.5: Ermittelte Schichtdicken der 15 μm -Rakel Schichten bei einer 1000fachen Vergrößerung mittels digitaler Lichtmikroskopie.	87
Tabelle 5.6: Ermittelte Schichtdicken der 30 μm -Rakel Schichten bei einer 1000fachen Vergrößerung mittels digitaler Lichtmikroskopie.	88
Tabelle 5.7: Darstellung der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten (VK) über alle Schichten der beiden Systeme. (n = 500).....	89

Tabelle 5.8: Darstellung der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten (VK) der jeweils ersten Schicht einer jeden Rakelgröße für das transparente und das eingefärbte Polymer. (für alle Proben n = 100).....	89
Tabelle 5.9: Übersicht über die verwendeten Vergrößerungen, sowie der Anzahl der Aufnahmen und der Messpunkte je Aufnahme zur Untersuchung des Einflusses des Vergrößerungsfaktors.	91
Tabelle 5.10: Übersicht über die erhaltenen Schichtdicken mittels REM-Analyse bei unterschiedlichen Vergrößerungen.....	92
Tabelle 5.11: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der jeweils fünf Schichten der unterschiedlichen Rakelgröße nach ausmessen der REM-Aufnahmen.	92
Tabelle 5.12: Ermittelte Verfahrensvariationskoeffizienten der jeweils ersten Schicht einer jeden Rakelgröße für das transparente Schichtsystem mittels REM und Lichtmikroskopie (LM). (n = 100 je Schicht).....	94
Tabelle 5.13: Übersicht über die hergestellten Schichten mit einer variablen Konzentration des Farbstoffs für die Erstellung einer Kalibrationsreihe.	95
Tabelle 5.14: Übersicht über die theoretisch erhaltenen Schichtdicken der Multischichten der 15 μm -Rakel zur Erstellung einer Kalibrationsreihe, für die Bestimmung der Schichtdicke mittels UV-VIS-Spektroskopie.....	96
Tabelle 5.15: Übersicht über die theoretisch erhaltenen Schichtdicken der Multischichten der 50 μm -Rakel zur Erstellung einer Kalibrationsreihe, für die Bestimmung der Schichtdicke mittels UV-VIS-Spektroskopie.....	96
Tabelle 5.16: Ermittelte Schichtdicken der konzentrationsabhängigen Kalibrationsproben (20 μm -Rakel) nach der lichtmikroskopischen Analyse. (n = 100 Messpunkte je Schicht)	97
Tabelle 5.17: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der konzentrationsabhängigen Kalibrationsproben (20 μm -Rakel) nach der lichtmikroskopischen Analyse unter UV-Licht (n = 100 Messpunkte je Schicht).....	98
Tabelle 5.18: Übersicht über die aus den Weißlicht mikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Schichtdicken des Multischichtsystems der 15 μm -Rakel.....	99
Tabelle 5.19: Übersicht über die aus den Weißlicht mikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Schichtdicken des Multischichtsystems der 50 μm -Rakel	99
Tabelle 5.20: Übersicht über die aus den UV-Licht mikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Schichtdicken des Multischichtsystems der 15 μm -Rakel.....	100
Tabelle 5.21: Übersicht über die aus den UV-Licht mikroskopischen Aufnahmen gewonnenen Schichtdicken des Multischichtsystems der 50 μm -Rakel.....	100

Tabelle 5.22: Übersicht über die Schichtdicke an zehn Messpunkten zwischen den unter UV-Licht sichtbaren Grenzflächen zur Überprüfung einer möglichen An- bzw. Ablösung der darunterliegenden Schicht.	101
Tabelle 5.23: Übersicht über die verwendeten Vergrößerungen für die Aufnahme der REM-Bilder die für die Ermittlung der Schichtdicke verwendet wurden.	102
Tabelle 5.24: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der rasterelektronenmikroskopischen Analyse für das konzentrationsabhängige Schichtsystem (20 μm -Rakel; n = 100 Messpunkte je Schicht).....	104
Tabelle 5.25: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der rasterelektronenmikroskopischen Analyse für das schichtdickenabhängige Schichtsystem der 15 μm -Rakel. (n = 100 Messpunkte je Schicht).....	105
Tabelle 5.26: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der rasterelektronenmikroskopischen Analyse für das schichtdickenabhängige Schichtsystem der 50 μm -Rakel. (n = 100 Messpunkte je Schicht).....	105
Tabelle 5.27: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Festkörperanalyse mittels UV-VIS-Spektroskopie.	108
Tabelle 5.28: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Festkörperanalyse mittels UV-VIS-Spektroskopie nach DIN 32645 [118] mit P = 95 % und k = 3 der konzentrationsabhängigen Schichtsysteme.....	111
Tabelle 5.29: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der füllstoffhaltigen Schichten (n = 100 Messpunkte je Schicht).....	113
Tabelle 5.30: Übersicht der nach Gleichung 5.5 berechneten Schichtdicke der mittels UV-VIS-Spektroskopie analysierten füllstoffhaltigen Proben. (n = 3).....	114
Tabelle 5.31: Übersicht über die bestimmten Schichtdicken mittels Fluoreszenzspektroskopischer-Analyse. (n = 1).....	117
Tabelle 6.1: Erprobte Netz- und Dispergieradditive, die durch eine sterische Stabilisierung zu einer Verbesserung der Verteilung des nanopartikulären Titandioxids beitragen.	125
Tabelle 6.2: Erprobte Netz- und Dispergieradditive, die durch eine Kombination aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung zu einer Verbesserung der Verteilung des Füllstoffes beitragen.....	125
Tabelle 6.3: Erprobte Netz- und Dispergieradditive, die speziell für Pigmentkonzentrate entwickelt wurden.....	125
Tabelle 6.4: μRFA Ti-Elementverteilungsbild von $\omega(\text{Ti}) = 2 \text{ Gew}\%$ mit dem Netz- und Dispergieradditiv <i>DISPERBYK-111</i>	129
Tabelle 6.5: μRFA Ti-Elementverteilungsbilder, $\omega(\text{Ti}) = 2 \text{ Gew}\%$, RSD-Werte sowie die Flokkulanzahl und -größe von drei Netz- und Dispergieradditiven, deren Wirkungsweise auf einer sterischen Stabilisierung beruhen.....	130

Tabelle 6.6: μ RFA Ti-Elementverteilungsbilder, $\omega(\text{Ti}) = 2$ Gew%, RSD-Werte sowie die Flokkulanzahl und –größe von zwei Netz- und Dispergieradditiven, deren Wirkung auf einer sterischen Stabilisierung beruht.	131
Tabelle 6.7: μ RFA Ti-Elementverteilungsbilder von drei Netz- und Dispergieradditiven, deren Wirkung auf einer Kombination aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung beruht.	132
Tabelle 6.8: μ RFA Ti-Elementverteilungsbilder von Additiven für die Pigmentkonzentratherstellung.....	133
Tabelle 6.9: Bestimmung der Elementgehalte der TG-Rückstände mittels REM-EDX.	136
Tabelle 6.10: Übersicht der Ergebnisse der TGA-Rückstandsanalysen titanhaltiger Proben.	136
Tabelle 6.11: Schichtdickenbestimmung mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen der applizierten Titan-Monoschichten.	138
Tabelle 7.1: Masseneffizienz des modifizierten TiO_2 -Nanopulvers nach der Trocknung.	144
Tabelle 7.2: Masseneffizienz der modifizierten Al_2O_3 -Nanopulver nach der Trocknung.	145
Tabelle 7.3: Übersicht über die Gewichtsverluste ab 300 °C der TGA-Messung der TiO_2 -Nanopartikel.	147
Tabelle 7.4: Übersicht über die Gewichtsverluste ab 300 °C der TGA-Messung der Al_2O_3 -Nanopartikel.	148
Tabelle 7.5: Übersicht der mittels RFA ermittelten Elementkonzentrationen des unmodifizierten und oberflächenmodifizierten TiO_2 -Nanopulvers.	158
Tabelle 7.6: Übersicht der mittels RFA ermittelten Elementkonzentrationen des unmodifizierten und oberflächenmodifizierten Al_2O_3 -Nanopulvers.....	158
Tabelle 7.7: Übersicht der mittels REM-EDX bestimmten Elementkonzentrationen des TiO_2 -Nano-pulvers.	161
Tabelle 7.8: Übersicht der mittels REM-EDX bestimmten Elementkonzentrationen des Al_2O_3 -Nano-pulvers.	161
Tabelle 7.9: Ermittelte Elementkonzentrationen des TiO_2 T805 und des AluC805 mittels REM-EDX und RFA.	168
Tabelle 7.10: Übersicht über die Ergebnisse der XRD-Größenbestimmungsanalyse.	170
Tabelle 7.11: Übersicht der Ergebnisse der XRD-Größenbestimmungsanalyse.	170
Tabelle 7.12: Bestimmung der Partikelgröße des TiO_2 T805 und des AluC805 mittels der TEM-Analyse. (Grundgesamtheit: 100).	171
Tabelle 7.13: Übersicht der verwendeten Dispersionszeiten für die Präparation der aluminiumhaltigen Lackformulierungen.	174
Tabelle 7.14: Darstellung der erhaltenen μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder für die polymeren Schichten mit unmodifiziertem TiO_2 -Nanopulver sowie dem TiO_2 T805.	175

Tabelle 7.15: Darstellung der erhaltenen μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder für die polymeren Schichten mit oberflächenmodifizierten TiO_2 -Nanopulver.....	176
Tabelle 7.16: Darstellung der erhaltenen Elementverteilungsbilder für polymere Schichten mit unmodifiziertem Al_2O_3 -Nanopulver sowie dem AluC805.....	177
Tabelle 7.17: Darstellung der erhaltenen Elementverteilungsbilder für polymere Schichten mit oberflächenmodifiziertem Al_2O_3 -Nanopulver.....	178
Tabelle 7.18: Gegenüberstellung des theoretischen und ermittelten Titangehalts in der Verdünnung.....	180
Tabelle 7.19: Gegenüberstellung des theoretischen und ermittelten Aluminiumgehalts in der Verdünnung.....	180
Tabelle 7.20: Übersicht über die ermittelten Schichtdicken der applizierten Schichten mit den oberflächenmodifizierten und den unmodifizierten Nanopartikeln. (n = 100 je Schicht).	181
Tabelle 8.1: Darstellung der μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder der Schichten $\omega(\text{Ti}) = 2 \%$ und $\omega(\text{Ti}) = 4 \%$	187
Tabelle 8.2: Übersicht über die ermittelten Kennzahlen für Lackformulierungen mit nanopartikulären Titandioxid als Füllstoff.....	189
Tabelle 8.3: μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder der Lackformulierung mit $\omega(\text{Ti}) = 5 \%$, die mit einer 10 μm , 15 μm und 30 μm Rakel auf eine Polyesterfolie appliziert wurden.	193
Tabelle 8.4: μ RFA-Ti-Elementverteilungsbilder der Lackformulierung mit $\omega(\text{Ti}) = 10 \%$, die mit einer 10 μm , 15 μm und 30 μm Rakel auf eine Polyesterfolie appliziert wurden. ...	194
Tabelle 8.5: Darstellung der erhaltenen Ti- μ RFA-Elementverteilungsbild der unterschiedlichen Direktansatzverfahren.....	195
Tabelle 8.6: Übersicht über die Gewichtsverluste während der TGA-Messung; bei $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ für das mit APTMS und das industriell modifizierte TiO_2	196
Tabelle 8.7: Elementverteilungsbilder der polymeren Schichten mit den APTMS modifizierten Titandioxid-Nanopartikeln (A- TiO_2) und den industriell-modifizierten T805 Titandioxid.	197
Tabelle 8.8: Darstellung der erhaltenen μ RFA Fe-Elementverteilungsbilder für eisenhaltige Schichten nach dem Standardverfahren mit $\omega(\text{Fe}) = 2 \%$ und $\omega(\text{Fe}) = 4 \%$	200
Tabelle 8.9: Ermittelte Kennzahlen für eisenhaltige Lackformulierungen.	202
Tabelle 8.10: Übersicht der hergestellten Lackschichten mit verschiedenen Oberflächenadditiven.	207
Tabelle 8.11: Übersicht über die RSD-Werte in % der getesteten Netz- und Dispergieradditive für eisenhaltige Schichten.	208

Tabelle 8.12: Übersicht über die angefertigten Lackansätze zur Optimierung der Additiveinsatzmenge sowohl des Netz- und Dispergieradditivs als auch des Oberflächenadditivs.	209
Tabelle 8.13: Übersicht über die erhaltenen μ RFA-Ergebnisse der Fe-Elementverteilungsbilder bei einer Variation der Einsatzmenge des Oberflächenadditivs <i>BYK-410</i>	209
Tabelle 8.14: Übersicht über die Einwaagen und Ausbeuten der Oberflächenmodifizierung des Fe_2O_3 -Nanopulvers.	211
Tabelle 8.15: Bestimmung der Elementzusammensetzung mittels RFA des Fe_2O_3 -Nanopulvers vor und nach der Modifizierung.	214
Tabelle 8.16: Darstellung der μ RFA Fe-Elementverteilungsbilder von un- und oberflächenmodifiziertem Fe_2O_3 -Nanopulver.....	214
Tabelle 8.17: Ermittelte Elementkonzentrationen von titanhaltigen Lackformulierungen.....	216
Tabelle 8.18: Analytgehalte der eisenhaltigen Lackformulierungen mittels ICP-OES.	217
Tabelle 8.19: Schichtdickenbestimmung ausgewählter Schichten titanhaltiger Lackformulierungen.....	218
Tabelle 8.20: Schichtdickenbestimmung ausgewählter Schichten eisenhaltiger Lackformulierungen.....	218
Tabelle 8.21: Übersicht der relativen Standardabweichungen der LA-ICP-MS-Messungen.	219
Tabelle 8.22: RSD-Werte der Ti- μ RFA-Mappings der Lackschichten der Kalibrationsproben.	219
Tabelle 8.23: Ergebnisse der Homogenitätsüberprüfung hochkonzentrierter eisenhaltiger Lackschichten.	221
Tabelle 9.1: Darstellung der Messdaten zur Prüfung der Varianzhomogenität für die Emissionslinie Al 394.401 nm ($f_1 = f_2 = n - 1 = 2$, $\alpha = 95 \%$).	227
Tabelle 9.2: Darstellung der Messdaten zur Prüfung der Varianzhomogenität für die Emissionslinie Fe 261.187 nm ($f_1 = f_2 = n - 1 = 2$, $\alpha = 95 \%$).	228
Tabelle 9.3: Kenndaten der linearen Regression für die Emissionslinie von Aluminium 394.401 nm und Eisen 261.187 nm.	228
Tabelle 9.4: Kenndaten der quadratischen Regression für die Emissionslinie von Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.....	229
Tabelle 9.5: Messdaten zur Bestimmung der Varianzhomogenität der erstellten Kalibrationen mittels des Standardadditionsverfahrens ($f_1 = f_2 = n - 1 = 2$, $\alpha = 95 \%$).	230
Tabelle 9.6: Übersicht über die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Kalibrations- und Leerwertmethode.	234

Tabelle 9.7: Bestimmung der Unsicherheiten am Beispiel einer 1%igen Fe-Aufschlusslösung bei der Wellenlänge 261.187nm.	237
Tabelle 9.8: Bestimmung der kombinierten Messunsicherheit am Beispiel einer 1 %igen Fe-Aufschlusslösung bei der Wellenlänge 261.187nm.	237
Tabelle 9.9: Darstellung der systematischen und zufälligen Abweichungen.	238
Tabelle 12.1: Übersicht der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten der Schichten 1 – 5 einer jeden Rakelgröße für das transparente Polymer mit der lichtmikroskopischen Analyse. (n = 100).....	III
Tabelle 12.2: Übersicht der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten der Schichten 1 – 5 einer jeden Rakelgröße für das rot eingefärbte Polymer mit der lichtmikroskopischen Analyse. (n = 100).....	IV
Tabelle 12.3: Übersicht der ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten der Schichten 1 – 5 einer jeden Rakelgröße der REM-Analyse des transparenten Polymers. (n = 100).....	IV
Tabelle 12.4: Bestimmung der RSD-Werte für die Ermittlung der Messunsicherheit der μ RFA-Elementverteilungsbilder für $\omega(\text{Ti}) = 2 \%$	VI
Tabelle 12.5: Bestimmung der RSD-Werte für die Ermittlung der Messunsicherheit der μ RFA-Elementverteilungsbilder für $\omega(\text{Al}) = 1 \%$	VI
Tabelle 12.6: Bestimmung der RSD-Werte für die Ermittlung der Messunsicherheit der μ RFA-Elementverteilungsbilder für $\omega(\text{Fe}) = 2 \%$	VI
Tabelle 12.7: Ermittelten relativen Standardabweichungen der $\omega(\text{Ti}) = 2 \%$ und $\omega(\text{Ti}) = 4 \%$ mit dem 10 μm - Rakel mit Angabe der Flokkulatanzahl und -größe.....	VIII
Tabelle 12.8: Partikelgrößenbestimmung der unmodifizierten und der APTMS oberflächenmodifizierten Titandioxid-Nanopartikel mittels TEM und XRD.	IX
Tabelle 12.9: Übersicht der mittels RFA ermittelten Elementkonzentrationen des unmodifizierten und oberflächenmodifizierten TiO_2 -Nanopulvers. (Kaptiel 8).....	IX
Tabelle 12.10: Ermittelte relative Standardabweichungen der $\omega(\text{Fe}) = 2 \%$ und $\omega(\text{Fe}) = 5 \%$ mit dem 10 μm - und 15 μm -Rakel applizierten Schichten mit Angabe der Flokkulatanzahl und -größe.....	X
Tabelle 12.11: Darstellung der Messwerte für Al 394.401 nm zur Überprüfung der Normalverteilung und der Ausreißerfreiheit.	X
Tabelle 12.12: Berechnete und tabellierte Prüfgrößen der Normalverteilung und der Ausreißerfreiheit für Al bei 394.401 nm.....	XI
Tabelle 12.13: Messwerte der Emissionslinie Fe 261.187 nm zur Überprüfung der Normalverteilung und Ausreißerfreiheit.....	XI
Tabelle 12.14: Berechnete und tabellierte Prüfgrößen der Normalverteilung und des Ausreißertests für Fe 261.187 nm.....	XII

Tabelle 12.15: Messdaten zur Überprüfung der Normalverteilung, Ausreißer- und Trendfreiheit.....	XII
Tabelle 12.16: Kenndaten zur Überprüfung der Varianzhomogenität des Standardadditionsverfahrens für Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.	XIII
Tabelle 12.17: Kenndaten der linearen und quadratischen Regression für die Emissionslinie für Al 394.401 nm und Fe 261.187 nm.	XIV
Tabelle 12.18: Prüfwerte für die Normalverteilung, Trend- und Ausreißertest für die Aufschlussblindwerte mit und ohne Polymergemisch.....	XIV
Tabelle 12.19: Prüfwerte zum Vergleich der Varianzen zwischen den Aufschlussblindwerten mit und ohne Polymergemisch.....	XIV
Tabelle 12.20: Messunsicherheiten der ermittelten Al-Massenanteile der aufgeschlossenen 1%igen und 2%igen Al-Polymergemische.	XV
Tabelle 12.21: Übersicht über die verwendeten Netz- und Dispergieradditive mit ihren Eigenschaften.	XVII
Tabelle 14.1: Messparameter μ RFA-Punktmessungen Kapitel 4.	XLII
Tabelle 14.2: Messparameter μ RFA-Punktmessungen Kapitel 7.	XLII
Tabelle 14.3: Messparameter μ RFA-Punktmessungen Kapitel 8.	XLII
Tabelle 14.4: Messparameter μ RFA-Elementverteilungsbilder Kapitel 6.....	XLIII
Tabelle 14.5: Messparameter μ RFA-Elementverteilungsbilder Kapitel 7.....	XLIII
Tabelle 14.6: Messparameter μ RFA-Elementverteilungsbilder Kapitel 8 Titanproben.	XLIII
Tabelle 14.7: Messparameter μ RFA-Elementverteilungsbilder Kapitel 8 Eisenproben.	XLIV
Tabelle 14.8: REM-EDX-Parameter Kapitel 4.....	XLVI
Tabelle 14.9: REM-EDX-Parameter Kapitel 7.....	XLVI
Tabelle 14.10.: Messparameter LA-ICP MS. (Kapitel 8).....	XLVI

14 Anhang III

Geräteliste

I. IR/ATR-Spektrometer

Hersteller: *BRUKER Optik GmbH*
Gerätetyp: Tensor 27
Detektor: DLATGS mit KBr-Fenster
Auswertesoftware: OPUS
Quelle: MIR

II. μRöntgenfluoreszenzspektrometer

Hersteller: *EDAX INC.*
Gerätetyp: Eagle μ-Probe II
Röntgenröhre: Typ: ORBM-P, Rhodium Annode
Beschleunigungsspannung: 10-40 kV
Kathodenstrom: 20 -1000 μA
Detektor: Si(Li)Detektor
Auswertesoftware: EagleImage und ImageJ

III. Röntgendiffraktometrie

Hersteller: *FA. STOE*
Gerätetyp: Stadip P-Transmissionsdiffraktometer
Detektor: Position-Sensitive-DeteKtor
Auswertesoftware: WinXPow
Quelle: CuKα1 Strahlung
Standardprobe: Si-Pulver

IV. Thermogravimetrische Analyse

Hersteller: *NETZSCH*
Gerätetyp: STA 409 PC und STA 429 (CD)
Ofenmaterial: SiC
Tiegelmaterial: Al₂O₃

V. Sputter-Coater

Hersteller: *CRESSINGTON*
Gerätetyp: Sputter Coater 108 auto
Probenhöhe: 60mm, Stufenlos einstellbar
Sputtermaterial: Au

VI. Rasterelektronenmikroskop

Hersteller: *JEOL*
Gerätetyp: JSM-6610V
Auflösung im Hochvakuum: 3,0 nm (30kV); 8nm (3kV); 15 nm (1kV)
Vergrößerungsfaktor: 5x – 300000x
Anregungsquelle: LaB₆

VII. Transmissionselektronenmikroskop

Hersteller: *ZEISS*
Gerätetyp: Libra 120
Beschleunigungsspannung: 120kV
Vergrößerung: 25.000fache
Software: ImageSP von Sysprog

VIII. Rotor-Stator-Dispergierer

Hersteller: *IKA GmbH*
Gerätetyp: Ultra-Turax Tube Drive control
Drehzahlbereich: 400 – 6000 rpm, stufenlos
Max. Viskosität: 5000 mPas
Gefäße: DT-20-M Mischgefäß mit Dispergiereinheit, 5- 15 ml

IX. Mikrowellenaufschlussgerät

Hersteller: *MLS GMBH*
Gerätetyp: Turbowave
Leistung: 1200 W
Temperatursteuerung: IR-Thermoelement
Druck: max. 199 bar
Temperatur: max. 300°C

X. Ultraschallprozessor

Hersteller:	<i>HIELSCHER ULTRASONIC GMBH</i>
Gerätetyp:	UP100H
Wirkungsgrad:	> 90 %
Arbeitsfrequenz:	30 kHz
Regelbereich:	1 kHz
Leistungsregelung	20 -100 %, stufenlos
Puls-Tastverhältnis	10 – 100 %, stufenlos
Sonotrode	MS3 (3mm Spitzendurchmesser) max Amplitude 180 µm
Schallleistung	460 W*cm ²

XI. Automatisches Filmaufziehgerät

Hersteller	<i>FA. BYK:</i>
Gerätetyp	Automatisches Filmaufziehgerät S, PA-2105 50-500 mm·s ⁻¹
Ziehgeschwindigkeit	50 mm*s ⁻¹
Genauigkeit:	10 mm* s ⁻¹
Spiralraket, Durchmesser:	10µm, 15 µm, 30µm
Spiralraket, Filmbreite:	max. 200 mm
Testfläche:	max. 250mm * 195 mm
Speicherfunktion:	4 Geschwindigkeiten

XII. Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma

Hersteller:	<i>SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GMBH</i>
Gerätetyp:	Spetro Arcos
Optik:	Rolandkreis, Polychromatoren im Wellenlängenbereich von 130 nm bis 770 nm
Zerstäuber:	Meinhard-Typ
Detektor:	29 lineare CCD-Detektoren
Software:	Smart Analyzer Vision

XIII. La-ICP-MS

Hersteller:	<i>THERMO FISCHER SCIENTIFIC INC.</i>
Gerätetyp:	iCAP Q
Detektor:	SEV
Zerstäuber:	Meinhard-Zerstäuber
Software:	Qtegra

Parameter des Laser:

Hersteller: Elemental Scientific Lasers
Gerätetyp: NWR213
Laser: Nd: YAG
Wellenlänge: 213 nm
Spotgröße: 4 µm – 250 µm
Repetitionsrate: max. 20 Hz

XIV. Mikroskop

Hersteller: *KEYENCE CORPORATION*
Gerätetyp: VHX-600
Ausstattung: Weitbereichs-Zoom-Objektiv VH-Z100R
Vergrößerung: 20-100 fach

XV. Raman-Spektrometer

Hersteller: *BRUKER OPTIK GMBH*
Gerätetyp: Senterra-Serie
Ausstattung: Weitbereichs-Zoom-Objektiv VH-Z100R
Vergrößerung: 100-1000 fach
Laser: 785 nm (100 mW); 633 nm (20 mW); 532 (20 mW)
Software: OPUS

XVI. Labor-XANES

Röntgenröhre: micro focus x-Ray tubes
Anregungsleistung: 30W
Spotsize: 60 mm
Annodenmaterial: Kupfer
Detektor: CCD-Kamera
Sonstiges: HAPG-Kristall

XVII. UV-VIS Spektrometer

Hersteller: *VWR INTERNATIONAL GMBH*
Gerätetyp: UVPC1600
Software: m-wave professional

XVIII. Sonstige verwendete Geräte

- Laborwaage (max. 1200g, D= 0,1g) der Firma Kern
 MiliQ-Analage (aurium Pro) der Firma Satorius
 Ultraschallbad (Elmasonic P, Elmasonic S70) der Firma Elma
 Trockenschrank (FED-53) der Firma Binder
 Präzisionssäge (Isomet 1000) der Firma BUEHLER GmbH
 Schleif- und Poliermaschine (Automet 205) der Firma BUEHLER GmbH
 Thermometer (Typ K-Thermoelement)
 Kapillarviskosimeter (Typ Ila) der Firma Schott AG
 Tischzentrifuge (Typ TMT-2400XC-50) der Firma OSC.tec GmbH&Co KG

MessparameterTabelle 14.1: Messparameter μ RFA-Punktmessungen Kapitel 4.

	Beschleunigungs- spannung in kV	μ -Amp	Spotsize in μ m	Messzeit in lifetime s
<i>Polyesterfolie Punkt 1</i>	40	255 – 275	50	250
<i>TiO₂ Punkt 1</i>	40	105 – 115	50	250
<i>Al₂O₃ -1 Punkt 1</i>	40	305 – 365	50	250
<i>Al₂O₃ -2 Punkt 1</i>	40	300 – 305	50	250
<i>Fe₂O₃-1 Punkt 1</i>	40	90 – 140	50	250
<i>Fe₂O₃-2 Punkt 1</i>	40	70 – 80	50	250
<i>Glanzlack nieder- viskos Punkt 1</i>	40	240 – 325	50	250
<i>Glanzlack hochvis- kos Punkt 1</i>	40	240 – 300	50	250

Tabelle 14.2: Messparameter μ RFA-Punktmessungen Kapitel 7.

	Beschleunigungs- spannung in kV	μ -Amp	Spotsize in μ m	Messzeit in lifetime s
<i>Unmod. TiO₂</i>	40	90 – 100	50	250
<i>T805</i>	40	95 – 105	50	250
<i>I-TiO₂-1</i>	40	95 – 110	50	250
<i>I-TiO₂-2</i>	40	75	50	250
<i>A-TiO₂-1</i>	40	85 – 140	50	250
<i>A-TiO₂-2</i>	40	80 – 150	50	250
<i>Al₂O₃</i>	40	370 – 520	50	250
<i>AluC805</i>	40	245 – 280	50	250
<i>I-Al₂O₃-1</i>	40	315 – 355	50	250
<i>I-Al₂O₃-2</i>	40	290 – 375	50	250
<i>A-Al₂O₃-1</i>	40	325 – 380	50	250
<i>A-Al₂O₃-2</i>	40	310 – 330	50	250
<i>A-Al₂O₃-3</i>	40	305 – 395	50	250

Tabelle 14.3: Messparameter μ RFA-Punktmessungen Kapitel 8.

	Beschleunigungs- spannung in kV	μ -Amp	Spotsize in μ m	Messzeit in lifetime s
<i>Unmod. Fe₂O₃</i>	40	65 – 70	50	250
<i>A-Fe₂O₃</i>	40	60 – 70	50	250

Tabelle 14.4: Messparameter μ RFA-Elementverteilungsbilder Kapitel 6.

	Dwell zeit	Beschleunigungs- spannung in kV	Matrix	Mappingfläche	
				in x-Achse	in y-Achse
DISPERBYK-108	1000	40	128x100	6.0488	4.7257
DISPERBYK-111	1000	40	128x100	6.0361	4.7157
DISPERBYK-145	1000	40	128x100	6.0488	4.7256
DISPERBYK-180	1000	40	128x100	6.0488	4.7256
DISPERBYK-192	1000	40	128x100	6.0616	4.7356
BYKJET-9142	1000	40	128x100	6.0616	4.7356
DISPERBYK-161	1000	40	128x100	6.0361	4.7157
DISPERBYK-167	1000	40	128x100	6.0361	47.157
BKY-9076	1000	40	128x100	6.0616	4.7356
DISPERBYK-2009	1000	40	128x100	6.0316	4.7157
DISPERBYK-2013	1000	40	128x100	6.0361	4.7157
DISPERBYK-2118	1000	40	128x100	6.0616	4.7356
DISPERPLAST-1150	1000	40	128x100	6.0616	4.7356

Tabelle 14.5: Messparameter μ RFA-Elementverteilungsbilder Kapitel 7.

	Dwell zeit	Beschleunigungs- spannung in kV	Matrix	Mappingfläche	
				in x-Achse	in y-Achse
Unmod. TiO ₂	2000	40	128x100	6.0106	4.6958
T805	2000	40	128x100	6.0106	4.6958
I-TiO ₂	2000	40	128x100	6.0488	4.7256
A-TiO ₂	2000	40	128x100	6.0361	4.7157
Unmod. Al ₂ O ₃	4000	40	128x100	6.0616	4.7356
AluC805	4000	40	128x100	6.0234	4.7058
I-Al ₂ O ₃	4000	40	128x100	6.0488	4.7257
A-Al ₂ O ₃	4000	40	128x100	6.0616	4.7356

Tabelle 14.6: Messparameter μ RFA-Elementverteilungsbilder Kapitel 8 Titanproben.

	Dwell zeit	Beschleunigungs- spannung in kV	Matrix	Mappingfläche	
				in x-Achse	in y-Achse
2 Gew% Ti (10 μ m)	1500	40	128x100	6.0488	4.7256
2 Gew% Ti (15 μ m)	1500	40	128x100	6.0616	4.7356
2 Gew% Ti (30 μ m)	1500	40	128x100	6.0361	4.7157
4 Gew% Ti (10 μ m)	500	40	128x100	6.0488	4.7256
4 Gew% Ti (15 μ m)	500	40	128x100	6.0106	4.6958
4 Gew% Ti (30 μ m)	500	40	128x100	6.0361	4.7157
2 Gew% Ti (10 μ m) RV	1000	40	128x100	6.0616	4.7356
2 Gew% Ti (15 μ m) RV	1000	40	128x100	6.0743	4.7455
2 Gew% Ti (30 μ m) RV	1000	40	128x100	6.0361	4.7157
10 Gew% Ti (15 μ m) RV 5 min ruhen 20 härten	500	40	128x100	6.0234	4.7058
10 Gew% Ti (15 μ m) RV 20 min ruhen 20 härten	500	40	128x100	6.0870	4.7555
10 Gew% Ti (15 μ m) RV 15 min US	500	40	128x100	6.0234	4.7058
10 Gew% Ti (15 μ m) RV 20 min US	500	40	128x100	6.0743	4.7455
10 Gew% Ti (15 μ m) RV 30 min US	500	40	128x100	6.0488	4.7256

Anhang III

10 Gew% Ti (15µm) RV 45 min US	500	40	128x100	6.0361	4.7157
10 Gew% Ti (15µm) RV 15min UT	500	40	128x100	6.0488	4.7256
10 Gew% Ti (15µm) RV 30min UT	500	40	128x100	6.0488	4.7256
10 Gew% Ti (15µm) RV 60 min UT	500	40	128x100	6.0488	4.7256
5 Gew% Ti (10µm) RV	500	40	128x100	6.0488	4.7256
5 Gew% Ti (15µm) RV	500	40	128x100	6.0488	4.7256
5 Gew% Ti (30µm) RV	500	40	128x100	6.0616	4.7256
10 Gew% Ti (10µm) RV	500	40	128x100	6.0361	4.7157
10 Gew% Ti (15µm) RV	500	40	128x100	6.0488	4.7256
10 Gew% Ti (15µm) RV Direkt I	200	40	128x100	6.0743	4.7455
10 Gew% Ti (15µm) RV Direkt II	200	40	128x100	6.0616	4.7356
10 Gew% Ti (15µm) RV Direkt III	200	40	128x100	6.0234	4.7057
A-TiO ₂ ω(Ti) = 2 %	500	40	128x100	6.0488	4.7256
A-TiO ₂ ω(Ti) = 5 %	1000	40	128x100	6.0488	4.7257
T805 ω(Ti) = 2 %	500	40	128x100	6.0616	4.7356
T805 ω(Ti) = 5 %	200	40	128x100	6.0488	4.7256

Tabelle 14.7: Messparameter µRFA-Elementverteilungsbilder Kapitel 8 Eisenproben.

	Dwell zeit	Beschleunigungs- spannung in kV	Matrix	Mappingfläche	
				in x-Achse	in y-Achse
2 Gew% Fe (10µm)	500	40	128x100	6.0616	4.7356
2 Gew% Fe (15µm)	500	40	128x100	6.0166	4.7356
2 Gew% Fe (30µm)	500	40	128x100	6.0234	4.7058
4 Gew% Fe (10µm)	500	40	128x100	5.9979	4.6859
4 Gew% Fe (15µm)	500	40	128x100	6.0616	4.7356
4 Gew% Fe (30µm)	500	40	128x100	6.0361	4.7157
2 Gew% Fe (10µm) RV	500	40	128x100	6.0234	4.7057
2 Gew% Fe (15µm) RV	500	40	128x100	6.0488	4.7257
5 Gew% Fe (10µm) RV	500	40	128x100	6.0488	4.7257
5 Gew% Fe (15µm) RV	500	40	128x100	6.0488	4.7256
4 Gew% Fe (30µm) BYK-361N	200	40	128x100	6.0361	4.7157
4 Gew% Fe (15µm) BYK-361N	200	40	128x100	6.0870	4.7555
4 Gew% Fe (30µm) BYK-410	200	40	128x100	6.0234	4.7058
4 Gew% Fe (15µm) BYK-410	200	40	128x100	6.0234	4.7058
4 Gew% Fe (30µm) BYK-UV 3500	200	40	128x100	6.0361	4.7157
4 Gew% Fe (30µm) BYK-350	200	40	128x100	6.0616	4.7356
4 Gew% Fe (30µm) BYK-UV 3570	200	40	128x100	6.0361	4.7157

Anhang III

4 Gew% Fe (15 μ m) BYK-UV 3570	200	40	128x100	6.0743	4.7455
4 Gew% Fe (15 μ m) DISPERBYK-161	100	40	128x100	6.0488	4.7257
4 Gew% Fe (15 μ m) DISPERBYK-163	100	40	128x100	6.0361	4.7157
4 Gew% Fe (15 μ m) DISPERBYK-168	100	40	128x100	6.0361	4.7157
4 Gew% Fe (15 μ m) DISPERBYK-108	100	40	128x100	6.0361	4.7157
4 Gew% Fe (15 μ m) DISPERBYK-111	100	40	128x100	6.0616	4.7356
4 Gew% Fe (15 μ m) DISPERBYK-2155	100	40	128x100	6.0488	4.7256
4 Gew% Fe (15 μ m) DISPERBYK-180	100	40	128x100	6.0234	4.7058
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (1)	100	40	128x100	6.0743	4.7455
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (1)	100	40	128x100	6.0488	4.7256
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (3)	100	40	128x100	6.0488	4.7257
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (4)	100	40	128x100	6.0488	4.7257
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (5)	100	40	128x100	6.0616	4.7356
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (6)	100	40	128x100	6.0488	4.7256
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (7)	100	40	128x100	6.0488	4.7256
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (8)	100	40	128x100	6.0234	4.7057
4 Gew% Fe (15 μ m) Tabelle 8.12 (9)	100	40	128x100	6.0488	4.7257
4 Gew% Fe (15 μ m) BYK-410 1 %	100	40	128x100	6.0488	4.7256
4 Gew% Fe (15 μ m) BYK-410 1 %	100	40	128x100	6.0488	4.7257
4 Gew% Fe (15 μ m) BYK-410 1 %	100	40	128x100	6.0488	4.7257
4 Gew% Fe (15 μ m) BYK-410 1 %	100	40	128x100	6.0616	4.7356
4 Gew% Fe (15 μ m) BYK-410 1 %	100	40	128x100	6.0361	4.7157
A-TiO ₂ ω (Ti) = 5 %	50	50	544 x 451	9.25	7.67
TiO ₂ ω (Ti) = 5.5 %	50	50	544 x 452	9.25	7.68
Kalibration I ω (Ti) = 10 %	200	40	128x100	6.0234	4.7057
Kalibration I ω (Ti) = 7.75%	200	40	128x100	6.0234	4.7058
Kalibration I ω (Ti) = 5.5 %	200	40	128x100	6.0488	4.7257
Kalibration I ω (Ti) = 3.25 %	200	40	128x100	6.0234	4.7058
Kalibration I ω (Ti) = 1 %	1000	40	128x100	6.0106	4.6958

Tabelle 14.8: REM-EDX-Parameter Kapitel 4.

	Beschleunigungsspannung in kV	Vergrößerung	WD in mm	Vakuum
Polyesterfolie Punkt 1 – 3	10	500	10.5	Hochvakuum
TiO ₂ Punkt 1 – 3	10	500	10	Hochvakuum
Al ₂ O ₃ -1 Punkt 1 – 3	20	950	10	Hochvakuum
Al ₂ O ₃ -2 Punkt 1 – 3	20	500	10	Hochvakuum
Fe ₂ O ₃ -1 Punkt 1 – 3	20	1000	10	Hochvakuum
Fe ₂ O ₃ -2 Punkt 1 – 3	20	1000	10	Hochvakuum
Glanzlack nieder- viskos Punkt 1 – 3	10	500	9.6	Hochvakuum
Glanzlack hochvis- kos Punkt 1 – 3	20	500	10	Hochvakuum

Tabelle 14.9: REM-EDX-Parameter Kapitel 7.

	Beschleunigungsspannung in kV	Vergrößerung	WD in mm	Vakuum in Pa
Unmod. TiO ₂ Punkt 1 – 3	20	2000	10	50
T805 Punkt 1 – 3	20	2000	10.4	50
I-TiO ₂ -1 Punkt 1 – 3	20	2000	10	50
I-TiO ₂ -2 Punkt 1 – 3	20	2000	10	50
A-TiO ₂ -1 Punkt 1 – 3	20	2000	10.3	50
A-TiO ₂ -2 Punkt 1 – 3	20	2000	10	50
Al ₂ O ₃ Punkt 1 – 3	10	2000	10.2 – 10.3	50
AluC805 Punkt 1 – 3	10	2000	10.2	50
I-Al ₂ O ₃ -1 Punkt 1 – 3	10	2000	10	50
I-Al ₂ O ₃ -2 Punkt 1 – 3	10	2000	10	50
A-Al ₂ O ₃ -1 Punkt 1 – 3	10	2000	10.2	50
A-Al ₂ O ₃ -2 Punkt 1 – 3	10	2000	10.2	50
A-Al ₂ O ₃ -3 Punkt 1 – 3	10	2000	10.2	50

Tabelle 14.10.: Messparameter LA-ICP MS. (Kapitel 8)

Parameter (ICP-MS)		Parameter (Laser)	
Zerstäuber	Meinhard-Zerstäuber	Trärgas	Helium
Plasmagasflüsse	14 L/min Kühlgas; 0,8 L/min Hilfgas; 0,97 L/min Zerstäubergas	Trärgasfluss	0,15 L/min
Generatorleistung	1550 Watt	Fluenz	ca. 5,8 J/cm ²
Software	Qtegra	Spotgröße	75 x 75 µm (quadratisch)
Sampling Depth	5.00 mm	Energie	20 %
Torch Horizontal	- 0.70 mm	Repetition Rate	20 Hz
Torch Vertical	0.70 mm	Ablationsrate	40 µm/s

Chemikalienliste

<i>Verbrauchsmaterial</i>	<i>Hersteller</i>
Aluminiumfolie	VWR International GmbH
Nitril-Schutzhandschuhe	VWR International GmbH
Light- duty tissue wipers	VWR International GmbH
Pasteurpipetten	VWR International GmbH
Pastetten (3ml, 5ml)	Alpha Laboratories
NMR-Röhrchen ST500	Norell
Rollrandgläser	Assistent
Reagenzgläser	VWR International GmbH
Eppendorfpipettenspitzen	Eppendorf AG
Eppendorfpipetten	Eppendorf AG
Verdrängungspipettenspitzen	Mettler Toledo
Verdrängungspipette	Mettler Toledo
Parafilm	Bemis
Dispergiergefäße (20 und 60 mL)	IKA GmbH
Etiketten	Zweckform
Bechergläser	Schott AG
Messzylinder	Hirschmann
Einwegspatel	smartSpatula
Polierpapier Microflok	Buehler GmbH
Schleifpapier (1200 Grid/ P=2500, 800 Grid/P=1500, 360 Grid/ P=600, 280 Grid/ P=320)	Buehler GmbH
Zentrifugentubes (15ml)	VWR International GmbH
Zentrifugentubes (50 ml)	VWR International GmbH
Keramikkalpel	VWR International GmbH
Keramikpinzette	VWR International GmbH
Aluminium-Probenhalter	Eigenerzeugnis
Siberlack	Plato
Kohlenstoffpads	Plato
Fixierclip	Buehler GmbH
Einbettformen	Buehler GmbH
Spiralrakel (variabler Schichtdicke)	BYK-Chemie GmbH
Polyesterfolien d=100-102um	BYK-Chemie GmbH
Magnetrührfisch	VWR International GmbH
Glasplatte	VWR International GmbH
Kupferband	Plato
PE-LD-Folienbeutel	VWR International GmbH
Keramikschiere	VWR International GmbH
Pyknometer	Carl Roth GmbH
Zweihals- und Dreihals-Glaskolben	Schott AG
Intensivkühler	Schott AG
Einhals-Glaskolben	Schott AG


Anhang III

	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit</i>	<i>CAS-Nr.</i>
<i>Hochviskoser Glanzlack</i>	Schekolin AG	k. A.	49827
<i>Niederviskoser Glanzlack</i>	Schekolin AG	k. A.	4982700002
<i>BYK-UV 3570</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>BYK-1790</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>BYK-361N</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>BYK-410</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>BYK-UV 3500</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>BYK-350</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>BYK-UV 3535</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-111</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-161</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-163</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-168</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-111</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-108</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-2155</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-180</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-2013</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-2009</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-145</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERBYK-167</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>DISPERPLAST-1150</i>	BYK- Chemie GmbH	k. A.	k. A.
<i>Aceton</i>	Carl Roth GmbH	99,9 %	67-64-1
<i>Ethanol</i>	Carl Roth GmbH	99,8 %	64-17-5
<i>3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate</i>	Sigma Aldrich	95 %	24801-88-5
<i>(3-Aminopropyl)-Trimethoxysilan</i>	Sigma Aldrich	97 %	13822-56-5
<i>Argon(gassförmig, 5.0)</i>	Linde	99.999 %	7440-37-1
<i>Kaliumbromid</i>	Sigma Aldrich	99,99%	7758-02-3
<i>Lumogen® F305</i>	BASF SE	k. A.	k. A.
<i>N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxy-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide</i>	TCI	k.A.	k.A.
<i>EpoThin2 Härter</i>	Buehler GmbH	k. A.	30-3442-016
<i>EpoThin2 Harz</i>	Buehler GmbH	k. A.	20-3440-032
<i>Aluminiumoxid Nanopulver</i>	Sigma Aldrich	99.5 %	1344-28-1
<i>Aeroxide® Al₂O₃ AluC805</i>	Evonik Industries AG	≥ 95 %	713508-70-4
<i>Titandioxid Nanopulver</i>	Sigma Aldrich	99.5 %	1317-80-2
<i>Aeroxide® TiO₂ T805</i>	Evonik Industries AG	≥ 97 %	100209-12-9
<i>Aeroxide® P25 TiO₂ 21 nm</i>	Evonik Industries AG	99.5	13463-67-7
<i>Eisen(III)-oxid Nanopulver</i>	Sigma Aldrich	95%	1309-37-1
<i>Eisen(III)-oxid < μm</i>	Sigma Aldrich	95%	1317-61-9
<i>Salpetersäure p.A.</i>	Carl Roth GmbH	65%	7697-37-2
<i>MetaDi 9um</i>	Buehler GmbH	k. A.	40-6252
<i>MetaDi 3um</i>	Buehler GmbH	k. A.	40-6246
<i>MetaDi 1um</i>	Buehler GmbH	k. A.	40-6243

Anhang III

<i>MetaDi Fluid</i>	Buehler GmbH	k. A.	k. A.
<i>Wasserstoffperoxid</i>	Carl Roth GmbH	30%	7722-84-1
<i>Stickstoff(flüssig)</i>	Linde AG	100 %	7727-37-9
<i>Stickstoff (gasförmig)</i>	Linde AG (200bar)	99.999%	7727-37-9
<i>Flusssäure</i>	Riedel de Haën	50 %	7664-39-3
<i>ICP-OES Elementstandard Al</i> <i>(1000 mg · L⁻¹)</i>	Certipur	99,9	
<i>ICP-OES Elementstandard Fe</i> <i>(10000 mg · L⁻¹)</i>	Carl Roth GmbH	99,9	
<i>ICP-OES Elementstandard Ti</i> <i>(1000 mg · L⁻¹)</i>	Certipur	99,9	

Arbeitsanweisung Gehaltbestimmung ICP-OES

	Leibniz Universität Hannover	Arbeitsanweisung Quantitative Bestimmung von Fe und Al in polymeren Systemen	Sabrina Stein V 01 Stand: 01.03.2017

1. Zweck

In dieser Arbeitsanweisung wird die Methode zur quantitative Bestimmung von Aluminium und Eisen in polymeren Systeme, welche zur Herstellung von Referenzmaterialien benötigt werden, mittels ICP-OES (Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) beschrieben.

2. Geltungsbereich

Diese Methode findet Anwendung innerhalb der Leibniz Universität Hannover in Arbeitskreis Analytik.

3. Begriffe und Abkürzungen

Begriff / Abkürzung	Beschreibung
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
CCD-Detektor	Charge Coupled Device

4. Zuständigkeiten


Verantwortlich für die Betreuung und Aktualisierung dieser Arbeitsanweisung ist Julia Victoria Schubert.

Das in dieser Arbeitsanweisung verwendete Messgeräte ICP-OES wird bis auf weiteres von Fabian Zimmermann betreut.

5. Verwendeten Geräte

- Präzisionswaage
- Ultraschallgerät
- MilliQ-Anlage
- ICP-OES
- Mikroliterpipetten
- Turbo-Wave

Arbeitsanweisung Quantitative Bestimmung von Fe und Al in polymeren Systemen

	Leibniz Universität Hannover	Arbeitsanweisung Quantitative Bestimmung von Fe und Al in polymeren Systemen	Sabrina Stein V 01 Stand: 01.03.2017

5.1. Geräte- Einstellung

5.1.1. ICP-OES

Hersteller:	Spectro Analytical Instruments GmbH
Gerätetyp:	Spectro Arcos
Optik:	Zirkularoptik in Paschen-Runge- Aufstellung, Polychromator Wellenlängenbereich 130-770 nm
Zerstäuber:	Meinhard-Typ
Detektor:	29 lineare CCD-Detektoren
Software:	Smart Analyzer Vision
Plasmaleistung:	1400 W
Kühlgasfluss:	12 L * min ⁻¹
Hilfsgasfluss:	1 L * min ⁻¹
Zerstäubergasfluss:	0,79 L * min ⁻¹

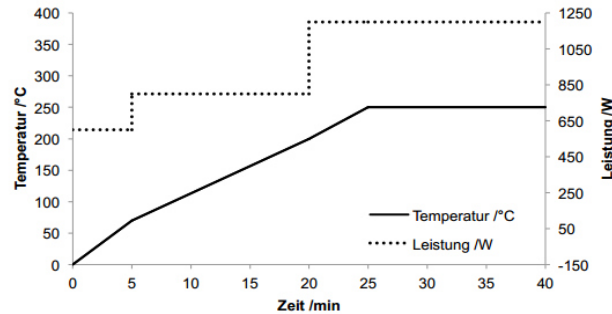
Verwendete Wellenlängen:

Element	Linie nm
Al	394,40
Al	396,15
Fe	261,19
Fe	275,57
Cu	224,70
Cu	324,75

5.1.2. Mikrowellenaufschlussgerät

Hersteller:	MLS GmbH
Gerätetyp:	Turbowave
Leistung:	1200 W
Temperatursteuerung:	IR-Thermoelement
Druck:	max. 199 bar
Temperatur:	max. 300°C
Programme:	Lacke

Verwendete Temperaturprogramm:



6. Beschreibung

Von den hergestellten, zu analysierenden polymeren Proben werden 100 mg in ein Teflon-Aufschlussgefäß gebracht und mit 6 ml 65%iger subboiled Salpetersäure und 1 ml 35%iger Wasserstoffperoxid versetzt. Die so vorbereiteten Aufschlussgefäße werden nach dem vorliegenden Temperatur-Druckprogramm aufgeschlossen.

Die aufgeschlossenen Proben werden in zuvor gereinigte Gefäße überführt und auf 50 ml verdünnt. Für die nachfolgende Messung am ICP-OES ist die Probe auf einen Salpetersäuregehalt von 2,5% einzustellen. Dabei wird angenommen, dass für den Aufschluss zugegebene Säure während des Aufschlusses verbraucht wurde.

Zur Bestimmung der Analytkonzentration ist eine externe Kalibration im Bereich von 3 - 13 µg*g⁻¹ aus einem zertifizierten Standard in 2.5%iger Salpetersäure anzufertigen. Auch hier ist die Matrix von 2.5%iger Salpetersäure für die Herstellung der Kalibrationsstandards beizubehalten. Außerdem sind 100 ml eines Driftstandards aus dem zertifizierten Referenzstandard herzustellen. Die Konzentration des Driftstandards hat im mittleren Kalibrationsbereich zu liegen.

Anschließend sind die Kalibrationslösungen und die Probenlösungen mit der ICP-OES als Dreifachbestimmung zu messen. Nach jeder 5 Messung ist der Driftstandard zu messen und die daraus resultierenden Mittelwerte der Dreifachmessung in einer Kontrollkarte einzutragen. Bei Bedarf sind die Proben so zu Verdünnen, dass die Konzentration im mittleren Bereich der Kalibrationsgeraden liegt.

6.1. Vorbereitenden Tätigkeiten

Alle für diese Bestimmung verwendeten Viales sind vor Gebrauch erst nach der folgenden Reinigungsprozedur zu wendenden:

1. Vial mit 2.5%iger HNO₃ spülen
2. Vial mit 2.5%iger HNO₃ füllen und für 25min im Ultraschallbad reinigen
3. Vial entleeren und wiederum mit 2.5%iger HNO₃ spülen
4. Vial mit 2.5%iger HNO₃ füllen und für 25min im Ultraschallbad reinigen
5. Vial entleeren und wiederum mit 2.5%iger HNO₃ spülen
6. Vial mit 2.5%iger HNO₃ füllen und für 25min im Ultraschallbad reinigen
7. Vial entleeren und MilliQ-Wasser spülen
8. Vial mit MilliQ-Wasser füllen und für 25min im Ultraschallbad reinigen
9. Vial entleeren und trocknen

Auch sämtliche verwendeten Pipettenspitzen müssen durch dreimaligen vierwöchiges lagern in 2.5%iger HNO₃ und anschließenden einwöchigen lagern in MilliQ-Wasser gereinigt werden.

7. Auswertung

Die Auswertung der Proben hat über die DIN 38 402 Teil 51 zu erfolgen.

8. Mit geltende Dokumente

Für diese Arbeitsanweisung ist die Kenntnis der DIN 38 402 Teil 51 erforderlich.

9. Änderungshinweise

In diesem Kapitel wird die Historie der Inhaltlichen Änderungen dieser Anweisung dokumentiert. Dabei wird als Grund eine kurze Beschreibung der Änderung angegeben.

Version	Datum	Grund	Bearbeiter / Bereich
V01	01.03.2017	Neuanlage	Sabrina Stein/ Analytik

15 Publikationen und Konferenzbeiträge

Konferenzbeiträge Poster

Schubert, J. V., Thürnau, N., Dreyer, A. Rasch-Genger, U., Beck, T. Vogt, C.

Vergleichende Analyse von Schichtdicken polymerer Referenzmaterialien für die Festkörperelementanalytik; 19. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik – AOFA 2016, 5. – 7. September, Soest (Deutschland), 2016

Schubert, J. V., Stein, S., Kühn-Stoffers, P., Vogt, C.

Validierung einer ICP-OES-Methode zur Quantifizierung von Eisen und Aluminium in hausinternen polymeren Referenzmaterialien; ESAS & CANAS 2018 & Anwendertreffen Plasmaspektrometrie; 20. – 23. März, Berlin (Deutschland), 2018

Schubert, J. V., Heckener, R., Vogt, C.

Surface modification of metal oxide nanoparticles as filler in polymeric reference materials for spatially resolved solid state element analysis; ESAS & CANAS 2018 & Anwendertreffen Plasmaspektrometrie; 20. – 23. März, Berlin (Deutschland), 2018

Bode, J., Schubert, J., Stein, S., Vogt, C.

Preparation and Characterization of polymer based multi element reference materials; European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry; 03. – 08. Februar; Pau (Frankreich) 2019

16 Lebenslauf

Master of Science Julia Victoria Schubert

Persönliche Daten

Geburtsdatum 08.09.1989
Geburtsort Duisburg
Nationalität Deutsch

Schulbildung

08/1995 – 06/2009
Johannes-Grundschule Kirchhellen
Vestisches Gymnasium Kirchhellen
Privates Gymnasium Schloss Buldern
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

09/2009 – 01/2013
Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
Studium des B. Sc. Naturwissenschaftliche Forensik
Bachelorarbeitsthema: Bestimmung von Halogenen in Kohle mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

10/2013 – 10/2015
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Studium des M. Sc. Analytik
Masterarbeitsthema: Beiträge zur Optimierung der Homogenität polymerer Referenzmaterialien für die Festkörperelementanalytik

seit 02/2016
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Institut für anorganische Chemie – Arbeitskreis Analytik
Promotion zum Dr. rer. nat.
Promotionsthema: Beiträge zur Optimierung polymerer Referenzmaterialien

Berufserfahrung

10/2005 – 12/2015
Fr. Dr. med. Schubert, Bottrop-Kirchhellen,
Praxisaushilfe, Mitarbeiterin der EDV

02/2012 – 03/2012
E.ON New Build and Technology, E.ON Zentrallabor
Gelsenkirchen, Praktikum

Lebenslauf

04/2012 – 08/2012	E.ON New Build and Technology, E.ON Zentrallabor Gelsenkirchen, Werksstudentenschaft zur Erstellung der Bachelorarbeit
04/2013 – 08/2013	E.ON New Build and Technology, E.ON Zentrallabor Gelsenkirchen, Werksstudentenschaft
07/2014 – 11/2014	Leibniz Universität Hannover, Institut für anorganische Chemie, Studentische Hilfskraft
seit 01/2016	Prinaquam GmbH Bottrop-Kirchhellen, EDV-Aushilfe
01/2017 – 06/2019	Leibniz Universität Hannover, Institut für anorganische Chemie, wissenschaftliche Mitarbeiterin